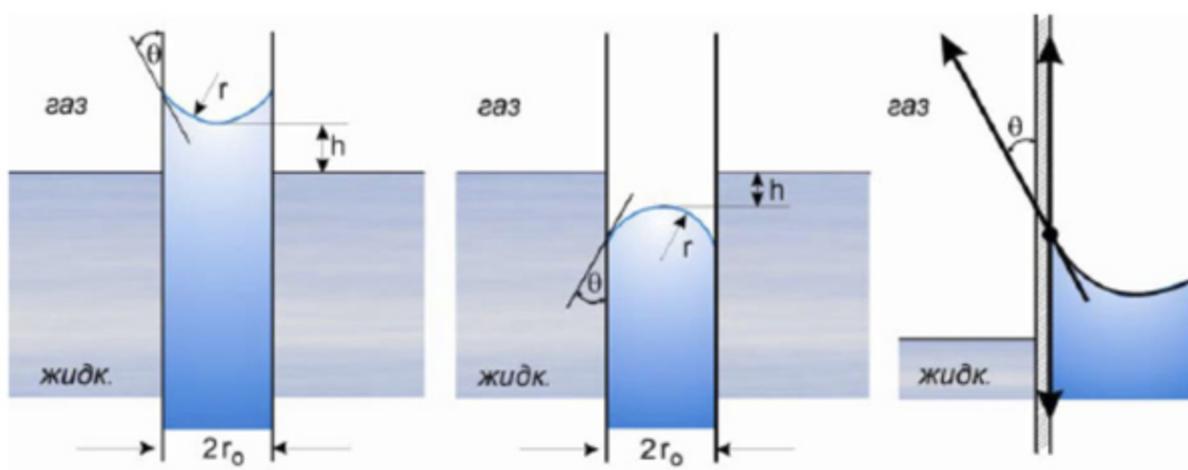


В.Н. Пармон

ЛЕКЦИИ

по термодинамике функционирующего катализатора

ЧАСТЬ 1



Министерство образования и науки Российской Федерации

Национальный исследовательский университет
«Новосибирский государственный университет»
Факультет естественных наук

Кафедра физической химии
Кафедра катализа и адсорбции

В.Н. Пармон

ЛЕКЦИИ
по термодинамике
функционирующего
катализатора

ЧАСТЬ 1

Новосибирск

2019

УДК 66.097 + 544.3 + 544.47

ББК Г544 + Г531я7

Пармон В.Н.

Лекции по термодинамике функционирующего катализатора.

Спецкурс для студентов и магистрантов кафедры катализа и адсорбции.

Часть 1. Издательский отдел Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
2019. – 157 с.

Часть 1. Особенности термодинамики поверхности и дисперсных систем в приложении к гетерогенному катализу. Температура активного компонента функционирующего катализатора.

Основной задачей настоящего курса является развитие у студентов способности к последовательному критическому и полуколичественному анализу ситуаций, часто встречающихся при проведении научных исследований в области катализа.

Настоящее учебное пособие по термодинамике функционирующего катализатора предназначено для студентов и магистрантов кафедры катализа и адсорбции НГУ.

УДК 66.097 + 544.3 + 544.47

ББК Г544 + Г531я7

© Пармон В.Н., 2019

ЧАСТЬ 1

Оглавление -----	3
Предисловие -----	6
Принятые сокращения -----	8
Используемые в тексте значения некоторых физических постоянных и соотношения величин -----	9
Глава 1. Особенность функционирующих катализаторов как объектов термодинамики -----	11
Литература к главе 1 -----	20
Глава 2. Особенности термодинамики поверхности и высоко- дисперсных систем в приложении к гетерогенному катализу --	21
2.1. Определения, используемые при обсуждении дисперсных систем -----	22
2.2. Избыточная поверхностная энергия и коэффициент поверхностного натяжения -----	29
2.2.1. Явление адсорбции -----	35
2.2.2. Химический потенциал адсорбированного вещества -----	38
2.2.3. Изменение коэффициента поверхностного натяжения поверхности при хемосорбции из газовой фазы -----	40
2.3. Химический потенциал диспергированного вещества -----	44
2.4. Явления, связанные с поверхностной энергией -----	48
2.5. Влияние диспергирования вещества на фазовые равновесия -----	53
2.5.1. Давление насыщенного пара над диспергированным веществом -----	54
2.5.2. Зависимость температуры плавления от дисперсности твердой фазы -----	59
2.5.3. Зависимость давления плавления от дисперсности твердой фазы -----	64

2.5.4. Зависимость температуры фазового перехода между кристаллическими модификациями вещества от дисперсности фазы -----	65
2.6. Равновесная форма свободных и нанесенных на подложку микрочастиц -----	71
2.6.1. Равновесная форма микрочастиц, моделируемых массивной фазой -----	74
2.6.2. Изменение формы микрочастиц под влиянием адсорбции-----	78
2.6.3. Размеры и форма малых металлических частиц, которые нельзя моделировать непрерывной фазой -----	80
2.7. Многокомпонентные дисперсные системы. Процессы сегрегации на поверхности -----	83
2.7.1. Поверхностная сегрегация в идеальной двухкомпонентной системе-----	88
2.7.2. Химическая индуцированная сегрегация. Изменение избыточной поверхностной энергии при адсорбции-----	94
2.7.3. Неоднородная сегрегация компонентов в микрокристаллах -----	94
2.7.4. Поверхность реальных сплавов металлов -----	95
2.7.5. Адсорбция и катализ на сплавах -----	97
2.7.6. Структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные реакции-----	99
2.7.7. Сегрегация катионов различных элементов в оксидах-----	102
2.8. Самопроизвольное диспергирование вещества катализаторов-----	103
2.8.1. Диспергация за счет изменения мольного объема фаз-----	103
2.8.2. Термодинамическая устойчивость дисперсных систем-----	103
2.8.3. Явление термоактивации катализаторов -----	108
2.8.4. Равновесное спонтанное наноструктурирование твердых растворов с малым содержанием растворенного компонента-----	112
2.9. Термодинамическая устойчивость поверхности в условиях хемосорбции. Реконструкция и микрофасетирование поверхности под воздействием хемосорбции -----	120
2.9.1. Мономолекулярная адсорбция-----	123
2.9.2. Диссоциативная адсорбция -----	125
2.9.3. Реконструкция поверхности оксидов при адсорбции воды -----	126
2.9.4. Ожидаемый размер микрофасеток, образующихся в результате реконструкции за счет прочной хемосорбции-----	126

2.9.5. Возможные последствия спонтанного микрофасетирования для катализа-----	127
2.10. Литература к главе 2 -----	129
Глава 3. Температура активного компонента функционирующего катализатора-----	131
3.1. Неоднородность температуры внутри гранулы функционирующего катализатора -----	132
3.2. Экспериментальные методы прямого измерения температуры активного компонента катализатора в ходе каталитического процесса-----	142
3.2.1. Рентгеноструктурные методы прямого определения температуры активного компонента в ходе каталитического процесса -----	142
3.2.2. Измерение температуры активного компонента методом пиролиза (излучательной ИК-спектроскопии) -----	144
3.2.3. Ошибки в измерении кажущейся энергии активации $E_{a\Sigma}$ при неправильном измерении температуры активного компонента -----	146
3.3. Явления, которые могут быть связаны с перегревами активного компонента гетерогенного катализатора -----	147
3.3.1. Гистерезис температур зажигания и погасания катализатора -----	147
3.3.2. «Каталитическая коррозия» металлических катализаторов в высокотемпературных сильно экзотермических процессах -----	148
3.4. Заключение -----	154
3.5. Литература к главе 3 -----	155

Предисловие

Настоящее учебное пособие появилось в результате чтения спецкурса по термодинамике функционирующего катализатора для студентов и магистрантов кафедры кинетики и адсорбции НГУ в 1999-2016 гг. Ранее курсы по термодинамике непосредственно самих катализаторов не читались студентам вообще. Поэтому содержание данного пособия находится пока в состоянии стабилизации и отражает структуру читаемого спецкурса на весну 2017 года.

Предполагается, что слушающие спецкурс студенты владеют основными понятиями химической термодинамики и термодинамики неравновесных процессов в объеме общецикловых курсов, читаемых на Факультете естественных наук НГУ. Поэтому используемый во многих местах спецкурса совместный кинетико-термодинамический анализ обсуждаемых явлений широко использует аппарат теории термодинамики неравновесных процессов и «термодинамическую форму» записи кинетических уравнений, преподаваемых студентам-химикам ФЕН НГУ в общем курсе «Термодинамика неравновесных процессов».

Значительную часть излагаемого материала можно найти в учебниках

В.Н. Пармон. «Термодинамика неравновесных процессов для химиков с приложением к химической кинетике, катализу, материаловедению и биологии» Долгопрудный.: Интеллект, 2015, 472 с.,

Parmon V.N. Application of Non-equilibrium Thermodynamics to Material Science. Глава монографии Thermodynamics of Non-Equilibrium Processes for Chemists with a Particular Application to Catalysis. – Elsevier., 2010. – С.279-297.

а также в учебниках

Н.М. Бажин, В.А. Иванченко, В.Н. Пармон. «Термодинамика для химиков» (часть 3), Химия: Москва, 2000 (второе издание – Москва: КолосС, 2004)

и

В.Н. Пармон. «Лекции по термодинамике неравновесных процессов для химиков». Новосибирск: Изд-во НГУ, 2005 (доступно как веб-ресурс на сайте ФЕН НГУ; здесь же размещена в последняя версия программы курса «Термодинамика неравновесных процессов»).

Для усвоения курса очень полезны также русскоязычные учебники

О.В. Крылов. «Гетерогенный катализ», Новосибирск: Изд. НГУ, 2003 (второе издание – Москва: Академкнига, 2004),

И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт «Современный катализ и химическая кинетика», Долгопрудный: Интеллект, 2010, 504 с.

Б.В. Романовский. «Основы катализа» М.: БИНОМ, 2014, 172 с.

равно как и другие учебники, обсуждающие явление катализа.

Основной задачей настоящего курса является развитие у студентов способности к последовательному критическому и по возможности хотя бы полуколичественному анализу ситуаций, часто встречающихся при проведении научных исследований в области катализа. В связи с этим в пособии рассматриваются в основном предельно упрощенные математические модели обсуждаемых явлений, тем не менее позволяющие анализировать суть обсуждаемых явлений и производить хотя бы грубые полуколичественные оценки. Настоящее учебное пособие является, по сути, расширенным конспектом лекций, читаемых студентам, и ни в коем случае не является научной монографией по обсуждаемой проблеме. Поэтому в пособии могут отсутствовать ссылки как на многие имеющиеся учебники, так и на последние и/или наиболее полные работы по обсуждаемым проблемам.

В связи с неожиданно большим объемом материала данного пособия для публикации пособия в виде брошюры было решено разбить пособие на две части, особенно учитывая, что значительная часть материала второй части содержится в недавно вышедшем вышеупомянутом учебнике по термодинамике неравновесных процессов для химиков (Изд-во Интеллект, 2015).

Принятые сокращения

A	термодинамический потенциал Гельмгольца	s	локальная плотность энтропии
A	площадь поверхности	T	абсолютная температура
A, B, C и т. д.	вещества	U	внутренняя энергия
$[A]$	концентрация вещества A	V	объем
\tilde{A}	термодинамический напор вещества A	\tilde{v}	скорость реакции
A_r	сродство химической реакции	\tilde{V}	мольный объем
a	площадь молекулы или атома в проекции на поверхность	X	термодинамическая сила
\mathbf{a}	площадь поверхности, занимаемая 1 молем вещества	x	мольная доля
a_i	термодинамический параметр	W	тепловая мощность
c	мольная концентрация	α	индекс вещества A_α
G	термодинамический потенциал Гиббса	γ	коэффициент активности
H	энтальпия	ε_{ij}	«усеченная» константа скорости реакции ij
h	постоянная Планка	Λ_{ij}	коэффициент взаимности Хориути–Борескова–Онзагера
i, j	индексы реакционных групп	λ_α	коэффициент перехода от концентрации вещества A_α к его термодинамическому напору
J_i	поток термодинамического параметра a_i		
k_{ij}	традиционная константа скорости реакции $i \rightarrow j$	μ	химический потенциал
k_B	постоянная Больцмана	ξ	химическая переменная
L_{ij}	коэффициент взаимности Онзагера	Π	термодинамический потенциал
\tilde{n}_i	термодинамический напор реакционной группы i	σ	скорость производства энтропии
P	скорость диссипации энергии	σ_κ	излучательная константа Стефана-Больцмана
p	давление	Σ	индекс «брутто-превращения»

Q	количество теплоты	Φ	функция Ляпунова
R	универсальная газовая постоянная	θ	степень заполнения центров адсорбции или активных центров катализатора
S	энтропия	χ	корреляционный коэффициент Бренстеда–Поляни

Используемые в тексте значения некоторых физических постоянных и соотношения величин

Значения физических постоянных, используемых в курсе

Наименование	Обозначение	Значение	Размерность
Скорость света в вакууме	c	299792458	м/с
Постоянная Планка	h	6,626076	10^{-34} Дж · с
Элементарный заряд	e	1,602	10^{-19} Кул
Масса электрона	m_e	9,109	10^{-31} кг
Масса протона	m_p	1,672	10^{-27} кг
Число Авогадро	N_A	6,022137	10^{23} моль ⁻¹
Универсальная газовая постоянная	R	8,314	Дж · моль ⁻¹ К ⁻¹
Постоянная Больцмана	k_B	1,380658	10^{-23} Дж · К ⁻¹
Постоянная Стефана-Больцмана	$\sigma_{\text{и}}$	$5,67 \cdot 10^{-8}$	Дж · с ⁻¹ · м ⁻² · К ⁻⁴
Число Фарадея	F	96485,309	Кул · моль ⁻¹
Электронвольт	эВ	1,602176	10^{-19} Дж

Соотношения между некоторыми используемыми величинами

$$1 \text{ нм} = 10 \text{ \AA} = 10^{-3} \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ мм} = 10^{-7} \text{ см} = 10^{-9} \text{ м}$$

$$1 \text{ эВ} \Leftrightarrow 23,08 \text{ ккал/моль} \Leftrightarrow 94,48 \text{ кДж/моль}$$

$$1 \text{ ккал/моль} = 4,18 \text{ кДж/моль} = 4,18 \cdot 10^7 \text{ Эрг/моль}$$

$$1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1,01325 \text{ бар} .$$

ГЛАВА 1

ОСОБЕННОСТЬ ФУНКЦИОНИРУЮЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КАК ОБЪЕКТОВ ТЕРМОДИНАМИКИ

Явление химического катализа – ускорения или инициации химических превращений в требуемом направлении нерасходуемым при этом веществом-катализатором – имеет важнейшее значение в самых разных аспектах жизни человека, начиная от химических процессов в живых организмах и неживой природе и кончая большинством процессов в химической промышленности.

К середине XX века было однозначно доказано, что катализ является чисто химическим явлением, контролируемым спецификой и многообразием промежуточных химических взаимодействий между веществом реагентов и веществом катализатора. Поэтому по определению катализатором называют **вещество, способное ускорить или иницировать химическое превращение путем вступления в промежуточные химические взаимодействия с участниками этого превращения и регенерировать свой исходный состав после осуществления полного цикла этих промежуточных взаимодействий.**

Таким образом, катализируемая реакция всегда с необходимостью является сложным брутто-процессом, а основная особенность катализа как физико-химического явления заключается в циклических процессах образования и превращения интермедиатов катализируемой брутто-реакции. При этом **цикл** превращений каталитических интермедиатов оказывается **сопряженным** по отношению к катализируемой брутто-реакции, а вещество активного компонента катализатора находится в неравновесном состоянии.

Особенно крупные успехи в понимании явления химического катализа и элементарных каталитических процессов были достигнуты

в последние десятилетия в связи с интенсивным использованием прямых физических методов исследования в режиме *in situ* и *operando*, т. е. непосредственно в режиме функционирования катализаторов. Эти исследования позволили непосредственно наблюдать состояние катализатора в процессе функционирования, нередко существенно отличающееся от его исходного состояния или состояния после каталитических превращений, и обеспечить понимание детального механизма каталитического действия во многих как модельных, так и практически важных гомогенных и гетерогенных системах. Однако большинство исследований в этих направлениях ограничивалось в основном идентификацией наиболее вероятных интермедиатов каталитических процессов и соответствующих кинетических схем превращения этих интермедиатов как для гетерогенных, так и гомогенных каталитических реакций. Существенно, что использование чисто кинетических методов описания каталитических процессов по своей специфике не вскрывает **движущих сил каталитических превращений** и представляет в основном чисто механистическое описание процесса в рамках заданной кинетической схемы превращений. Поэтому, несмотря на достигнутые в рамках «чисто» кинетического подхода значительные продвижения в физико-химическом моделировании отдельных каталитических систем, полученные результаты, как правило, достаточно трудно обобщаются и их сложно перенести на системы других типов реакций или катализаторов, т. е. область их применимости обычно ограничена конкретными исследованными объектами. Как ни парадоксально, но до самого последнего времени использование мощнейшего аналитического аппарата современной химической термодинамики в катализе обычно осуществляли по отношению только к катализи-

руемому процессу, но не к состоянию **непосредственно самого катализатора**.

В результате в науке о катализе вне серьезного анализа остались, например, многие **физико-химические факторы, контролирующие формирование состава и размера частиц гетерогенного катализатора** на стадии его приготовления, хотя нередко в процессе синтеза катализатора используют гидротермальные процессы, хорошо изученные методами равновесной термодинамики геохимических процессов. Еще менее изучены **термодинамические факторы, контролирующие состояние поверхности функционирующего катализатора**, особенно ее химический состав и даже возможную «реконструкцию» под воздействием реакционной среды, то есть основных физико-химических явлений, определяющих наиболее существенные свойства катализатора в ходе катализируемой им реакции.

Таким образом, как и в середине XX века – периоде бурного развития общих представлений о физико-химической природе катализа – до настоящего времени не исчезла необходимость рассмотрения принципов каталитического действия на основе представлений о катализе как о специфичном, но, вместе с тем, достаточно общем физико-химическом явлении.

Создание адекватного физико-химического языка для описания явления гетерогенного катализа было предметом пристального внимания выдающегося советского специалиста в области катализа академика Г.К. Борескова, который считал, что фундаментом подобного описания должна являться термодинамика. Результатом анализа термодинамических основ каталитических процессов явилось хорошо известное и широко подтвержденное экспериментами правило Борескова о примерном постоянстве удельной каталитиче-

ской активности: **«Твердые катализаторы под воздействием реакционной смеси меняют химический состав, структуру поверхности и каталитические свойства. Каждому составу реакционной смеси и температуре отвечает определенное состояние катализатора, не зависящее от его исходного состояния».** В основе данного правила лежат рассмотрение каталитической системы как термодинамического объекта и естественно вытекающее из такого рассмотрения предположение о связи состава и, следовательно, свойств поверхности катализатора с внешними условиями, определяемыми реакционной средой. Справедливость правила Борескова для огромного количества каталитических систем свидетельствует о том, что структурные и химические изменения поверхности катализатора под действием реакционной среды действительно являются неотъемлемой частью гетерогенного катализа.

Кроме правила Борескова, хорошо известны и некоторые другие термодинамические утверждения общего характера, которые часто используют при рассмотрении каталитических процессов. Во-первых, это хорошо известный из элементарных курсов катализа и считающийся тривиальным **постулат о том, что катализатор не может изменить термодинамическое равновесие** между реагентами и продуктами катализируемой реакции. Другой термодинамический принцип выражается **«соотношениями Хориути–Борескова»**, определяющими скорость обратимой каталитической реакции как разность скоростей в прямом и обратном направлении.

Кроме того, в науке о катализе часто используют различные **корреляционные соотношения между скоростями реакций и энергией образования промежуточных соединений** (или иными энергетическими параметрами) при взаимодействии катализатора с ис-

ходными реагентами и продуктами превращений. Многие из таких соотношений известны как соотношения Бренстеда–Поляни.

Предметом настоящего курса является, прежде всего, попытка предсказания состояния, направления эволюции и свойств активного компонента и активных центров катализатора в ходе его функционирования, а также влияния термодинамических параметров исходных реагентов, продуктов, самого катализатора и каталитических интермедиатов на скорость и селективность каталитических превращений.

Все каталитические реакции – обязательно сложные брутто-превращения, которые включают по несколько элементарных стадий с участием промежуточных соединений – реакционных комплексов (**каталитических интермедиатов**). Движущая сила всех превращений интермедиатов – сродство катализируемой брутто-реакции, поэтому эти превращения являются **сопряженными**. Таким образом, основное в курсе, рассматривающем термодинамику функционирующего катализатора, – это термодинамика каталитических интермедиатов и их превращений, **сопряженных** с основной катализируемой реакцией.

Принципиальной особенностью функционирующего катализатора является то, что состояния каталитических интермедиатов в ходе превращений и, как следствие, самого катализатора являются **неравновесными**. Поэтому обычно это не позволяет использовать для описания состояния функционирующего катализатора приемы традиционной равновесной термодинамики.

В качестве иллюстрации на Рис. 1.1 изображены циклическая схема простейшей каталитической реакции



протекающей «слева направо» и описываемой схемой Михаэлиса–Ментен



и соответствующая этой схеме энергетическая диаграмма превращений, выраженная через текущие значения химических потенциалов исходного реагента, конечного продукта, **каталитического интермедиата** K_1 и **свободного состояния активного центра** K .

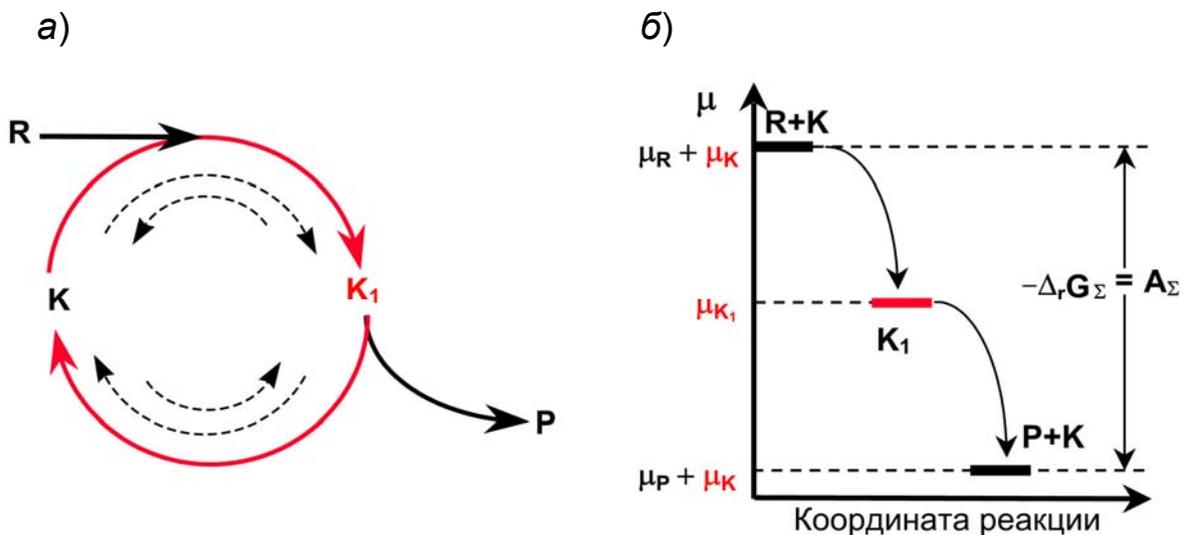


Рис. 1.1. Циклическая схема каталитических превращений по Михаэлису–Ментен (а) и соответствующая энергетическая диаграмма в координатах текущих значений химических потенциалов (б)

Из диаграммы с очевидностью следует, что для протекания реакции слева направо текущее значение химического потенциала интермедиата, μ_{K_1} , обязано находиться между значениями химических потенциалов исходной и конечной групп реагентов:

$$(\mu_R + \mu_K) > \mu_{K_1} > (\mu_P + \mu_K). \quad (1.3)$$

Следовательно, текущее значение химического потенциала каталитического интермедиата K_1 обязательно определяется химическими

потенциалами реагентов, а промежуточные химические превращения реагентов с катализатором сопряжены с протеканием основной катализируемой реакции. Движущей силой всех описываемых превращений слева-направо является положительное сродство катализируемой брутто-реакции:

$$A_{r\Sigma} \equiv -\Delta_r G_{\Sigma} = \mu_R - \mu_P > 0.$$

Таким образом, в ходе любого каталитического превращения активный компонент катализатора с необходимостью находится в **термодинамически неравновесном состоянии** (стационарном или любом ином), которое определяется термодинамическими силами, действующими в неравновесной системе, т. е. текущими значениями сродств всех задействованных элементарных химических превращений.

Кроме указанной **динамической** неравновесности активного компонента катализатора, связанной с его функционированием, возможна также **статическая («биографическая»)** неравновесность катализатора, обусловленная предысторией приготовления или активации катализатора. Такова, например, неравновесность, обусловленная быстрым охлаждением («закалкой») вещества твердого катализатора в ходе его приготовления или его облучением жестким ионизирующим излучением, неравновесность координационно ненасыщенных соединений, получаемых вытравливанием (например, путем растворения) части матрицы с предварительно включенным в эту матрицу предшественниками (прекурсорами) активных центров, и т.п. Многие виды биографической неравновесности могут сохраняться даже в условиях длительного функционирования катализатора в реальной реакционной среде.

С точки зрения термодинамики неравновесных процессов концентрацию и химический потенциал реакционных комплексов – каталитических интермедиатов удобно рассматривать в качестве **внутренних параметров**, а для исходных реагентов и продуктов брутто-реакции – **внешних**. При этом в ситуации, когда за время осуществления каталитической реакции число оборотов активных центров катализатора, TON, велико, протекание каталитического процесса или, по крайней мере, части его стадий обычно можно считать стационарным по отношению к каталитическим интермедиатам, а катализируемую брутто реакцию – стехиометрической.

Очевидно, что определяющей для реализации свойств катализатора является **эволюция**, то есть самопроизвольные превращения реакционных комплексов – интермедиатов каталитических реакций. Разнообразие и кинетическая или даже термодинамическая специфика каталитических реакций заключается в основном именно в разнообразии типов реакционных комплексов.

Для полноценного комплексного анализа функционирования катализатора всегда необходимо иметь в виду, что в реальных каталитических брутто-процессах все элементарные превращения являются **принципиально обратимыми**. Поэтому нельзя считать, что превращения на фиксированном активном центре идут только в предполагаемом формализованной кинетической схемой направлении: система является динамически очень подвижной и реализация определяемой значением $A_{r\Sigma}$ направленности протекания общей брутто-реакции – это есть **статистическое усреднение** множества элементарных превращений, которые протекают во всех, прямых и обратных направлениях. Кроме того, сами каталитические интермедиаты также могут быть достаточно подвижными и за время

проведения процесса неоднократно мигрировать с одного активного центра на другой.

Понимание особенностей термодинамики катализатора в режиме его функционирования позволяет выявить многие факторы, контролирующие функциональные свойства катализатора. Как следствие, это позволяет сделать вывод о том, какими именно параметрами надо управлять для совершенствования катализаторов с целью активного управления скоростью и направлением, т.е. динамикой целевых химических превращений.

Отметим, что в случае некаталитических превращений при заданном составе реакционной среды динамикой превращений можно управлять только путем изменения температуры, давлением и составом реакционной среды, что далеко не всегда приводит к желаемому результату. Использование катализаторов позволяет многократно увеличить число параметров, управляющих динамикой целевых превращений. Выявление параметров, управляющих функциональными свойствами катализатора (так называемых **«дескрипторов»** процесса, от англ. descriptor), представляет исключительную значимость для практического катализа. В частности, выявление таких дескрипторов позволяет создавать базы данных, необходимые для нового направления науки о катализе – «комбинаторного катализа», совмещающего ускоренные испытания функциональных свойств катализаторов с элементами робототехники [1].

В настоящем курсе сделан акцент на гетерогенный катализ и гетерогенные катализаторы. Перенесение основных выводов на гомогенный и ферментативный катализ не представляет затруднений.

Как и в классической химической термодинамике, в данном курсе мы, как правило, не будем обсуждать конкретные особенности рассматриваемых систем на молекулярном уровне, пытаясь находить

достаточно общие закономерности обсуждаемых явлений путем рассмотрения всех объектов рассматриваемых систем как объектов непрерывных фаз.

Определения многих термодинамически и кинетических понятий, обсуждаемых в традиционных курсах химической термодинамики и химической кинетики, в настоящем курсе, как правило, не приводятся.

Литература к Главе 1

1. В.Н. Пармон. Термодинамика неравновесных процессов для химиков. Долгопрудный: Интеллект, 2015, 472 с.
2. M. Boudart, Topics in Catalysis, **14** (2001), 181 p.

ГЛАВА 2

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ПОВЕРХНОСТИ И ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ В ПРИЛОЖЕНИИ К ГЕТЕРОГЕННОМУ КАТАЛИЗУ

Гетерогенные каталитические процессы протекают на границе раздела фаз «реакционная среда – катализатор», т. е. поверхности катализатора. В случае отсутствия диффузионных затруднений скорость каталитического процесса обычно пропорциональна общему числу активных реакционных центров катализатора, расположенных на его поверхности и, как следствие, общей площади A поверхности катализатора. Для ускорения каталитического процесса стараются увеличить число активных центров в единице объема реакционной системы, и поэтому большинство практически значимых гетерогенных каталитических систем имеет развитую поверхность, т.е. относится к типу **дисперсных**.

Термодинамика вещества на поверхности и термодинамика дисперсных систем имеет свои особенности. Вследствие этого протекание многих гетерогенных каталитических процессов также имеет специфику, обусловленную особенностью физико-химических свойств дисперсных систем.

2.1. Определения, используемые при обсуждении дисперсных систем

Дисперсной системой называют двух- или многофазную систему, в которой по крайней мере одна из фаз представлена малыми (фазовыми) частицами.

Типичными примерами дисперсных систем являются, например, следующие:

золи – твердые частицы в большом количестве жидкости; при этом золи с частицами малого размера ($<1000 \text{ нм} = 1 \text{ мкм}$) называют **коллоидами**, а большего – **суспензиями**;

пасты – твердые частицы в малом количестве жидкости (жидкость только обволакивает твердые частицы);

аэрозоли – частицы конденсированной фазы в газе;

гели – системы с включением газовой фазы в твердую фазу;

аэрогели – гели с большой (иногда более 90 %) объемной долей газовой фазы;

ксерогели – высушенные структуры с открытыми порами, которые прошли через стадию образования **геля** в ходе приготовления;

пены – системы с большим количеством газа в жидкой фазе;

эмульсии – частицы жидкости в несмешивающейся с ней жидкости иной природы.

В катализе (как при проведении каталитических процессов, так и при синтезе катализаторов) имеют дело с практически всеми типами дисперсных систем.

Принципиальной особенностью дисперсных систем является наличие развитой межфазной границы (поверхности). Термодинамические характеристики вещества, находящегося на этой границе и внутри малых частиц диспергированной фазы, могут существенно

отличаться от соответствующих характеристик вещества внутри массивной фазы.

Нетрудно оценить характерный размер диспергированной фазы, при котором можно ожидать заметного проявления эффектов поверхности.

Прежде всего оценим размер молекулы или атома вещества, находящегося в конденсированной фазе однокомпонентной системы. Это нетрудно сделать, зная молекулярную (атомную) массу вещества, M , и его удельный вес, ρ .

Очевидно, что мольный объем, \tilde{V} , вещества при этом равен

$$\tilde{V} = M/\rho,$$

где для кристаллических тел значение ρ зависит от кристаллической модификации вещества.

Например, для типичных в катализе металлов

$$\text{Pt} \quad M = 195 \quad \rho = 21,1 - 21,5 \text{ г/см}^3 \quad \tilde{V} = 9,1 \text{ см}^3/\text{моль} = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$\text{Pd} \quad M = 106,4 \quad \rho = 12,02 \text{ г/см}^3 \quad \tilde{V} = 8,85 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$\text{Au} \quad M = 197 \quad \rho = 19,3 \text{ г/см}^3 \quad \tilde{V} = 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$\text{Ni} \quad M = 58,7 \quad \rho = 8,91 \text{ г/см}^3 \quad \tilde{V} = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

Для типичных в катализе оксидов

TiO_2

$$M = 79,9 \quad \rho = 3,6 - 3,95 \text{ г/см}^3 \text{ (анатаз)} \quad \tilde{V} = (22,2 \div 20,2) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$\rho = 4,2 - 4,3 \text{ г/см}^3 \text{ (рутил)} \quad \tilde{V} = (19,0 \div 18,6) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

Al_2O_3

$$M = 102 \quad \rho = 3,96 \text{ г/см}^3 \text{ (корунд)} \quad \tilde{V} = 25,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

Обратим внимание, что для большинства металлов значение \tilde{V} составляет

$$\tilde{V} \sim 10^{-5} \text{ м}^{-3}/\text{моль} = 10 \text{ см}^3/\text{моль},$$

а для оксидов – примерно в 2 раза больше.

Таким образом, типичный объем одного атома металла в конденсированной фазе составляет

$$v_a = \tilde{V}/N_A \sim 10^{-5}/6,022 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3} \approx 0,17 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3 = 0,017 \text{ нм}^3,$$

где здесь и далее $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – число Авогадро.

При этом, линейный размер молекулы (атома) в конденсированной фазе близок к величине

$$a \sim \sqrt[3]{v_a} \sim 0,26 \text{ нм} = 2,6 \text{ \AA},$$

а площадь, занимаемая одной молекулой (атомом) на поверхности

$$a_A \sim a^2 \sim 0,0676 \text{ нм}^2 \approx 7 \text{ \AA}^2.$$

Если форма фазовых частиц близка к сферической с характерным радиусом r , а размер молекул фазообразующего вещества равен a , то объем v_s , занимаемый частицами, находящимися непосредственно в приповерхностном слое, составляет

$$v_s \approx 4\pi r^2 a.$$

Поскольку при этом объем v_s всей частицы равен

$$v_\Sigma = \frac{4}{3}\pi r^3,$$

то доля вещества, находящегося непосредственно на поверхности, составляет

$$\frac{n_s}{n_\Sigma} = \frac{v_s}{v_\Sigma} \approx 3 \frac{a}{r},$$

где n_s и n_Σ – число молей вещества в обсуждаемом состоянии.

Очевидно, что в случае типичных значений

$$a \sim 2,6 \text{ \AA} = 0,26 \text{ нм} = 0,26 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

при размере дисперсных частиц $r \sim 100 \text{ \AA} = 10 \text{ нм} = 0,01 \text{ мкм}$ на поверхности будет находиться около 8 % от всего вещества диспергированной фазы. Поскольку типичный размер частиц активного компонента катализаторов находится именно в обсуждаемом диапазоне, можно полагать, что для гетерогенных катализаторов поверхностные явления становятся существенными.

Отношение количества диспергированного вещества на поверхности к общему количеству этого вещества в системе называют дисперсностью D . Дисперсность обычно выражают в процентах:

$$D \equiv \frac{n_s}{n_\Sigma} \cdot 100\%.$$

В приведенном выше примере дисперсность равна 8 %.

При обсуждении процессов на поверхности часто используют понятие **поверхностной концентрации** Γ – числа атомов, молекул, центров и т.д. на единицу площади поверхности. Поскольку типичный размер площадки, занимаемой одним атомом или молекулой на поверхности, составляет $a_A \sim 7 \text{ \AA}^2 = 0,07 \text{ нм}^2 = 7 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, типичная концентрация атомов на поверхности составляет $\Gamma_A = 1/a_A \sim 10^{19} \text{ атомов/м}^2 = 10^{15} \text{ атомов/см}^2$. При этом типичное значение поверхности, занимаемой одним молем вещества (молярная поверхность), равно

$$a \approx N_A \cdot 0,07 \text{ нм}^2/\text{моль} \approx 4 \cdot 10^{22} \text{ нм}^2 = 4 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{моль}.$$

Оценим общую поверхность сферических дисперсных частиц радиуса $r = 10 \text{ нм}$ (диаметр 20 нм), достаточно плотно упакованных в кубике объемом 1 см^3 . Число N_r таких частиц в кубике можно оценить как

$$N_r \approx \left(\frac{10^{-2} \text{ м}}{2 \cdot 10^{-8} \text{ м}} \right)^3 = 1,25 \cdot 10^{17} \frac{\text{частиц}}{\text{см}^3},$$

а их полную поверхность A – как

$$A = 4\pi r^2 \cdot N_r \approx 12 \cdot (10^{-8})^2 \cdot 1,25 \cdot 10^{17} \frac{\text{м}^2}{\text{см}^3} \sim 150 \frac{\text{м}^2}{\text{см}^3}.$$

Объекты с размером менее десятка – сотни нм принято называть **наноструктурами**. Существенно, что при указанных размерах **наночастицы** могут включать в свой состав до тысячи и более атомов. Так, число атомов в частице радиуса $r = 10$ нм, $N_a \sim v_{\Sigma} / v_a = \frac{4\pi}{3} r^3 / v_a \sim 4 \cdot 10^3 \text{ нм}^3 / (0,017) \text{ нм}^3 \sim 2,4 \cdot 10^5$. Объекты с таким числом атомов, как правило, уже достаточно хорошо можно описывать методами классической термодинамики. При существенно меньшем числе атомов в частице ($N_a \leq 100$) объекты называют **кластерами*** (атомов, молекул и т. п.), и для описания их свойств следует привлекать квантово-химические методы.

Оценим минимальный размер частиц, для описания физико-химических свойств которых можно использовать классическую термодинамику непрерывной фазы. Применение классической термодинамики, использующей, в том числе, принципиально важное понятие химического потенциала вещества, становится возможным при наличии максвелл-больцмановского распределения в заселенности энергетических уровней системы. Для этого расстояние между энергетическими уровнями наночастицы не должно превышать величины $k_B T$, где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}/(\text{ат} \cdot \text{К})$ – постоянная Больцмана.

* Кластер (англ. cluster) – система из нескольких однородных элементов (например, атомов), которая может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определенными свойствами (Википедия)

Из квантовой механики известно, что наличие взаимодействия между одинаковыми квантовыми системами приводит к расщеплению всех энергетических уровней исходной невзаимодействующей системы как минимум на два в (рис. 2.1) с сохранением, тем не менее, «центра тяжести» всей системы расщепляемых уровней.

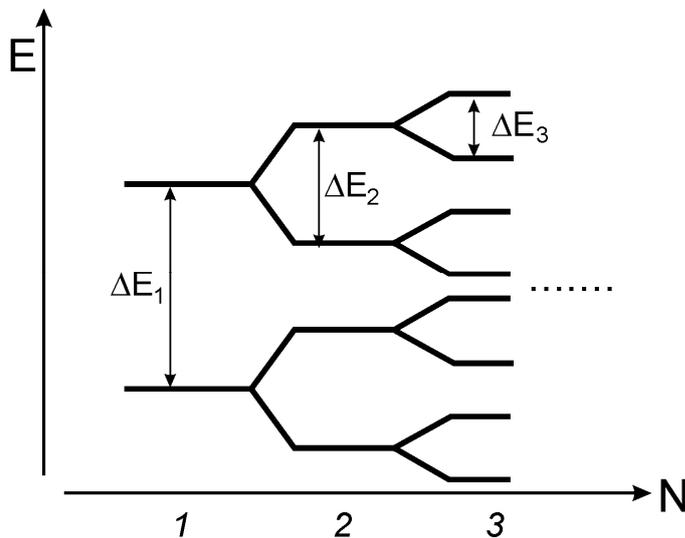


Рис. 2.1. Типичная схема расщепления энергетических уровней у кластеров с N взаимодействующими атомами

Поэтому, если характерное расстояние между энергетическими уровнями исходного атома равно ΔE_1 , а N_a – число атомов в частице, то расстояние между ближайшими энергетическими уровнями во взаимодействующей системе оказывается меньшим и его грубо можно оценить как $\Delta E_N \leq \Delta E_1 / N_a$. Для возможности использования классической термодинамики необходимо выполнение условия

$$\Delta E_N \approx \frac{\Delta E_1}{N} < k_B T.$$

Указанное неравенство выполняется при

$$N_a > \frac{\Delta E_1}{k_B T}.$$

Очевидно, что при типичных значениях

$$\Delta E \sim 1 \div 2 \text{ эВ} = (1,6 \div 3,2) \cdot 10^{-19} \text{ Дж},$$

что в пересчете на моль атомов составляет

$23 \div 46 \text{ ккал/моль} \approx 96 \div 192 \text{ кДж/моль}$,
и $T = 300 \text{ К}$ ($RT = 2,6 \text{ кДж/моль}$) необходимое число атомов N_a оценивается в $40 \div 80$. Таким образом, можно утверждать, что даже системе, состоящую всего лишь из 100 взаимодействующих атомов, уже вполне корректно можно рассматривать с помощью аппарата термодинамики непрерывного вещества. При этом интересно, что обычно важными оказываются не форма и линейный размер системы, а именно число входящих в нее взаимодействующих атомов.

В случае частицы сферической формы числу $N_a \sim 100$ отвечает радиус частицы

$$r \approx \sqrt[3]{\frac{N_a \cdot 3v_a}{4\pi}} \approx \sqrt[3]{(100 \cdot 0,017/4)} \text{ нм} \approx \sqrt[3]{0,43} \text{ нм} \approx 0,75 \text{ нм},$$

т.е. при $r > 0,75 \text{ нм}$ (диаметр 1,5 нм) свойства системы вполне корректно описываются термодинамикой сплошных сред.

Далее мы будем считать, что имеем дело именно с такими частицами, позволяющими использовать термодинамику непрерывного вещества. Для более мелких по числу атомов кластеров рассмотрение необходимо вести с помощью аппарата квантовой химии. Существенно, что у кластеров небольшого размера могут проявляться и очень специфические, так называемые **квантово-размерные** эффекты, обсуждение которых выходит за предел данного курса.

Для упрощения многих анализов поверхностный слой атомов катализатора и слой адсорбированных на нем молекул нередко можно рассматривать как отдельные «двумерные» фазы.

2.2. Избыточная поверхностная энергия и коэффициент поверхностного натяжения

Количественно термодинамические особенности систем с развитой границей раздела фаз учитывают с помощью величины σ , носящей название **избыточной поверхностной энергии**. Иногда эту величину называют также **коэффициентом поверхностного натяжения**. Величина σ описывает изменение потенциала Гиббса системы вследствие наличия в ней межфазной границы с общей площадью A :

$$G = G_v + \sigma A, \quad (2.1)$$

где G_v – потенциал Гиббса системы без учета межфазной границы,

а $\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T, \text{форма}}$ [1]. Величина σ характеризует работу W , которую

надо совершить над системой, чтобы увеличить поверхность раздела на величину ΔA :

$$W = \sigma \Delta A.$$

Размерность величины σ

$$[\sigma] = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}}.$$

Последнее выражение для размерности отражает тот факт, что, например, для систем типа жидкость/газ величину поверхностного натяжения можно измерять на «весах Ленгмюра» как силу, действующую на жесткий тонкий элемент единичной длины, находящийся непосредственно на границе раздела двух фаз. Количественные значения σ могут изменяться в очень больших пределах.

Экспериментальные значения коэффициентов поверхностного натяжения некоторых твердых и жидких веществ, измеренные в

равновесии конденсированного вещества со своим паром, приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1

Молярная поверхность a , плотность ρ , молярный объем \tilde{V} , поверхностное натяжение σ и другие параметры некоторых твердых тел и жидкостей в равновесии со своим паром при указанной температуре T

Вещество или грань кристалла	молек. (атомная) масса	a , 10^4 м ² /моль	ρ , г/см ³	\tilde{V} , 10^{-5} м ³ /моль	σ , Дж/м ²	σ_a , Дж/моль	T , °С	$\Delta_{\text{субл}}H$, кДж/моль	Источник
<i>Металлы</i>									
Re (тв)	186,2		20,8		4,46				8
Os (тв)	190,2		22,6		4,21				8
W (тв)	183,8	4,53	19,3		2,90		1727		1,6
Pt (тв)	195,0	4,25	21,1-21,5	0,91	2,34		1311	470	1,6
Pd (тв)	106,4	4,26	12,0-12,2	0,885					2,6
Fe (тв)	55,9		7,87	0,71	2,15		1400		1
Fe (ж)					1,88		1535		1
Nb (тв)	92,9	4,95	8,57		2,10		2250		1
Ni (тв)	58,7	3,54	8,91	0,66	1,85		1250	424 377	1 2
Cu (тв)	63,55	3,68	8,96	0,71	1,67 1,50		1047	315	1 2 8
Cu (ж)					1,30 1,12		1535 1140	302	1 2
Au (тв)	197,0		19,3	1,02	1,41 1,12		1027 1200		1 2
Au (ж)					1,35		1023		1
Co (тв)	58,9		8,86		1,37				8
Si (тв)	28,1		2,33		1,24				8
Ag (тв)	107,9	4,74	10,5	1,03	1,14 1,14		907 870÷945	251,5	1,6 2
Ag (ж)					0,88		1100		1
Pb (тв)	207,2		11,3		≤0,50		<300		7
Pb (ж)					0,445		>600		7

Вещество или грань кристалла	молек. (атом- ная) масса	a , 10^4 $m^2/моль$	ρ , $г/см^3$	\tilde{V} , 10^{-5} $m^3/моль$	σ , $Дж/м^2$	σ_a , $Дж/$ $моль$	T , °C	$\Delta_{субл}H$, $кДж/$ $моль$	Ис- точ- ник
Hg (ж)	200,6		13,53		0,49		16.5		1
<i>Соли</i>									
LiF (тв)	25,9		2,64		0,34		-195		1
CaF ₂ (тв)	78,1		3,18		0,45		-195		1
CaF ₂ (111)					0,45– 0,51				3
BaF ₂ (тв)	175,3		4,89		0,28– 0,35 0,28		-195		3 1
SrF ₂ (тв)					0,26– 0,47				3
NaCl (тв)	58,44		2,16		0,23		25		1
NaCl (001)					0,19– 0,30				3
NaBr (тв)	102,9		3,20		0,18– 0,19				3
KCl (тв)	74,55		1,99		0,11– 0,25 0,11		25		3 1
KI (тв)	166,0		3,12		0,14				3
<i>Оксиды</i>									
α -Al ₂ O ₃ (корунд)	102		3,96	2,58					2
α -Al ₂ O ₃ (0112)					2,57				3
α -Al ₂ O ₃ (0001)					2,97				3
θ -Al ₂ O ₃ (110)					1,6–2,4				4
θ -Al ₂ O ₃ (111)					1,0–1,1				4
θ -Al ₂ O ₃ (100)					0,70– 0,74				4
TiO ₂ рутил (среднее)	79,9		4,2÷4,3	19,0÷18,6	1,91 1,90÷1, 86		25		5 2
TiO ₂ (011) рутил					1,85		-273		5
TiO ₂ (110) рутил					1,78		-273		5
TiO ₂ (100) рутил					2,08		-273		5

Вещество или грань кристалла	молек. (атомная) масса	$a, 10^4$ м ² /моль	$\rho, \text{г/см}^3$	$\tilde{V}, 10^{-5}$ м ³ /моль	$\sigma, \text{Дж/м}^2$	$\sigma_a, \text{Дж/моль}$	T, °C	$\Delta_{\text{субл}}H, \text{кДж/моль}$	Источник
TiO ₂ (221) рутил					2,02		-273		5
TiO ₂ анатаз (среднее)			3,6÷3,95	22,2÷20,2	1,32 2,22÷2,02		25		5 2
TiO ₂ (011) анатаз					1,40		-273		5
TiO ₂ (001) анатаз					1,28		-273		5
MgO (тв)	40,3		3,6		1,20		25		1
MgO (111)					1,04÷1,16				3
NiO (тв)	74,7		6,72		1,15				3
UO ₂ (111)	270,0		11,0		1,05÷1,40				3
ThO ₂ (тв)	264,0		10,0		1,02				3
CeO ₂ (тв)	172,1		7,65		1,05				3
вода (тв)	18,0				0,12		0		1
вода (ж)			1,0		0,073		20		1
<i>Простые неметаллические вещества</i>									
Br ₂ (ж)	159,8		3,1		0,0415		20		1
N ₂ (ж)	28,0		1,15 г/л		$9,71 \times 10^{-3}$		-195		1
He (ж)	4,0		1,164 г/л		$3,08 \times 10^{-4}$		-270,5		1
<i>Органические соединения</i>									
бензол (ж)	78,1		0,88 г/см ³		0,0289		20		1
уксусная кислота (ж)	60,0		1,04 г/см ³		0,0278		20		1
нитробензол (ж)	123,1		1,20 г/см ³		0,0252		20		1
CCl ₄ (ж)	153,8				0,0270		20		1
этанол (ж)	46,1		0,79 г/см ³		0,0228		20		1
н-октан (ж)	114,2		0,70 г/см ³		0,0218		20		1
бензальдегид (ж)	106,1		1,04 г/см ³		0,0155		20		1

- [1] G. Somorjai, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, N.Y.: Wiley, 1999.
- [2] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник, Л: Химия, 1991.
- [3] A.M. Stonehat, P.W. Tasker, in: Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials, ed. J. Newotny, L.S.Dufour, Elsevier: Amsterdam, 1988, p. 1.
- [4] Z. Lodziana, Nan-Yu Topsoe, J.K. Norskov, Nature Materials, **3** (2004) 289–293.
- [5] H. Zhang, J.F. Banfield, J. Mater. Chem., **8** (1998) 2073-2076.
- [6] S.H. Overbury, P.A. Bertrand, G.Somorjai, The Surface Composition of Binary Systems. Chem. Rev., **75** (1975) 547-560.
- [7] В.П. Бокарев, Е.С. Егоров, П.А. Тодуа, Кристаллография, **58** (2013) 155-157.
- [8] В.П. Бокарев, Кристаллография, **45** (2000) 564-567.

Молекулярные массы и значения плотностей взяты из А.И. Волков, И.М. Жарский. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.

Величина σ зависит от температуры и при увеличении температуры уменьшается, что было установлено еще Д.И. Менделеевым. Поэтому значение σ принято указывать для конкретного значения температуры. Тем не менее, при рассмотрении явлений в четко означенном и ограниченном диапазоне температур в первом приближении можно считать, что значение σ зависит от температуры не очень сильно. Это означает, что вклад поверхности в энергию Гиббса многофазной системы в основном является **энтальпийным**.

Грубые оценки величины поверхностного натяжения можно сделать для металлов, полагая, что работа по созданию поверхности имеет тот же порядок величины, что и теплота сублимации, поскольку процесс сублимации связан с исчезновением поверхности. При этом при сублимации моля поверхностного вещества

$$\sigma \cdot a \approx \Delta_{\text{субл}} N,$$

где $\Delta_{\text{субл}} N$ – молярная теплота сублимации, σ – избыточная энергия для площади поверхности a , занимаемой одним молекул поверхностных атомов металла (молярная поверхность вещества, – см. Таблицу 2.1).

Для многих металлов теплота сублимации близка к $300\div 400$ кДж / моль $\approx (3\div 4) \cdot 10^5 / 6,022 \cdot 10^{23}$ Дж / атом $\approx (5\div 7) \cdot 10^{-19}$ Дж / атом. Поэтому для типичной концентрации атомов на поверхности 10^{19} атомов/м² оценка ожидаемой величины поверхностного натяжения по приведенному соотношению дает величину $(5\div 7) \cdot 10^{-19} \cdot 10^{19}$ Дж / м² = $(5\div 7)$ Дж / м².

Действительно, для твердых металлов хорошо известна эмпирическая корреляция между σ и мольным значением $\Delta_{\text{субл}}\text{Н}$:

$$\sigma \cdot a \approx 0,16 \cdot \Delta_{\text{субл}}\text{Н}.$$

Для жидких металлов сходной является корреляция с энтальпией испарения:

$$\sigma \cdot a \approx 0,15 \cdot \Delta_{\text{испар}}\text{Н}.$$

Появление коэффициента меньше единицы перед $\Delta_{\text{субл}}\text{Н}$ и $\Delta_{\text{испар}}\text{Н}$ обусловлено тем, что создание новой поверхности на веществе не требует разрыва всех связей между атомами металла, как это происходит при сублимации. Кроме того, возможна также «релаксация» положения атомов в свежесозданной поверхности. Действительно, вследствие меньшей симметрии окружения поверхностных атомов по сравнению с атомами внутри кристалла, при образовании свежей поверхности ее атомы переходят в новые положения равновесия с максимизацией энергии своей связи с оставшимися соседями. Такая релаксация также существенно снижает поверхностное натяжение по сравнению с ожидаемым из простого сопоставления с $\Delta_{\text{субл}}\text{Н}$ и/или $\Delta_{\text{испар}}\text{Н}$ [2].

К сожалению, для поверхностей оксидов или органических твердых тел простой корреляции типа $\sigma \Leftrightarrow \Delta_{\text{субл}}\text{Н}$ пока не найдено.

2.2.1. Явление адсорбции

Каталитическая реакция на гетерогенных катализаторах начинается с **адсорбции** превращаемого субстрата на поверхность катализатора.

Адсорбцией называют увеличение концентрации вещества, растворенного в подвижной фазе («флуиде», газе или жидкости) на поверхности по сравнению с его концентрацией в объеме подвижной фазы. При этом сорбируемое вещество называют **адсорбатом**, а вещество, на которое сорбируется адсорбат – **адсорбентом**. Как правило, адсорбция происходит на центрах адсорбции, природа которых и, соответственно, физико-химические свойства в случае гетерогенных катализаторов могут быть неоднородными.

Возможна дальнейшая эволюция состояния адсорбированного вещества и его проникновение в более глубокие слои (объем) адсорбента. Объемную сорбцию (поглощение) вещества называют **абсорбцией**.

Очевидно, что адсорбция вещества связана с потерей его подвижности и, как следствие, с отрицательным значением энтропии адсорбции, $\Delta_{\text{адс}} S$.

Поскольку явление адсорбции можно охарактеризовать с помощью изменения функции Гиббса адсорбируемого вещества

$$\Delta_{\text{адс}} G = \Delta_{\text{адс}} H - T \cdot \Delta_{\text{адс}} S,$$

то очевидно, что в заметных количествах адсорбция может протекать лишь в случае отрицательных значений $\Delta_{\text{адс}} G$ и, таким образом, энтальпии адсорбции $\Delta_{\text{адс}} H$:

$$\Delta_{\text{адс}} H < T \cdot \Delta_{\text{адс}} S < 0.$$

Значение $\Delta_{\text{адс}}H$, взятое с обратным знаком, называют **теплотой адсорбции $Q_{\text{адс}}$** .

Различают непрочную (физическую) адсорбцию и прочную (химическую) адсорбцию (хемосорбцию).

Физической адсорбцией называют адсорбцию, обусловленную ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия между адсорбатом и адсорбентами, т.е. теми же силами межмолекулярного взаимодействия, которые вызывают неидеальность поведения флуидов. Типичные значения энергии такого взаимодействия (теплоты адсорбции) составляют $(4 \div 10)$ кДж/моль, что сопоставимо со значением RT .

Хемосорбцией называют специфическую адсорбцию, обусловленную образованием химических связей (ковалентных, ионных, координационных и проч.) адсорбата с адсорбентом. Типичные значения теплот такого взаимодействия превышают 80кДж/моль, а в некоторых случаях, например, при хемосорбции дикислорода на металлах, могут превышать 400кДж/моль.

Существуют и промежуточные типы адсорбции с теплотами адсорбции, лежащими между обозначенных величин и обусловленными образованием водородных связей с поверхностью и т.п.

Значения теплоты адсорбции для некоторых сорбируемых веществ с конкретными адсорбентами приведены в Табл.2.2.

Таблица 2.2

Расчетные значения теплот хемосорбции некоторых веществ
на поверхности адсорбента*

№ п/п	Адсорбент	Адсорбат	$Q_{\text{адс}}$, кДж/моль	Источник
1	Pt(111)	CH	380-640	1
		CH ₂	284-380	
		CH ₃	118-194	
		OH	172-215	
		NH	120-380	
		NH ₂	142-246	
		NH ₃	99	
		N (атом)	180-416	
		C (атом)	425-652	
		O (атом)	236-378	
		H (атом)	265-270	
	H ₂ O	20-32		
2	Ru	C (атом)	500-700	1
3	Ni	CO	176	2
4	MoS₂	C ₄ H ₄ S (тиофен)	58±5	3
5	α-Al₂O₃	H ₂ O	140	4
6	θ-Al₂O₃	H ₂ O	60-200	5

* Приводятся расчетные данные, значения которых зависят от выбора геометрии адсорбции

[1] R.A. van Santen. Modern Heterogeneous Catalysis. An Introduction, Weinheim: Wiley-VCH, 2017, 564 pp.

[2] В.И. Ролдугин. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2011, с. 189.

[3] И. Черкендорф, Х. Наймантсведрайт, Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Интеллект, 2010, 504 с.

[3] A.M. Stonehat, T.W. Tasker, in: Surface and Near Surface Chemistry of Oxide Materials, ed. J. Newstry, Amsterdam: Elsevier, 1988, p. 1.

[4] Z. Lodziana, Nan-Yu Topsoe, J.K. Norskov, A Negative Surface Energy for Alumina. Nature Materials, **3** (2004) 289–293.

2.2.2. Химический потенциал адсорбированного вещества

Значение химического потенциала свободных центров адсорбции μ_K является функцией степени заполнения, θ , поверхности адсорбатом.

Простейшей идеальной моделью адсорбции является монослойная адсорбция на идеальной поверхности, описываемая как химическая реакция адсорбата В со свободными и однородными (идентичными) центрами адсорбции К и невзаимодействующими адсорбированными формами адсорбата K_1 (модель Ленгмюра):



При этом адсорбированный газ и свободную форму активных центров адсорбента в пределе монослойной адсорбции можно рассматривать как идеальный двумерный раствор с соответствующей мольной долей адсорбированного вещества

$$\theta_{K_1} \equiv x_{K_1} = \Gamma_{K_1} / (\Gamma_{K_1} + \Gamma_K) = \Gamma_{K_1} / \Gamma_{K_0},$$

и мольной долей оставшихся свободных центров адсорбции:

$$\theta_K \equiv x_K = \Gamma_K / (\Gamma_{K_1} + \Gamma_K) = \Gamma_K / \Gamma_{K_0}.$$

При этом выполняются условия баланса концентраций всех форм центров адсорбции: $\theta_{K_1} + \theta_K = 1$ или, что то же, $\Gamma_{K_1} + \Gamma_K = \Gamma_{K_0}$ – полная концентрация активных центров адсорбции.

Рассматривая равновесие химической реакции (2.2) как динамическое равновесие в ходе прямого и обратного кинетических процессов, мы получим

$$k_1 p_B \cdot \Gamma_K = k_{-1} \Gamma_{K_1}, \quad (2.3)$$

где k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакций процесса (2.2).

Таким образом, при этом в равновесии

$$\frac{\Gamma_{K_1}}{p_B \cdot \Gamma_K} \equiv \frac{\theta_{K_1}}{p_B \cdot \theta_K} = \frac{k_1}{k_{-1}} \equiv K_p, \quad (2.4)$$

где θ_{K_1} – суммарная равновесная степень заполнения поверхности адсорбатом В, θ_K – равновесная доля оставшихся свободными центров адсорбции, а K_p – константа равновесия адсорбции, равная

$$K_p \equiv k_1/k_{-1} = \exp(-\Delta_{\text{адс}} G^\circ / RT) \equiv \exp\{(\mu_B^\circ + \mu_K^\circ - \mu_{K_1}^\circ) / RT\}. \quad (2.5)$$

Здесь μ_K° и $\mu_{K_1}^\circ$ – стандартные химические потенциалы свободных активных центров адсорбции и адсорбированных форм адсорбата на один моль центров, соответственно, для чистой поверхности при $\theta_K = 1$ и центров, полностью занятых адсорбатом, $\theta_{K_1} = 1$, Γ_K и Γ_{K_0} – текущая и полная поверхностные концентрации свободных центров адсорбции.

Из (2.4) и (2.5) сразу получаем

$$RT \ln(\theta_{K_1} / \theta_K) = RT \ln p_B - \mu_{K_1}^\circ + \mu_B^\circ + \mu_K^\circ$$

или, сгруппировав компоненты этого выражения,

$$\mu_B^\circ + RT \ln p_B + \mu_K^\circ + RT \ln(1 - \theta_{K_1}) = \mu_{K_1}^\circ + RT \ln \theta_{K_1}.$$

Отсюда можно сделать вывод, что

$$\mu_{K_1}(\theta_{K_1}) = \mu_{K_1}^\circ + RT \ln \theta_{K_1}, \quad (2.6)$$

$$\mu_K(\theta_K) = \mu_K^\circ + RT \ln(1 - \theta_{K_1}) = \mu_K^\circ + RT \ln \theta_K. \quad (2.7)$$

Таким образом, химические потенциалы форм К и K_1 , действительно, описываются выражением химических потенциалов идеальных двумерных газов.

Из (2.4) легко получить значения равновесных степеней заполнения поверхности:

$$\theta_{K_1} = \frac{k_1 p_B}{k_1 p_B + k_{-1}} = \frac{p_B}{p_B + k_{-1}/k_1} = \frac{p_B}{p_B + K_p^{-1}}$$

и

$$\theta_K = 1 - \theta_{K_1} = K_p^{-1} / (p_B + K_p)^{-1} = (p_B + K_p) / K_p. \quad (2.8)$$

2.2.3. Изменение коэффициента поверхностного натяжения поверхности при хемосорбции из газовой фазы

Очевидно, что самопроизвольная адсорбция инородных атомов или молекул на поверхность раздела фаз с необходимостью сопровождается уменьшением потенциала Гиббса многофазной системы и, следовательно, изменением (уменьшением) значения σ .

Оценку изменения коэффициента поверхностного натяжения при адсорбции молекул из газовой фазы несложно сделать, исходя из основного термодинамического определения коэффициента поверхностного натяжения σ по соотношению (2.1).

Найдем изменение полной энергии Гиббса после завершения процесса адсорбции вещества В из газовой фазы в изобарическом режиме, полагая, что до адсорбции значение σ было равно σ_0 . При этом, как и ранее (см. (2.2)), будем рассматривать процесс адсорбции как химическую реакцию



где К – центр адсорбции в свободном состоянии, а K_1 – адсорбированный компонент В: $K_1 \equiv V_{\text{адс}}$.

Опишем процесс адсорбции с помощью химической переменной ξ , т. е. глубины «превращения» адсорбируемого газа, выраженной в молях. Если при этом до начала процесса адсорбции в газовой фазе находилось n молей адсорбирующегося компонента, то после ад-

сорбции там останется $(n - \xi)$ молей адсорбата, а ξ молей окажутся сорбированными.

В соответствии с основными соотношениями термодинамики потенциал Гиббса системы, состоящей из i компонентов ($i = 1, 2, \dots, k$), может быть записан как

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i,$$

где n_i и μ_i – количество молей и химический потенциал компонента i в системе.

Поэтому в самом общем случае при протекании в такой системе стехиометрического химического процесса со стехиометрическими коэффициентами ν_i ($\nu_i < 0$ для исходных реагентов и $\nu_i > 0$ для продуктов реакции) изменение энергии Гиббса после завершения процесса выражается соотношением

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = \sum_i \mu_i(\xi)(n_i + \nu_i \xi) - \sum_i \mu_i n_i = \\ &= \sum_i \{ \mu_i(\xi) - \mu_i \} n_i + \xi \left\{ \sum_i \nu_i \mu_i(\xi) \right\} \equiv \sum_i \{ \mu_i(\xi) - \mu_i \} n_i, \end{aligned}$$

поскольку условию термодинамического равновесия соответствует равенство $\sum_i \{ \nu_i \mu_i(\xi) \} = 0$. Здесь μ_i – исходное значение химического потенциала реагента i , а $\mu_i(\xi)$ – значение химического потенциала этого же компонента i при достижении равновесия.

В простейшем случае можно предположить, что активные центры адсорбции K однородны и находятся на поверхности с общей площадью A . Если поверхностная концентрация активных центров адсорбции до начала процесса адсорбции была равна Γ_{K_0} , то, очевидно,

$$\Delta G = n_B \{ \mu_B(\xi) - \mu_B \} + A \cdot \Gamma_{K_0} \{ \mu_K(\xi) - \mu_K \}$$

где n_B и μ_B – исходные количество молей и химический потенциал адсорбирующегося газа, n_K и μ_K – то же для свободных (незаполненных) центров адсорбции.

При адсорбции газа в изобарически-изотермических условиях (концентрации адсорбата в гомогенной подвижной фазе постоянна) справедливо равенство

$$\mu_B(\xi) = \mu_B$$

и, как следствие, в случае очень большого объема газовой фазы

$$\Delta G = A \cdot \Gamma_K \{ \mu_K(\xi) - \mu_K \}.$$

Подставляя полученное в (2.8) и (2.9) выражение для $\mu_K(\theta_K)$, получаем, что после завершения адсорбции на исходную чистую поверхность

$$\begin{aligned} \Delta G &\approx \Gamma_{K_0} A \left\{ \mu_K^0 + RT \ln(1 - \theta_{K_1}) - \mu_K^0 \right\} = RT \cdot A \cdot \Gamma_{K_0} \ln(1 - \theta_{K_1}) = \\ &= A \frac{RT}{a} \ln(1 - \theta_{K_1}), \end{aligned}$$

где $a = 1/\Gamma_{K_0}$ – площадь поверхности, приходящаяся на один моль центров адсорбции, т.е. мольная поверхность адсорбента.

Следовательно, энергия Гиббса всей системы после завершения адсорбции на обсуждаемой идеальной поверхности описывается выражением

$$G = G_v + \left[\sigma_0 + \frac{RT}{a} \ln(1 - \theta_{K_1}) \right] A.$$

Следуя термодинамическому определению (2.1) избыточной поверхностной энергии, найдем коэффициент поверхностного натяжения рассматриваемой идеальной системы после завершения процесса адсорбции:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{RT}{a} \ln(1 - \theta_{K_1}) \equiv \sigma_0 + N_A \frac{k_B T}{a} \ln(1 - \theta_{K_1}). \quad (2.9)$$

Существенно, что полученное выражение для σ справедливо как для монослойной мономолекулярной, так и других идеальных форм (например, диссоциативной) монослойной адсорбции по Ленгмюру.

Поскольку $\ln(1 - \theta_{K_1}) < 0$, то, как и следовало ожидать, адсорбция снижает избыточную поверхностную энергию. При этом в случае

$$\sigma_0 = -\frac{k_B T}{a} \ln(1 - \theta_{K_1})$$

или, что то же,

$$1 - \theta_{K_1} = \exp\left(-\frac{\sigma_0 a}{k_B T}\right) \equiv \exp\left(-\frac{\sigma_0 a N_A}{RT}\right) \quad (2.10)$$

может быть даже достигнута ситуация $\sigma = 0$, что приводит к особым свойствам поверхности в данной ситуации (см. ниже раздел 2.9).

2.3. Химический потенциал диспергированного вещества

Существенной особенностью диспергированного состояния вещества является увеличение его химического потенциала по сравнению с потенциалом соответствующих массивной фазы. Это увеличение связано с двумя причинами: избыточной энергией молекул вещества, находящегося на границе раздела фаз, и наличием внутри дисперсной частицы дополнительного давления за счет сил поверхностного натяжения, что приводит к известному явлению увеличению химического потенциала «конденсированной» фазы внутри малой частицы. Упомянутое внутреннее давление называют **лапласовым** или капиллярным. Последнее название следует из того факта, что высота h столба жидкости в цилиндрическом капилляре, опущенном в жидкость, выражается соотношением

$$h = \frac{2\sigma_{ж-г} \cos \theta}{r_o(\rho_{ж} - \rho_{г})g}, \quad (2.11)$$

поскольку вес F_1 жидкости под мениском

$$F_1 = \pi r_o^2(\rho_{ж} - \rho_{г}) \cdot gh$$

компенсируется вертикальной составляющей силы поверхностного натяжения F_2 на границе со стенкой капилляра

$$F_2 = 2 \pi r_o \sigma_{ж-г} \cdot \cos \theta.$$

Поскольку для цилиндрических капилляров малого внутреннего диаметра значение r связано со значением радиуса капилляра r_o и угла смачиваемости θ (см. выше):

$$r = \frac{r_o}{\cos \theta},$$

равенство $F_1 = F_2$ эквивалентно созданию «отрицательного» инкремента давления Δp под вогнутым мениском ($r < 0$) и, напротив, «положительного» инкремента под выпуклым мениском ($r > 0$):

$$\Delta p = h(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}})g = \frac{2\sigma_{\text{ж-г}}}{r}.$$

Здесь r – радиус мениска жидкости в капилляре, $\sigma_{\text{ж-г}}$ – величина поверхностного натяжения на границе раздела жидкой и газовой фазы, а $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{г}}$ – плотности жидкой и газовой фаз, соответственно, g – ускорение силы тяжести (см. рис. 2.1).

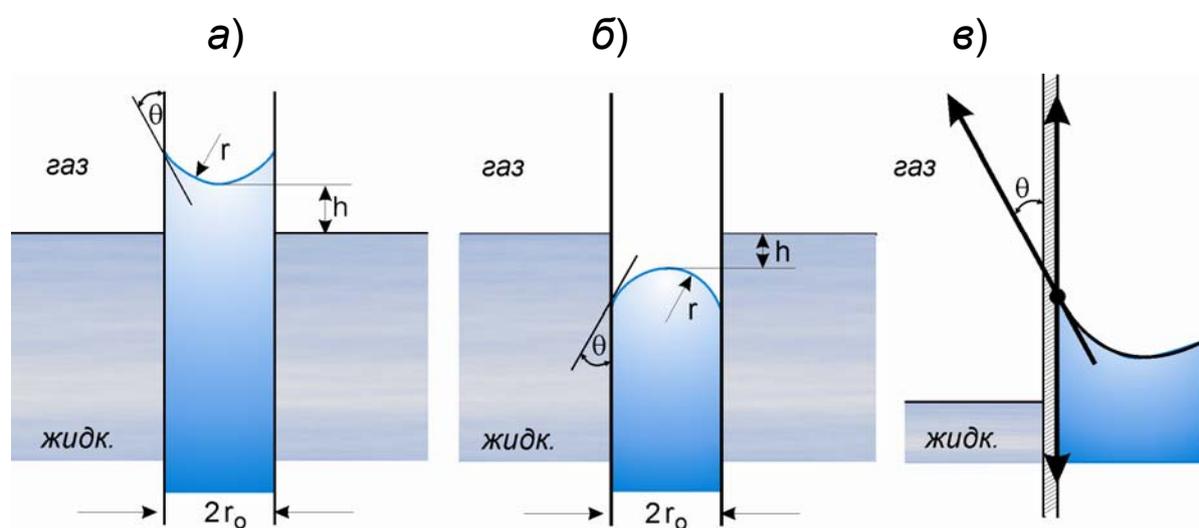


Рис. 2.1. Подъем (а) и опускание (б) уровня жидкости в цилиндрическом капилляре за счет капиллярных сил: случай смачивания (а) и отсутствия смачивания (б) жидкостью внутренней стенки капилляра; (в) – схема расчета сил, действующих на границе жидкость–капилляр

Характерную величину ($2\sigma / r$), входящую в приведенное выше уравнение и имеющую размерность давления, обычно называют **капиллярным или лапласовым давлением**.

Для сферического мениска с радиусом кривизны r величина лапласова давления составляет

$$p_{\text{лапл}} = \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.12)$$

для мениска эллиптической формы –

$$p_{\text{лапл}} = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

где r_1 и r_2 – радиусы кривизны по осям эллипса. Очевидно, что для мениска цилиндрической формы с бесконечно длинным ребром

$$p_{\text{лапл}} = \frac{\sigma}{r},$$

где r – радиус кривизны в вершине ребра.

Наличие лапласового давления является принципиальным фактором, изменяющим химический потенциал диспергированного вещества и, как следствие, изменяющим его физико-химические свойства. Поэтому стандартный (при $p = 1$ бар) химический потенциал диспергированного вещества, $\mu_{\text{дисп}}^{\circ}$, в сферических частицах можно оценить из соотношения

$$\mu_{\text{дисп}}^{\circ} \approx \mu_{\infty}^{\circ} + \tilde{V} \cdot p_{\text{лапл}} \approx \mu_{\infty}^{\circ} + \tilde{V} \cdot \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.13)$$

где μ_{∞} – химический потенциал массивного вещества, $\tilde{V} = M/\rho$ – его мольный (атомный) объем, r – характерный размер, M – молекулярная масса, ρ – плотность диспергированного вещества. Как показано ранее в разделе 2.2, типичные значения параметров \tilde{V} и σ для металлов $\tilde{V} \sim 10^{-5}$ м³/моль и $\sigma \sim 1$ Дж/м².

Полный потенциал Гиббса системы, содержащей большое количество сферических диспергированных объектов радиуса r_i

$$G = \sum_i \left\{ n_i \left(\mu_{i(\infty)} + \tilde{V}_i \frac{2\sigma_i}{r_i} \right) + A_i \sigma_i \right\},$$

где i – индекс, относящийся к дисперсным частицам типа i .

Обратим внимание, что инкремент значения потенциала Гиббса системы с n молями дисперсных частиц радиуса r , возникающий за счет внутреннего лапласова давления в частицах,

$$\Delta_{\text{л}}G(r) \equiv n \frac{2\tilde{V}\sigma}{r} = n \frac{2M\sigma}{\rho r},$$

где M_i – молекулярная масса и ρ – плотность конденсированной фазы, соразмерен инкременту в этот потенциал за счет избыточной поверхностной энергии этих частиц:

$$\Delta_{\text{А}}G(r) \equiv A\sigma = 4\pi r^2 \frac{n \cdot M}{\rho \cdot \frac{4}{3}\pi r^3} \sigma = n \frac{3M\sigma}{\rho r}.$$

Вопрос о корректном пути учета двух соразмерных величин при расчете G всей дисперсной систем достаточно непрост (см., например, [2,3,7]). Тем не менее, по-видимому, в первом приближении инкремент химического потенциала наноразмерного объекта можно формально оставить в виде соотношения (2.12), определив величину σ как величину, определяемую не в «силовых», а в «термодинамических» экспериментах. Количественно изменение химического потенциала диспергированного вещества за счет внутреннего давления в частице можно описать и без введения в рассмотрение добавочного Лапласова давления, но скорректировав параметр σ с помощью дополнительного безразмерного коэффициента, учитывающего форму частицы.

2.4. Явления, связанные с поверхностной энергией

Поверхностная энергия обычно очень мала по сравнению с типичными энергиями химических и фазовых превращений. Оценим эту энергию для золота в случае, когда вся фаза золота диспергирована на очень мелкие сферические частицы радиуса $r = 10$ нм и поэтому общая площадь межфазной границы в 1 см^3 системы может составлять громадную величину $A_S \sim 1000 \text{ м}^2 / \text{см}^3$. При этом суммарная поверхностная энергия составит только $A \cdot \sigma = 1,4 \text{ кДж} / \text{см}^3$. Поскольку число молей Au ($M_{\text{Au}} = 197$) в 1 см^3 массивного золота равно $1 \text{ см}^3 \cdot \rho / M_{\text{Au}} \approx 1 \cdot 20 / 197 \approx 0,1$, рассчитанная величина эквивалентна 14 кДж на моль золота, т. е. более чем на порядок уступает типичным значениям энтальпии $\Delta_r H$ для типичных химических реакций.

Тем не менее, несмотря на кажущуюся малость величин поверхностной энергии, поверхностное натяжение играет в природе очень существенную роль и проявляется во многих хорошо известных даже на практике явлениях. Такими явлениями являются, например, смачиваемость поверхности и связанные с этим капиллярные явления, тенденция к приобретению капельками жидкости формы шара (т. е. тела с минимальной геометрической поверхностью), слипанию капелек и т. п.

Явление поверхностного давления

За счет асимметрии притяжения поверхностных атомов по отношению к нормали поверхности (см. рис. 2.2) в поверхностном слое все атомы находятся под давлением, избыточном по отношению к внешнему.

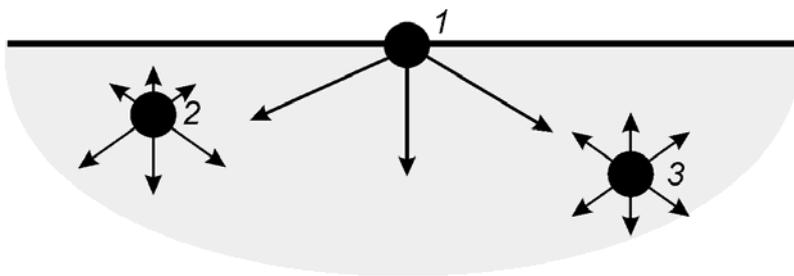


Рис. 2.2. Силы, действующие на атом (молекулу) в поверхностном (1) и приповерхностном (2) слоях и вызывающие приповерхностное давление. 3 – атом (молекула) в толще конденсированной фазы

Оценить величину этого поверхностного давления или поверхностного натяжения в терминах величины трехмерного давления p можно, рассмотрев σ как давление, рассредоточенное на 1 см^2 поверхности в слое толщиной d в несколько атомов:

$$p \approx \sigma/d.$$

Полагая, что $\sigma = 1 \text{ Дж/м}^2$ и что анизотропное влияние поверхностного окружения затрагивает только три атомных слоя, т. е. $d \approx 1 \text{ нм}$, получим оценку

$$p \approx \frac{\sigma}{d} = 10^9 \text{ Дж/м}^2 = 10^9 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \equiv 10^9 \text{ Па} \approx 10^4 \text{ бар}.$$

Таким образом, атомы на поверхности твердых или жидких тел подвержены влиянию очень высоких сил сжатия. Конечно, эти силы зависят от величины мольной величины a и для многих веществ могут быть меньше на несколько порядков по сравнению с приведенной оценкой (см. Табл. 2.1).

Силы поверхностного сжатия (или растяжения) становятся еще большими при высокой кривизне поверхности, когда добавляется еще и Лапласово давление $p_{\text{лапл}} \sim \frac{2\sigma}{r}$ (см. раздел 2.4).

Увеличение поверхности раздела фаз в системе обычно увеличивает энергию Гиббса системы. Поэтому твердые и жидкие тела, как правило, стремятся сократить свою поверхность путем **коагуля-**

ции диспергированного вещества. Наличие поверхностного давления способствует минимизации поверхностной энергии твердых тел, которые при релаксации поверхности формируют поверхностные слои нередко с наименьшим значением молярной поверхности a , которое соответствует плотнейшей упаковке атомов.

Явление смачиваемости твердых тел

Это явление также определяется поверхностным натяжением.

Рассмотрим трехфазную границу «газ – жидкость – твердое тело» (рис. 2.3). Пусть коэффициент поверхностного натяжения на границе газ – твердое тело (support) равен σ_s , на границе газ – жидкость (диспергированное тело) – σ_d , а на межфазной границе жидкость – твердое тело – σ_{int} .



Рис. 2.3. Силы, действующие на границе соприкосновения трех фаз: твердой, жидкой и газа; θ – «угол смачивания»

Переместим трехфазную границу в направлении увеличения поверхности жидкости на величину dA . При этом потенциал Гиббса системы изменится на величину

$$dG = -\sigma_s dA + \sigma_d dA + \sigma_{int} dA,$$

где индексы у поверхностного натяжения относятся к соответствующим границам раздела. Очевидно, что самопроизвольное смачивание произойдет при условии $dG < 0$ или, что то же,

$$\sigma_d + \sigma_{int} - \sigma_s < 0.$$

Чем меньше величина σ_{int} , тем лучше условия смачиваемости.

Рассмотрение баланса сил на трехфазной границе дает значение **угла смачивания** θ :

$$\sigma_s = \sigma_{int} + \sigma_d \cdot \cos\theta.$$

Данное выражение называют **уравнением Юнга**, являющимся определяющим для описания многих капиллярных явлений. При условии достижения термодинамического равновесия аналогичное соотношение справедливо и в случае, когда диспергированным веществом является твердое вещество, находящееся в контакте с поверхностью другого твердого вещества (см. раздел 2.6.1).

Величину

$$\beta = \sigma_s + \sigma_d - \sigma_{int}$$

называют **энергией адгезии**. Используя уравнение Юнга, получаем **уравнение Юнга–Дюпре**

$$\beta = \sigma_d(1 + \cos\theta). \quad (2.14)$$

Полная смачиваемость ($\theta = 0^\circ$) и, следовательно, растекание жидкости по поверхности достигается при энергии адгезии

$$\beta = 2\sigma_d.$$

Если $\theta = -180^\circ$, то $\cos\theta = -1$ и $\beta = 0$ – поверхность оказывается полностью несмачиваемой и находящейся на ней жидкость скатывается в шарики.

Капиллярные явления

Капиллярными явлениями называют втягивание (или, наоборот, выталкивание) жидкости в (или из) полости твердых тел за счет явлений смачиваемости.

На принципе отсутствия смачиваемости большинства используемых в катализе материалов ртутью основан метод ртутной порометрии, позволяющий измерить размер достаточно крупных пор как функцию прикладываемого к ртути давления, необходимого для внедрения ртути в поры.

В практическом катализе с капиллярными явлениями связаны, в частности, подъем или проникновение жидких флюидов в пористые гранулы, а также повышение механической прочности умеренно влажных катализаторных масс (с точки зрения классификации систем – паст) за счет капиллярного слипания частиц. Отметим, что прочность таких масс имеет максимум в зависимости от количества содержания влаги за счет возможности формирования менисков с отрицательной кривизной и, как следствие, стягивающим Лапласовым давлением (см. Рис. 2.4).

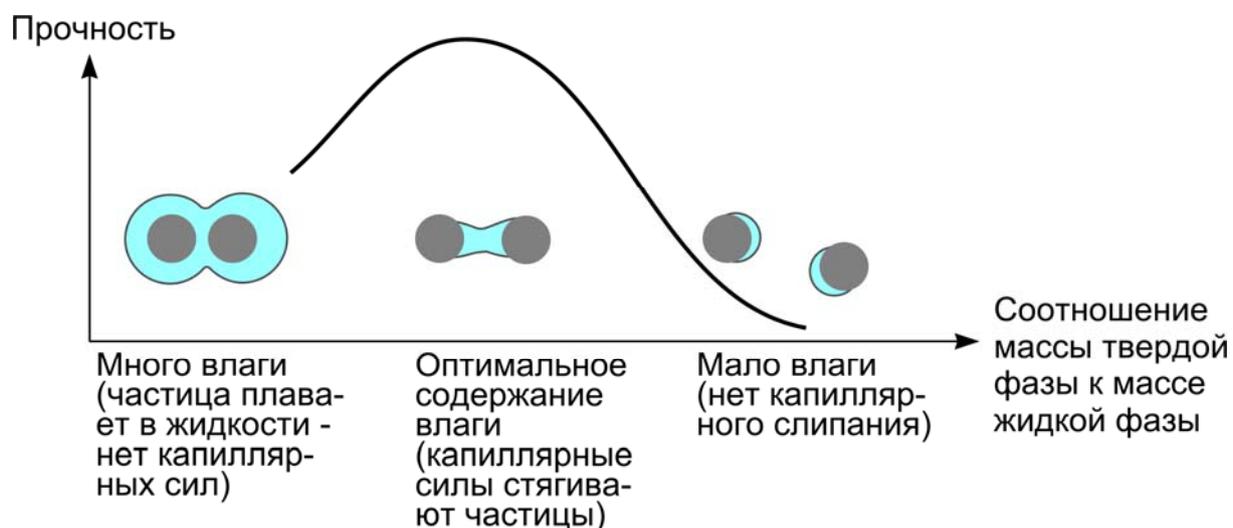


Рис. 2.4. Влияние влагосодержания на прочность паст, состоящих из изолированных твердых дисперсных частиц, покрытых пленкой жидкости

Это – одна из важнейших причин, определяющих **реологию** исходных катализаторных паст при формировании катализаторов.

2.5. Влияние диспергирования вещества на фазовые равновесия

Диспергирование вещества приводит к изменению его химического потенциала и может оказывать существенное влияние на фазовые равновесия в системе. Это проявляется в изменении давления насыщенного пара над диспергированным веществом, температур плавления и разложения и т. д. диспергированных веществ. Влияние размера на термодинамику системы становится существенным, если значение инкремента химического потенциала соизмеримо или превышает значение RT :

$$\frac{2\sigma\tilde{V}}{r} \geq RT.$$

Поэтому при, например, $\sigma = 1 \text{ Дж/м}^2$ и комнатной температуре указанное неравенство выполняется при

$$r < \frac{2\sigma\tilde{V}}{RT} \sim \frac{2 \cdot 1 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}}{8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 300\text{К}} \approx 8 \text{ нм}.$$

Следует отметить, что существует принципиальная возможность влияния размера диспергированной частицы на величину коэффициента σ , который уменьшается при уменьшении размера частиц.

Обычно эту зависимость представляют в виде

$$\sigma(r) = \sigma_{\infty} / (1 + 2\delta/r),$$

где σ_{∞} – коэффициент поверхностного натяжения для плоской границы раздела фаз, r – радиус кривизны поверхности, а δ – так называемая постоянная Толмена, физический смысл которой означает расстояние от поверхности натяжения до гипотетической «эквивалентной поверхности», используемой при использовании строгой

теории поверхностных явлений, заложенной еще Гиббсом (см., например, [3-5]).

Тем не менее расчеты показывают, что такое влияние возникает лишь в случае, когда число атомов или молекул в частице не превышает 1000, т.е. при радиусе сферических частиц менее 1-2 нм (см., например, [6]), и что значение постоянной Толмена δ не превышает для, например, металлов 1-1,5 нм [5]. Как было отмечено в разделе 2.1, частицы такого размера уже не могут быть описаны используемой нами термодинамикой сплошных сред и требуют квантово-механического анализа.

Ниже рассмотрены некоторые примеры изменения фазовых равновесий в системах с диспергированным веществом.

2.5.1. Давление насыщенного пара над диспергированным веществом

Рассмотрим насыщенный пар над сферической капелькой жидкости радиуса r (рис. 2.5 а).

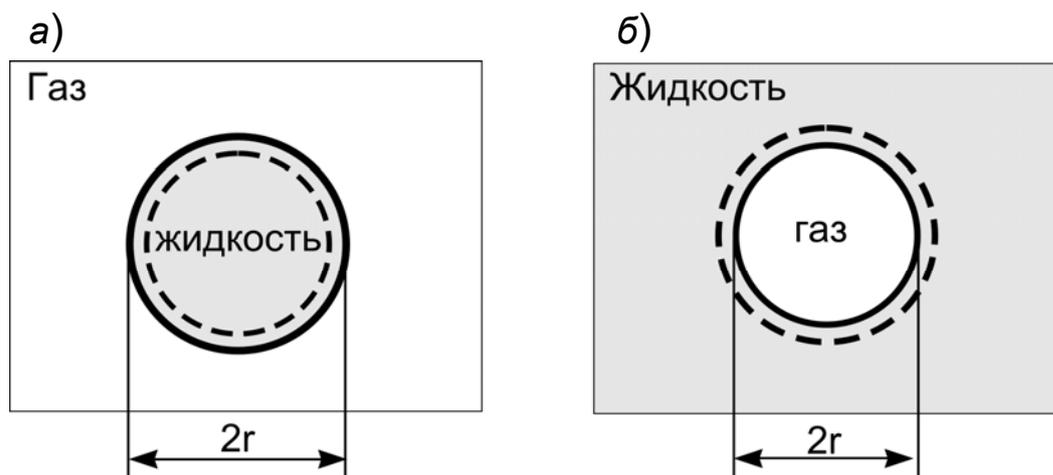


Рис. 2.5. К рассмотрению равновесия капельки жидкости в ее насыщенном паре (а) и пузырька с паром в жидкости (б)

При переходе из жидкой фазы капельки в газ dn молей вещества жидкости изменение термодинамического потенциала описывается выражением

$$dG = -\mu_{\text{ж}}dn + \mu_{\text{г}}dn - \sigma dA,$$

поскольку процесс сопровождается уменьшением размера капельки и, как следствие, уменьшением поверхности раздела фаз на величину

$$dA = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr, \quad (2.15)$$

одновременно произойдет изменение объема капельки на величину

$$dV_{\text{капли}} = -\tilde{V}_{\text{ж}} dn = -d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = -4\pi r^2 dr, \quad (2.16)$$

которое прямо связано с изменением числа молей жидкости в капельке

$$dV_{\text{капли}} = -\tilde{V}_{\text{ж}} dn, \quad (2.17)$$

где $\tilde{V}_{\text{ж}}$ – мольный объем жидкости.

Сопоставляя (2.15)-(2.17), находим

$$4\pi r^2 dr = \tilde{V}_{\text{ж}} dn.$$

В условиях термодинамического равновесия $dG = 0$ и, следовательно,

$$-\mu_{\text{ж}} + \mu_{\text{г}} - \frac{2\tilde{V}_{\text{ж}}\sigma}{r} = 0. \quad (2.18)$$

В большинстве классических учебников термодинамики значение $\mu_{\text{ж}}$ для капельки в соотношении (2.18) предполагает независимым от ее размера r . Однако, как отмечено в разделе 2.3, вследствие очень значительного Лапласова давления внутри капли последовательное рассмотрение явления испарения капли эту зависимость должно учитывать. Обсуждение данного вопроса приведено в статье [7]; при

этом показано, что, в принципе, соотношение (2.18) можно использовать и в случае учета внутреннего давления в капле, уточнив при этом физический смысл используемого значения σ .

Ниже мы будем следовать стандартному изложению проблемы.

Считая насыщенный пар идеальным газом с давлением p , имеем

$$\mu_r = \mu_r^{\circ} + RT \ln p.$$

Обозначим p_{∞} давление насыщенного пара при равновесии над **плоской** поверхностью, т. е. при выполнении равенства

$$\mu_{\text{ж}} = \mu_r.$$

Тогда в предположении о независимости $\mu_{\text{ж}}$ от давления

$$\mu_{\text{ж}}^{\circ} = \mu_r^{\circ} + RT \ln p_{\infty}.$$

Следовательно, в случае насыщенного пара над капелькой

$$RT \ln \frac{p}{p_{\infty}} = \frac{2\sigma\tilde{V}_{\text{ж}}}{r},$$

откуда следует уравнение Кельвина (Томпсона)

$$p = p_{\infty} \exp\left(\frac{2\sigma\tilde{V}_{\text{ж}}}{rRT}\right). \quad (2.19)$$

Таким образом, давление насыщенного пара над капелькой жидкости **всегда больше**, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью. Напротив, для пузырька с вогнутой поверхностью радиуса r в жидкости (см. Рис. 2.5 б) равновесное давление пара окажется меньше, чем над плоской поверхностью:

$$p = p_{\infty} \exp\left(-\frac{2\sigma\tilde{V}_{\text{ж}}}{rRT}\right). \quad (2.20)$$

Изменение давления насыщенного пара над диспергированными частицами обычно невелико. В частности, для капель воды **микронного** размера с $r = 1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$ при комнатной температуре

$$\frac{2\sigma\tilde{V}_ж}{rRT} \approx \frac{2 \cdot 10^{-1}(\text{Дж}/\text{м}^2) \cdot 18 \cdot 10^{-6}(\text{м}^3)}{10^{-6}\text{м} \cdot 8,31(\text{Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 300\text{К}} = 0,0014 \sim 10^{-3},$$

поскольку $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,1 \text{ Дж}/\text{м}^2$ (см. Табл. 2.1). При этом $p \approx p_\infty$.

Таким образом, для рассматриваемого примера $p(r) \approx p_\infty \cdot 1,001$, т.е. пересыщение пара очень мало. Однако для капелек воды меньшего, нанометрового размера ($r = 1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) величина

$$\frac{2\sigma\tilde{V}_ж}{rRT} \approx 1,4,$$

что соответствует уже

$$p \approx 4 \cdot p_\infty,$$

т.е. многократному пересыщению газовой фазы веществом испаряемой жидкости по сравнению с равновесием под плоской поверхностью.

Обсуждаемое явление обуславливает, например, возможность получения сильно **пересыщенного** пара при охлаждении системы в отсутствии достаточно крупных **затравок** для конденсации пара.

Поскольку типичный размер пор в катализаторах лежит в диапазоне $5 \div 100 \text{ нм}$, в катализе данное явление также может быть весьма существенным, так как может вызывать капиллярное заполнение пор реагентами или продуктами превращения. Реальное давление в порах при хорошем смачивании пористого материала конденсируемой жидкостью существенно отличается от давления в окружающей газовой фазе. Особенно важен учет таких капиллярных явлений для нефтепереработки и нефтехимии, где капиллярная конденсация может затруднять массоперенос по порам и таким образом уменьшать скорость каталитической реакции.

Для равновесия сферическая частица диспергированного твердого вещества – его насыщенный пар уравнение Кельвина (Томпсона) записывают через мольный объем твердого вещества $\tilde{V}_{\text{ТВ}}$:

$$p = p_{\infty} \exp\left(\frac{2\sigma\tilde{V}_{\text{ТВ}}}{rRT}\right). \quad (2.21)$$

Аналогичным образом описывается давление насыщенного пара и над диспергированными микрокристаллами твердой фазы. При этом в случае типичной для кристаллов пространственной анизотропии свойств твердой фазы следствием такого равновесия оказывается выполнение **соотношения Вульфа**, определяющего **габитус** (форму) микрокристаллов:

$$\frac{\sigma_i}{h_i} \cong \text{const}. \quad (2.22)$$

Здесь σ_i – величина поверхностного натяжения для грани i в среде, в которой формировался микрокристалл, а h_i – длина нормали от центра массы микрокристалла к этой грани (см. рис. 2.6).

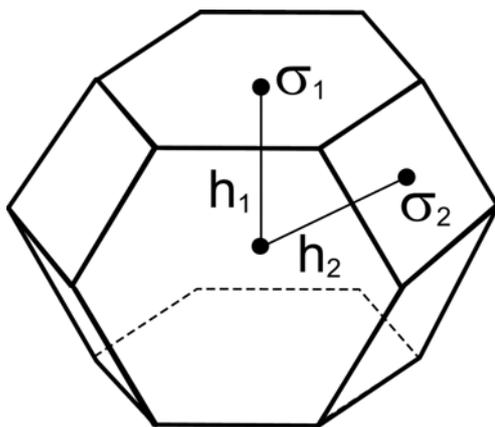


Рис. 2.6. К правилу Вульфа

Сходным образом выводится уравнение **Гиббса–Фрейндлиха–Оствальда** для концентрации насыщенного раствора вещества $c(r)$ над сферическими частицами дисперсной твердой фазой с радиусом частиц r :

$$c(r) = c_{\infty} \exp\left(\frac{2\sigma\tilde{V}_{\text{TB}}}{rRT}\right), \quad (2.23)$$

где σ – избыточная поверхностная энергия на границе жидкость-твердое тело, а c_{∞} – равновесная концентрация насыщенного раствора над плоской поверхностью растворяемого вещества.

При этом во многих случаях для, например, растворения недиссоциируемого вещества

$$\text{ПР}(r) = \text{ПР}_{\infty} \exp\left(\frac{2\sigma\tilde{V}_{\text{TB}}}{rRT}\right). \quad (2.24)$$

Здесь c_{∞} и ПР_{∞} – предельная растворимость и произведение растворимости макроскопической фазы, а \tilde{V}_{TB} – мольный объем растворяемого вещества.

В случае, когда при растворении диспергированного вещества происходит диссоциация его молекул, например, за счет электролитических взаимодействий, выражение (2.24) должно быть несколько модифицировано.

Как и в случае равновесия «газ-жидкость», из приведенных выражений следует возможность существования пересыщенных растворов в случае отсутствия достаточно крупных затравок для кристаллизации.

2.5.2. Зависимость температуры плавления от дисперсности твердой фазы

В случае термодинамического равновесия между твердой сферической частицей радиуса r и ее расплавом, как и выше, справедливо соотношение

$$\mu_{\text{TB}} + \frac{2\sigma\tilde{V}_{\text{TB}}}{r} = \mu_{\text{ж}},$$

где $\tilde{V}_{\text{ТВ}}$ – мольный объем твердой фазы. Таким образом, химический потенциал диспергированной фазы оказывается больше химического потенциала массивной фазы. Это приводит к сдвигу фазовой диаграммы для равновесия твердое тело – расплав по координате давления в сторону облегчения плавления диспергированного вещества. Например, из приведенного соотношения следует

$$\left(\frac{\partial\mu_{\text{ТВ}}}{\partial p}\right)_{\text{T}} dp + \left(\frac{\partial\mu_{\text{ТВ}}}{\partial T}\right)_{\text{P}} dT - \frac{2\sigma\tilde{V}_{\text{ТВ}}}{r^2} dr = \left(\frac{\partial\mu_{\text{Ж}}}{\partial p}\right)_{\text{T}} dp + \left(\frac{\partial\mu_{\text{Ж}}}{\partial T}\right)_{\text{P}} dT.$$

Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{\text{P}} = -S,$$

для процесса при постоянном давлении находим

$$\frac{2\sigma}{r^2} \tilde{V}_{\text{ТВ}} dr = -(S_{\text{ТВ}} - S_{\text{Ж}}) dT.$$

В точке фазового перехода выполняется соотношение

$$S_{\text{ТВ}} - S_{\text{Ж}} = -\Delta_{\text{пл}}H/T,$$

где $\Delta_{\text{пл}}H$ – энтальпия (теплота) плавления при давлении фазового перехода. Интегрируя, в предположении независимости $\Delta_{\text{пл}}H$ от размера, полученное дифференциальное уравнение

$$\int_{\infty}^r \frac{2\sigma\tilde{V}_{\text{ТВ}}}{r^2} dr = \int_{T_{\infty}}^{T(r)} \Delta_{\text{пл}}H \frac{dT}{T},$$

получаем

$$-\frac{2\sigma\tilde{V}}{r} = \Delta_{\text{пл}}H \cdot \ln \frac{T_{\infty}}{T},$$

откуда

$$T(r) = T_{\infty} \exp\left(-\frac{2\sigma\tilde{V}_{\text{ТВ}}}{r\Delta_{\text{пл}}H}\right), \quad (2.25)$$

где T_∞ и $T(r)$ – температуры плавления макроскопической и дисперсной фаз, соответственно. Графическая интерпретация изменения температуры плавления при диспергировании вещества дана на Рис. 2.7.

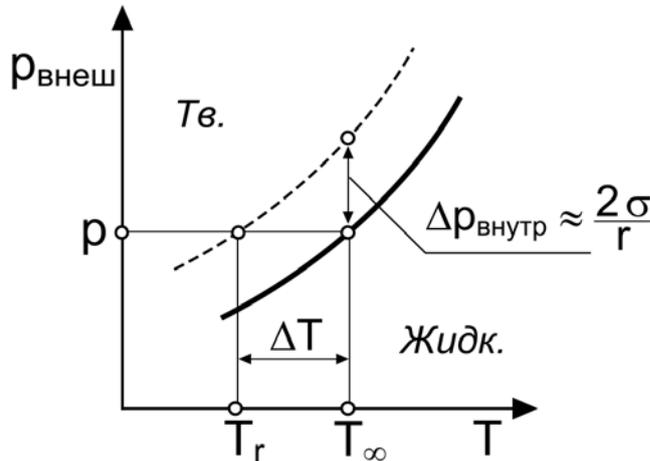


Рис. 2.7. Графическая интерпретация смещения кривой сосуществования твердой и жидкой фаз при диспергировании твердого вещества для случая $\tilde{V}_{\text{тв}} < \tilde{V}_{\text{ж}}$. Сплошная кривая соответствует сосуществованию макроскопических фаз, штриховая – дисперсных

При малости выражения $2\sigma\tilde{V}_{\text{тв}}/r\Delta_{\text{пл}}H$ справедливо приближенное соотношение

$$T(r) \approx T_\infty \left(1 - \frac{2\sigma\tilde{V}_{\text{тв}}}{r\Delta_{\text{пл}}H} \right). \quad (2.26)$$

Соотношения (2.25) и (2.26) хорошо согласуются с известными данными о снижении температур плавления некоторых металлов при их диспергировании. Так, например, для массивного серебра с

$$\Delta_{\text{пл}}H = 11,3 \text{ кДж / моль}, \quad \sigma = 1,1 \text{ Дж/м}^2,$$

$$\tilde{V}_{\text{тв}} = M/\rho = 107/10,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \approx 10^{-5} \text{ м}^3.$$

При этом значение $T_\infty = 1234 \text{ К} = 961 \text{ }^\circ\text{С}$, в то время как для его частиц размером $2 \text{ нм} \sim 5 \text{ нм}$ расчетная величина

* В реальности надо брать значение σ на границе расплав-твердая фаза, которое обычно несколько меньше данной величины.

$$T_r \approx 1234 \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot 1,1 \cdot 10^{-5}}{2,5 \cdot 10^{-9} \cdot 11,3 \cdot 10^3}\right) =$$

$$= 1234 \cdot \exp(-0,78) \approx 1234 \cdot 0,46 = 564 \text{ K}$$

(см. сноску *). Экспериментально измеренная температура плавления для рассматриваемого случая действительно составляет ~600 °С [8,9].

На рис. 2.7-2.10 в приведены некоторые экспериментальные данные по измерению температур плавления высокодисперсных частиц различной природы.

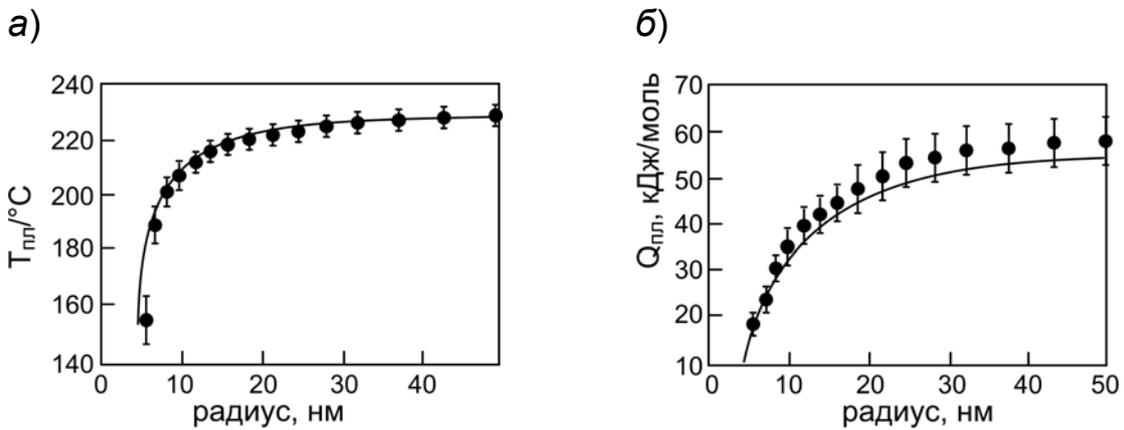


Рис. 2.8. Зависимость температуры и теплоты плавления олова от размера частиц (по [9])

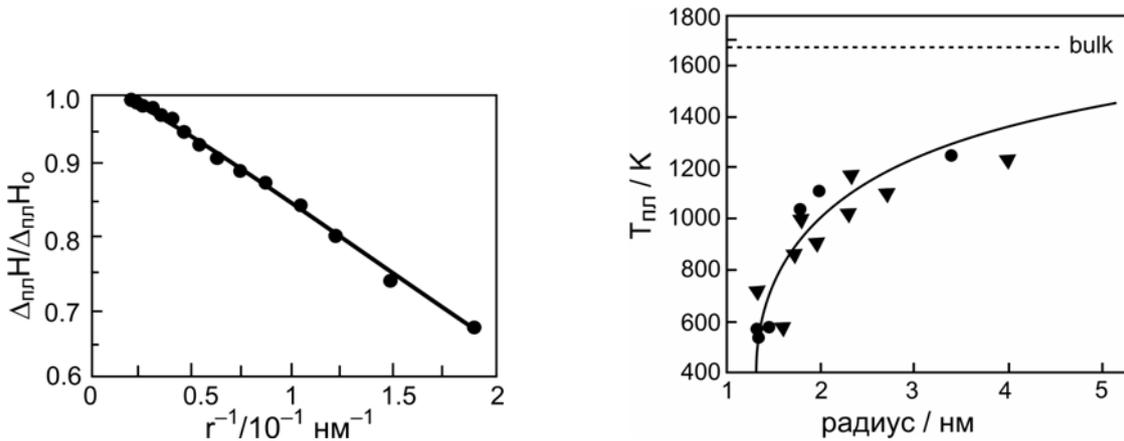


Рис. 2.9. Зависимость нормализованной теплоты плавления частиц олова от величины, обратной к радиусу частицы (по [9])

Рис. 2.10. Зависимость температуры плавления нанокристаллов CdS от их размера (по [10])

Явление изменения температуры плавления хорошо известно как для веществ, нанесенных на поверхность носителя, так и веществ, диспергированных в порах или капиллярах. Так, диспергированная таким образом вода в случае особо мелких пор может переохлаждаться на десятки градусов, не кристаллизуясь.

Очевидно, что вследствие наличия высокого давления в поверхностном слое по обсуждаемым выше причинам плавление (и, как следствие, размораживание подвижности) вещества в приповерхностном слое будет происходить при температурах меньших, чем плавление вещества в объеме. Это так называемое **поверхностное плавление** (*surface melting*). Величина ΔT снижения температуры плавления может быть оценена из выражения

$$\Delta T = T_{\infty} - T_d \approx T_{\infty} \left[1 - \exp \left(- \frac{\sigma \tilde{V}_{\text{ТВ}}}{d \cdot \Delta_{\text{пл}} H} \right) \right]$$

или

$$\Delta T \approx T_{\infty} \frac{\sigma \tilde{V}_{\text{ТВ}}}{d \cdot \Delta_{\text{пл}} H}, \quad (2.27)$$

где $d \sim 1$ нм (три слоя атомов).

Для серебра такая оценка дает

$$\begin{aligned} \Delta T &\approx 1234 \cdot \left[1 - \exp \left(- \frac{1,1 \cdot 10^{-5}}{10 \cdot 10^{-9} 11,3 \cdot 10^3} \right) \right] \approx \\ &\approx 1234 [1 - \exp(-0,097)] \approx 1234 \cdot 0,1 \approx 120 \text{ К}. \end{aligned}$$

Более строгие расчеты снижения температуры поверхностного плавления, сделанные для ряда металлов, подтверждают справедливость оценок, выполняемых по упрощенной формуле (2.29). Так, например, для Au, Ni и Pt ожидаемое снижение температуры поверхности металла составляет 250, 280 и 700 К соответственно (см., например, [11]). В этой связи интересно, что снижение температуры

поверхностного плавления может ограничивать размер стабильных микрокристаллов ряда веществ, поскольку может вызывать спонтанную аморфизацию кристаллических веществ при их дроблении [12,13].

2.5.3. Зависимость давления плавления от дисперсности твердой фазы

Для рассматриваемой системы со сферическими твердыми частичками нетрудно вывести и соотношения для давления, при котором диспергированная твердая фаза будет находится в равновесии с расплавом при фиксированной температуре T . Действительно, в связи с тем, что

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V,$$

в таких условиях справедливо

$$\tilde{V}_{\text{TB}} dp - \frac{2\sigma\tilde{V}_{\text{TB}}}{r^2} dr = \tilde{V}_{\text{Ж}} dp$$

или

$$dp = \frac{2\sigma\tilde{V}_{\text{TB}}}{r^2(\tilde{V}_{\text{TB}} - \tilde{V}_{\text{Ж}})} dr.$$

Отсюда

$$p = p_{\infty} - \frac{2\sigma\tilde{V}_{\text{TB}}}{r(\tilde{V}_{\text{TB}} - \tilde{V}_{\text{Ж}})}, \quad (2.28)$$

где p_{∞} – давление сосуществования макроскопических фаз при температуре T . Очевидно, что $\tilde{V}_{\text{TB}}/(\tilde{V}_{\text{TB}} - \tilde{V}_{\text{Ж}}) \gg 1$. Поэтому чувствительность данной системы к диспергированию может быть достаточно высокой.

2.5.4. Зависимость температуры фазового перехода между кристаллическими модификациями вещества от дисперсности фазы

Рассуждая вышеуказанным образом, несложно найти также зависимость от размера диспергированной фазы таких параметров, как температура разложения конденсированной фазы, температура полиморфного перехода и т. п. В ряде случаев учет влияния диспергирования здесь также может быть достаточно существенным. Физический смысл причины данного влияния заключается в воздействии на вещество диспергированной фазы дополнительного (сверх макроскопического, т. е. регистрируемого снаружи) «капиллярного давления» $2\sigma/r$.

Химический потенциал массивной конденсированной фазы выражается соотношением

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + \tilde{V}_i(p - 1),$$

где μ_i° – стандартный химический потенциал, $\tilde{V}_i = \frac{M}{\rho_i}$ – мольный объем вещества фазы i , p – внешнее давление.

Поэтому для разных кристаллических модификаций диспергированного вещества

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + \tilde{V}_i(p + p_{\text{лапл},i} - 1) = \Delta_f H_i^{\circ} - TS_i^{\circ} + \tilde{V}_i(p + p_{\text{лапл},i} - 1),$$

где в предположении сферической формы микрокристаллов $p_{\text{лапл},i} = \frac{2\sigma_i}{r_i}$.

В силу, как правило небольших различий в стандартных потенциалах μ_{α}° и μ_{β}° взаимопревращающихся твердых фаз α и β , величина инкремента, связанного с влиянием диспергирования

$$\Delta\Delta_{\phi}G(r) = \Delta_{\phi}G(r) - \Delta_{\phi}G(\infty) \approx \Delta\Delta_{\phi}H(r) = 2\left(\tilde{V}_{\beta}\frac{\sigma_{\beta}}{r_{\beta}} - \tilde{V}_{\alpha}\frac{\sigma_{\alpha}}{r_{\alpha}}\right) \approx \frac{2M}{r}\left(\frac{\sigma_{\beta}}{\rho_{\beta}} - \frac{\sigma_{\alpha}}{\rho_{\alpha}}\right),$$

может оказаться сопоставимой с величиной изменения функции Гиббса

$$\Delta_{\phi}G^{\circ}(\infty) \equiv \mu_{\beta}^{\circ} - \mu_{\alpha}^{\circ}$$

для фазового перехода в массивных телах, находящемся обычно в диапазоне порядка 10 кДж/моль для типичных переходов между кристаллическими модификациями.

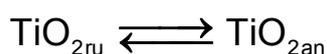
Действительно, при $r \sim 10$ нм, $\tilde{V} \approx 10^{-5}$ м³/моль и $\sigma \sim 1$ Дж/м²

$$\frac{\sigma\tilde{V}}{r} \sim \frac{1 \cdot 10^{-5}}{10 \cdot 10^{-9}} \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Таким образом, сильное диспергирование может существенно влиять на фазовую диаграмму обсуждаемых равновесий.

(а) Равновесие фаз рутил-анатаз при диспергировании TiO₂

Обсуждаемая ниже система представляет классический и хорошо известный пример изменения равновесия



при синтезе высокодисперсного TiO₂ [16].

Для массивного TiO₂ (M = 79,9) в условиях нормального давления и температур в области 300–1000 К фаза рутила более устойчива, чем фаза анатаза.

Действительно, согласно справочнику [14]* для рутила при 298 К

* В справочнике [15] приведены несколько иные данные: $\Delta_f H_{\text{ру}}^{\circ} = -943,9$ кДж/моль, $\Delta_f H_{\text{ан}}^{\circ} = -938,6$ кДж/моль, использование которых не приводит к качественному изменению результата анализа.

$$\Delta_f H_{\text{ru}}^{\circ} = -944,75 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad S_{\text{ru}}^{\circ} = 50,33 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

т. е. при этой же температуре

$$\Delta_f G_{\text{ru},298}^{\circ} = \Delta_f H_{\text{ru}}^{\circ} - T S_{\text{ru}}^{\circ} \approx -959,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Для анатаза

$$\Delta_f H_{\text{an}}^{\circ} = -933,03 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad S_{\text{an}}^{\circ} = 42,92 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

т.е.

$$\Delta_f G_{\text{an},298}^{\circ} = -945,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Как следствие, при внешнем давлении 1 бар при 298 К

$$\Delta_{\phi} G_{\infty}^{\circ} = \Delta_f G_{\text{an}}^{\circ} - \Delta_f G_{\text{ru}}^{\circ} = 13,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} > 0.$$

Таким образом, при нормальных условиях термодинамически наиболее устойчивой макроскопической фазой является рутил.

Микроскопическая фаза анатаза при нормальном давлении может быть более устойчивой, чем фаза рутила, лишь при температуре T_{∞}^* , когда

$$\Delta_f H_{\text{ru}}^{\circ} - T^* S_{\text{f,ru}}^{\circ} > \Delta_f H_{\text{an}}^{\circ} - T^* S_{\text{an}}^{\circ},$$

т.е. при

$$T_{\infty}^* \geq \frac{\Delta_f H_{\text{an}}^{\circ} - \Delta_f H_{\text{ru}}^{\circ}}{S_{\text{ru}}^{\circ} - S_{\text{an}}^{\circ}} = \frac{-933,03 + 944,75}{50,33 - 42,92} \approx \frac{11700}{7,41} \text{ К} \approx 1600 \text{ К}.$$

Однако, учитывая, что для рутила

$$\rho_{\text{ru}} = 4,2 \div 4,3 \text{ г/см}^3 = 4,2 \cdot 10^{-3+6} \text{ кг/м}^3 = 4,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3,$$

а для анатаза

$$\rho_{\text{an}} = 3,6 \div 3,95 \text{ г/см}^3 = 3,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3,$$

и используя значение

$$\sigma_{\text{ан}} = 1,28 \text{ Дж/м}^2$$

и

$$\sigma_{\text{ру}} = 1,90 \text{ Дж/м}^2$$

из таблицы 2.1*, получаем для, например, сферических частиц TiO_2 с $r = 10 \text{ нм}$:

$$\begin{aligned} \Delta\Delta_{\phi}H(r) &\approx \frac{2M_{\text{TiO}_2}}{r} \left(\frac{\sigma_{\text{ан}}}{\rho_{\text{ан}}} - \frac{\sigma_{\text{ру}}}{\rho_{\text{ру}}} \right) = \\ &= \frac{2 \cdot 79,9 \cdot 10^{-3}}{10^{-8}} \left(\frac{1,28}{3,6} - \frac{1,90}{4,2} \right) \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \approx -15,5 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \end{aligned}$$

(расчет сделан без учета изменения линейного размера частиц при фазовом переходе и для значений ρ , помеченных жирным шрифтом).

Таким образом, расчетная температура $T^*(r)$ фазового перехода рутил-анатаз в таких условиях будет равна

$$T^* = \frac{\Delta_{\phi}H_{\infty}^{\circ} - \Delta\Delta_{\phi}H(r)}{\Delta_{\phi}S^{\circ}} \approx T_{\infty}^* - \frac{15,5 \cdot 10^5}{7,41} \approx (1600 - 20000) \text{ К} < 0 (!),$$

т.е. в сильно диспергированном TiO_2 анатаз может появляться при температура, намного меньших T_{∞}^* .

Таким образом, при образовании высокодисперсных частиц TiO_2 даже в нормальных условиях возможно образование не только фазы рутила, но и **мелкодисперсной** фазы анатаза. Нередко это и наблюдают при приготовлении высокодисперсного TiO_2 .

(б) Пример с сохранением значения σ при фазовом переходе

Рассмотрим упрощенную ситуацию, когда при переходе кристаллической модификации α в модификацию β значение коэффициента

* Для температур, отличных от 0 К, в [16] расчетным путем получена температурная зависимость значений σ (в Дж/м²):

$$\sigma_{\text{ру}} = 1,91 + 1,48 \cdot 10^{-4} (T - 298), \quad \sigma_{\text{ан}} = 1,32 + 1,48 \cdot 10^{-4} (T - 298).$$

σ не претерпевает значительных изменений, т.е. $\sigma_i \approx \text{const}$. В силу малых изменений в размерах наночастиц при фазовых переходах можно считать $r_\alpha \approx r_\beta$, т. е. $\rho_{\text{лапл},\alpha} \approx \rho_{\text{лапл},\beta}$. Пусть при этом $p \approx 1$ бар. Поскольку при равновесном фазовом переходе

$$\mu_\alpha = \mu_\beta,$$

то

$$-(\Delta_\phi H^\circ - T\Delta_\phi S^\circ) \approx \Delta_\phi \tilde{V} \cdot p_{\text{лапл}},$$

где $\Delta_\phi H^\circ = \Delta_f H_\beta^\circ - \Delta_f H_\alpha^\circ$, $\Delta_\phi S^\circ = S_\beta^\circ - S_\alpha^\circ$, $\Delta_\phi \tilde{V} = \tilde{V}_\beta - \tilde{V}_\alpha$.

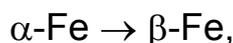
Отсюда

$$T(r) \approx \frac{\Delta_\phi H^\circ}{\Delta_\phi S^\circ} + \frac{\Delta_\phi \tilde{V}}{\Delta_\phi S^\circ} p_{\text{лапл}} = T_\infty + \frac{\Delta_\phi \tilde{V}}{\Delta_\phi S^\circ} \frac{2\sigma}{r}.$$

Поскольку $\tilde{V}_i = \frac{M}{\rho_i}$, где M – молекулярная масса кристаллического вещества, а ρ_i – его плотность фазы i , то

$$T(r) \approx T_\infty + \frac{M \left(\frac{1}{\rho_\beta} - \frac{1}{\rho_\alpha} \right)}{\Delta_\phi S^\circ} \frac{2\sigma}{r} \approx T_\infty + \frac{M(\rho_\alpha - \rho_\beta)}{\rho^2 \cdot \Delta_\phi S^\circ} \frac{2\sigma}{r}.$$

Рассмотрим для примера фазовый переход



который в массивных системах происходит при 1033 К и для которого $\Delta_\phi S_{298}^\circ = 1,34$ Дж / моль · К. Учитывая, что $\rho(\alpha\text{-Fe}) \approx 7,67$ см³ и $\rho(\beta\text{-Fe}) \approx 7,6$ г / см³, а $M_{\text{Fe}} = 55,9$ и $\sigma \approx 2$ Дж / м², для сферических частиц радиуса $r = 10$ нм найдем

$$T(r) - T_\infty \approx \frac{5,59 \cdot 0,07 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 10^{-5}}{(7,67)^2 \cdot 1,34 \cdot 10^{-8}} \approx 200 \text{ К}.$$

Таким образом, фазовый переход $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \beta\text{-Fe}$ в обсуждаемых частицах должен происходить при температуре на 200 К выше, чем в массивных фазах железа.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что диспергирование твердых фаз может существенно сказываться на устойчивости их фазовых модификаций. Безусловно, такую возможность надо принимать во внимание при приготовлении катализаторов и носителей.

2.6. Равновесная форма свободных и нанесенных на подложку микрочастиц

Если пренебречь взаимодействием микрочастиц с носителем или другой окружающей средой, равновесной формой малой частицы неорганического вещества с минимальным числом нескомпенсированных валентностей и, таким образом, минимальной избыточной поверхностной энергией, является микрокристалл с габитусом (формой), определяемым поверхностным натяжением на различных гранях в соответствии с правилом Вульфа. Для частиц металлов с ГЦК-решеткой и с размерами менее ($2 \div 2.5$) нм устойчивый габитус частицы определяется законами квантовой химии и соответствует октаэдру с гранями, соответствующими плотнейшей упаковке атомов, а для частиц размерами более 3 нм – кубookтаэдру (см. также [5,11]). В микрокристаллах большего размера действуют законы классической непрерывной фазы термодинамики и габитус объемного металла не зависит от дисперсности.

Число атомов с низким координационным числом (к.ч.) растет по мере уменьшения размера частицы, т. е. по мере уменьшения числа атомов в частице. На рис. 2.11 представлена октаэдрическая модель малой частицы металла типа Ni или Pt с ГЦК-решеткой с числом атомов на ребре 9 и общим числом 489 атомов в частице. На рисунке видны три типа поверхностных атомов с разным к.ч.: центры S_9 на плоскости (111) октаэдра, центры S_7 на ребрах и центры S_4 в вершинах октаэдра. Индексы при S означают координационное число атома, т. е. число его ближайших соседей.

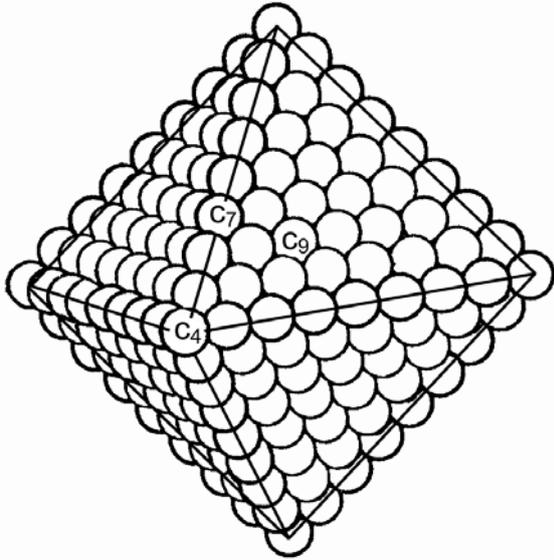


Рис. 2.11. Модель октаэдрической частицы из 489 атомов. Приведенный размер частицы равен 0,73 нм (см. текст и [17])

На рис. 2.9 приведена зависимость доли поверхностных атомов с разными к. ч. – C_9 , C_7 и C_4 – от приведенного размера октаэдрической частицы $d_{пр} = 0,1105\sqrt[3]{N}$, где N – число атомов в частице. Суммарное число атомов C_4 в вершинах октаэдра всегда равно 6, и их доля быстро падает с ростом размера частицы. Число атомов C_7 линейно связано с размером ($N_7 \sim d_{пр}$), а число атомов C_9 – с квадратом размера ($N_9 \sim d_{пр}^2$). В кристаллах размером более 2,0 нм на поверхности преобладают атомы C_9 , между 0,8 и 1,5 нм – атомы C_7 , ниже 0,5 нм – атомы C_4 . Изучение физических свойств нанесенных металлов показывает, что наибольшие изменения наблюдаются в довольно узком интервале размеров – от 1 до 4 нм. Существенно, что при таких размерах свойства микрокристалла уже можно достаточно корректно описывать термодинамикой сплошной среды. Для кристаллов с размерами более 10–20 нм доля атомов на ребрах и гранях кристаллов становится настолько малой, что эффекты, связанные с влиянием координационных чисел атомов на поверхности кристалла, становятся практически ненаблюдаемыми.

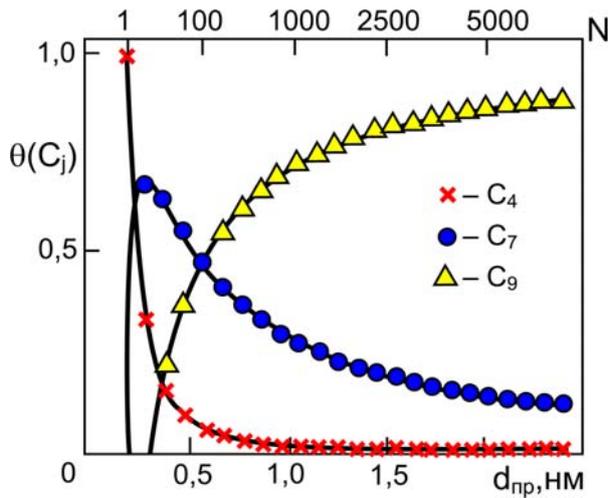


Рис. 2.12. Зависимость доли $\theta(c_j)$ поверхностных атомов, находящихся на вершинах (C_4), на ребрах (C_7) и на поверхности (C_9) октаэдрической частицы Pt от приведенного размера частицы $d_{пр}$ по Ф. Ван Хардевелду и Р. Хартогу, (см. текст и [17]).

$$\theta(C_j) = N(c_j)/N_s,$$

где $N(C_j)$ – число поверхностных атомов с координационным числом C_j , N_s – полное число атомов, находящихся на поверхности

Из рис. 2.12 видно, что доля поверхностных атомов платины составляет 10 % уже при $d_{пр} \sim 0,5$ нм (см. оценки, сделанные в разделе 2.1 для сферических частиц). При числе атомов, не точно соответствующем числу атомов в «совершенном» микрокристалле, образуются незавершенные структуры октаэдра, кубookтаэдра и др. Рост правильного микрокристаллов происходит путем образования зародышей с последующим ростом у особых «центров роста» (см., например, Рис. 2.13).

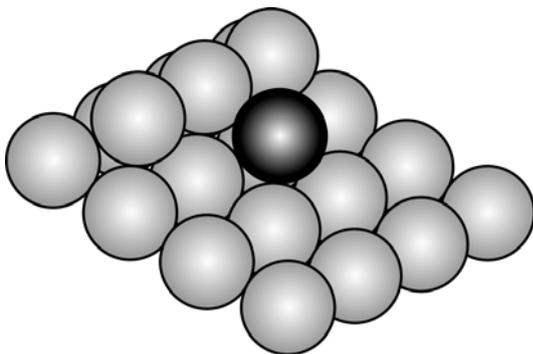


Рис. 2.13. Модель атома (помечено темным цветом), занимающего «центр роста» на плоскости (100) (по [17])

Рост новой грани начинается с этих центров и происходит до тех пор, пока плоскости граней монокристаллов не окажутся максимально покрытыми. При этом по заполнении вершин и ребер образуется, например, новый кубookтаэдр и новый «центр роста» начи-

нает образование новой плоскости. Доля атомов, находящихся в «дефектных» поверхностных позициях, возрастает с уменьшением размера частиц.

Нередко полагают, что наличие «центров роста» с незаполненной координационной сферой определяют особые каталитические и адсорбционные свойства микро- и нанокристаллов. В известной степени эти центры аналогичны по свойствам атомам на ступеньках монокристалла. Доля поверхностных атомов – «центров роста» проходит через максимум при $d \sim (2.0 \div 2.5)$ нм.

Как показано в разд. 2.1, при размерах частиц меньше 1 нм следует говорить уже не о микрокристалликах, а о кластерах металла. В то же время для частиц размером более 2–3 нм характерно число составляющих атомов ≥ 1000 , и поэтому таким частицам присущи свойства настоящих металлов и их можно рассматривать как непрерывную фазу.

При достаточно большом (более 10 нм) размере наночастиц их форма определяется в значительной мере термодинамическими факторами, в том числе описанных выше правилом Вульфа. В реальных нанесенных металлических катализаторах форма частиц зависит также от их взаимодействия с носителем.

Очевидно, что вследствие различной кривизны поверхности Лапласово давление под вершинами атомов выше, чем под ребрами, а давление под ребрами выше, чем под плоскими гранями.

2.6.1. Равновесная форма микрочастиц, моделируемых непрерывной фазой

Для кристаллической твердой фазы типична анизотропия ее свойств по разным кристаллографическим осями и, как следствие, возможно различие значений σ для разных кристаллографических

граней. В результате при установлении равновесия анизотропного микрокристалла с паром вещества микрокристалла, равновесный габитус (форма) свободного микрокристалла определяется упомянутым в разделе 2.5 соотношением **Вульфа**:

$$\frac{\sigma_i}{h_i} \cong \text{const},$$

где σ_i – величина поверхностного натяжения для грани «i», а h_i – длина нормали от центра массы микрокристалла к этой грани (см. рис. 2.6 и 2.14,а). В случае нахождения микрокристалла на поверхности твердого тела равновесный габитус микрокристалла может стать существенно иным.

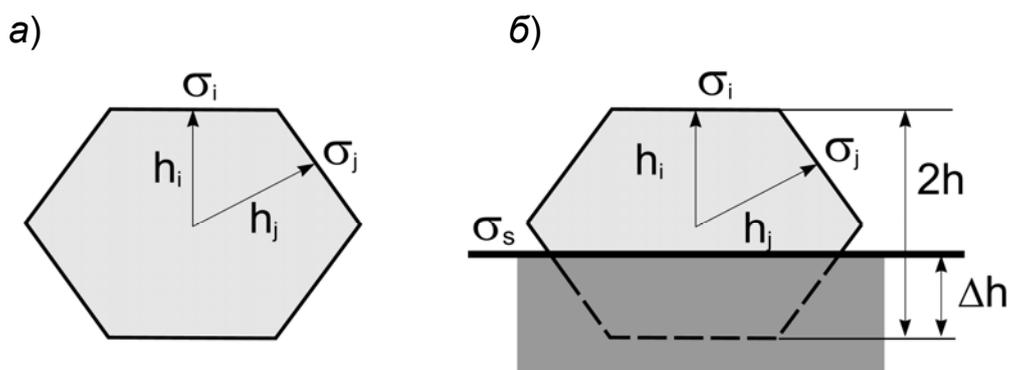


Рис. 2.14. Иллюстрация к правилам Вульфа для свободного микрокристалла (а) и Вульфа-Каишева для усеченного микрокристалла на поверхности (б)

Рассмотрим равновесное состояние микрочастицы фазы некоторого твердого субстрата D, нанесенного на поверхность другой твердой фазы S (см. рис. 2.15, практически дублирующий рис. 2.3, сделанный для жидкой фазы).

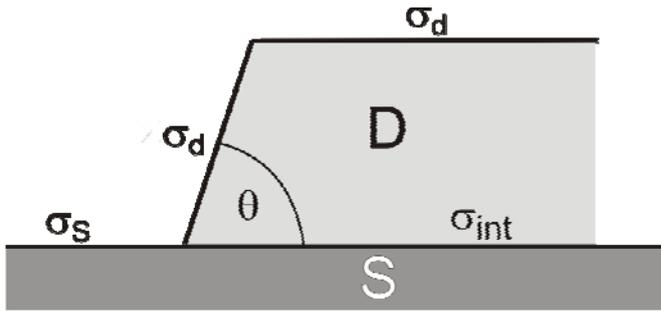


Рис. 2.15. К рассмотрению равновесия микрочастицы твердого тела на поверхности

Как показано в разд. 2.5, коэффициент (энергию) адгезии β диспергированного изотропного субстрата D (т. е. когда значение σ_d одинаково на всех плоскостях этого субстрата) на подложке S определяют как

$$\beta = \sigma_S + \sigma_d - \sigma_{int}$$

где σ_{int} – межфазная энергия взаимодействия подложки с нанесенной фазой.

Из уравнения Юнга–Дюпре (2.14) видно, что для полного смачивания поверхности (при $\theta = 0$) в случае субстрата в любом агрегатном состоянии необходимо, чтобы энергия адгезии была как минимум вдвое больше коэффициента поверхностного натяжения фазы микрочастицы. Абсолютное отсутствие смачивания соответствует $\theta = 180^\circ$ и нулевой энергии адгезии.

В случае, когда микрочастица стабилизирована на подложке, его равновесная форма зависит от энергии адгезии микрочастицы к субстрату подложки. Для рассмотрения этого случая теорема Вульфа была модифицирована Каишевым и Виттерботтомом [18]. Равновесный микрочастица теперь оказывается усеченным на высоту Δh (см. рис. 2.15,б).

$$\Delta h/h = \beta/\sigma_d,$$

причем рассматриваемое поверхностное натяжение σ_d соответствует грани, параллельной плоскости субстрата, на котором стабилизирован микрочастица. Это уравнение в некотором плане анало-

гично уравнению Юнга–Дюпре, но не эквивалентно ему, т. к. углы между фасетой фазы, находящейся в контакте с субстратом подложки, и самого субстрата не эквивалентны углу контакта.

Когда энергия адгезии равна или больше, чем $2\sigma_d$, $\Delta h = 2h$. Это означает, что нанесенное вещество образует двумерный слой (т. е. нанесенный компонент «растекается»).

В случае, когда $\beta = 0$, $\Delta h = 0$, т.е. равновесная форма нанесенного кристалла является такой же, как и у свободного кристалла.

Экспериментально растекаемость нанесенного субстрата по поверхности легко определить, исследуя соответствующими физическими методами зависимость интенсивности сигнала подложки от количества нанесенного компонента в монослоях (см. пример на рис. 2.16).

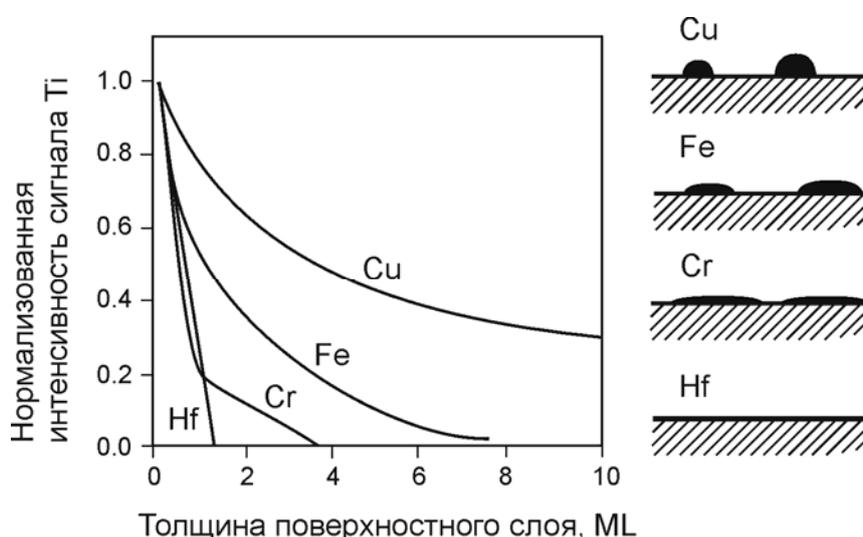


Рис. 2.16. Нормализованная интенсивность сигнала LETS от Ti как функция эквивалента нанесенной толщины фаз Cu, Fe, Cr и Hf (в единицах монослоев, ML), выращиваемых на грани монокристалла $\text{TiO}_2(110)$. Смачиваемость поверхности металлом увеличивается в ряду $\text{Cu} < \text{Fe} < \text{Cr} < \text{Hf}$ (по [19]).

2.6.2. Изменение формы микрочастиц под влиянием адсорбции

Адсорбция изменяет коэффициент поверхностного натяжения σ . Если микрочастица – микрокристалл, то после адсорбции на каждой грани возникнут новые значения σ_i , и по правилу Вульфа равновесный габитус микрокристаллов изменится.

Зависимость значения σ твердой фазы от адсорбции на ней посторонних молекул рассмотрена в разделе 2.2.3. В простейшем случае адсорбции по Ленгмюру

$$\sigma_i = \sigma_{i0} + \frac{RT}{a} \ln(1 - \theta_i) < \sigma_{i0},$$

где θ_i – степень покрытия поверхности конкретной грани i адсорбатом. Как следствие, при адсорбции может происходить разное для разных кристаллических плоскостей изменение σ_i , и форма (габитус) микрокристалла в случае адсорбции также может меняться.

Данные изменения формы наблюдали методом электронной микроскопии *in situ*, например, для нанокристаллов меди в присутствии газовой фазы, содержащей CO и H₂ (рис. 2.17–2.18). Существенно, что изменения габитуса наночастиц могут быть обратимыми (см. рис. 2.18)

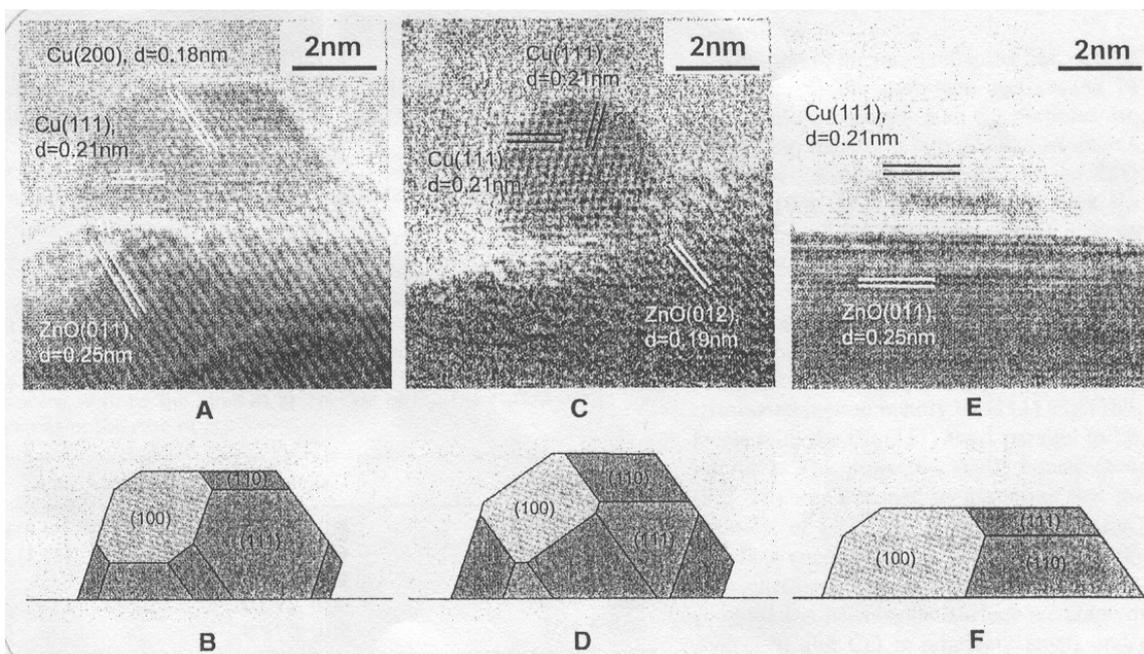


Рис. 2.17. Электронная микрофотография (А, С и Е) катализатора Cu/ZnO в различном газовом окружении и соответствующие конструкции нанокристаллов по Вульфу (В, D и F) при 220 °С. А – в 1 мбар H₂; С – в смеси H₂ : H₂O = 3 : 1 при суммарном давлении 1,5 мбар; Е – в смеси 95 % H₂ + 5 % CO при суммарном давлении 5 мбар (по [20])

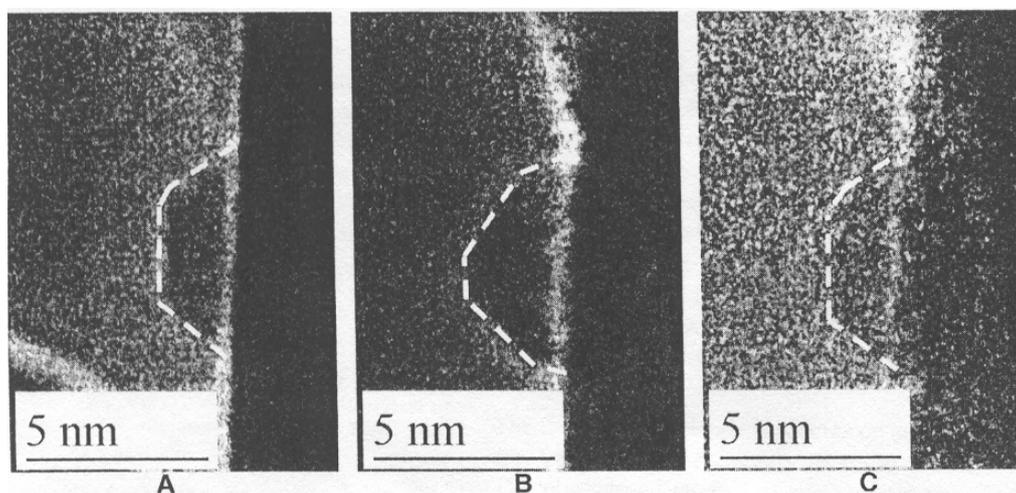


Рис. 2.18. Обратимые изменения габитуса нанокристалла меди на поверхности ZnO (то же, что на рис. 2.17). Последовательные изменения: А – H₂ при 1,5 мбар; В – H₂ : H₂O при суммарном давлении 1,5 мбар; С – H₂ при 1,5 мбар (по [20])

2.6.3. Размеры и форма малых металлических частиц, которые нельзя моделировать непрерывной фазой

Современные физические методы позволяют получать большой объем экспериментальных данных о размерах, форме и свойствах малых частиц (кластеров атомов) металла, которые еще нельзя аппроксимировать непрерывной фазой.

При низких покрытиях поверхности носителя металлом, θ_M , и низких температурах обычно стабилизируются изолированные атомы металла, удерживаемые близ поверхностных дефектов носителя. Затем с ростом θ_M при низких температурах (< 300 °C) эти атомы объединяются и образуют двумерные островки моноатомной толщины. Дальнейшее увеличение количества металла на поверхности приводит к началу формирования кристаллической структуры.

При этом форма наночастиц может существенно зависеть от процедуры подготовки образца. Например, по данным EXAFS платиновые наночастицы, адсорбированные на многих оксидах (например Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 и т.д.), после восстановления водородом при 300 °C имеют трехмерную структуру и состоят из 11 атомов Pt. При 450 °C в водороде трехмерные кластеры Pt превращаются в плоские пластинки толщиной от 1 до 10 атомных слоев. Это превращение сопровождается удалением водорода, хемосорбированного на поверхности в ходе восстановления и локализованного между Pt пластинкой и подложкой Al_2O_3 ; при этом расстояние Pt–O уменьшается от 0.27 до 0.22 нм (рис. 2.19). Таким образом возникает прочная связь между атомами Pt и O и пластинчатая структура становится термодинамически более устойчивой. Подобные пластины могут обладать высокой каталитической активностью.

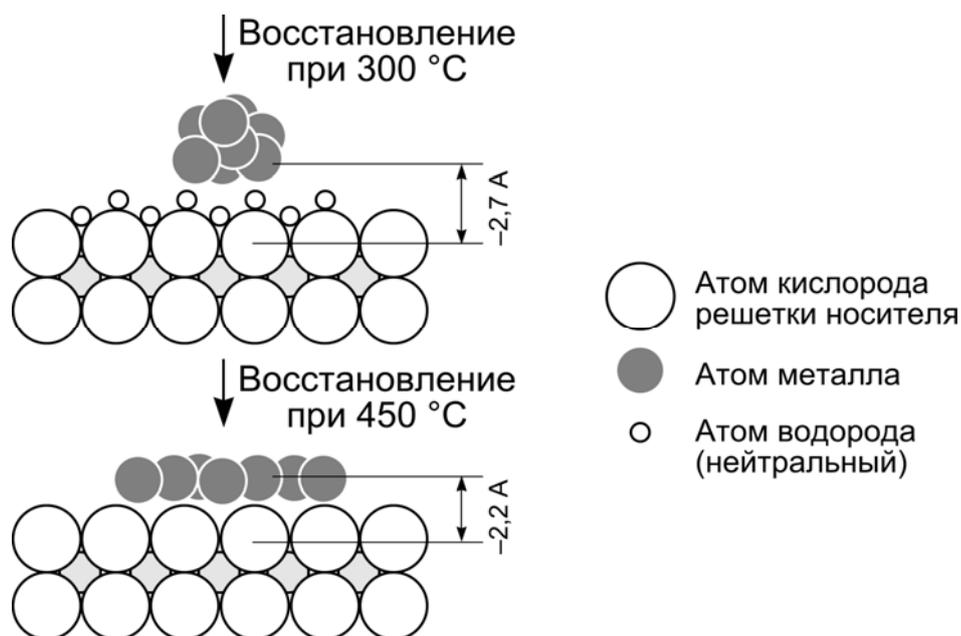


Рис. 2.19. Схема образования частицы металла на поверхности оксида при его восстановлении при 300 °С и 450 °С (по [17])

При температуре >500 °С в водороде плоские Pt-кластеры вновь превращаются в трехмерные хорошо сформированные кристаллы. В условиях реального катализа плоские частицы также мало устойчивы. Повышение температуры и действие реакционноспособной среды приводит к ускорению процессов диффузии металлических частиц на носителе и, как следствие, к перекристаллизации (коагуляции) наночастиц и их спеканию. При этом в разных системах происходят сложные процессы деформации нанокристаллов, образования пленок, исчезновения малых частиц при их слиянии или, наоборот, их диспергирования.

Стабилизацию малых частиц на носителе можно осуществить за счет иммобилизирующих добавок-промоторов. Например, модифицирование поверхности Pt/Al₂O₃ добавкой WO₃ стабилизирует и даже увеличивает дисперсность Pt наночастиц при прогреве в H₂ до

800 °С. Добавки оксидов Fe и Cr стабилизируют кластеры Pt, Pd и Rh в цеолитах.

Следует отметить, что попытки документально зафиксировать получение малых кластеров металла из нескольких атомов стало возможным только после появления физических методов типа зондовой микроскопии с лучше чем ангстремным разрешением, что позволяет идентифицировать такие кластеры и даже отдельные атомы.

2.7. Многокомпонентные дисперсные системы. Процессы сегрегации на поверхности

Используемые в катализе диспергированные объекты (тела), как правило, являются многокомпонентными. При этом состав поверхности твердого тела или жидкости может отличаться от состава объема этого же тела. **Явление отличия состава на поверхности раздела фаз от среднего или объемного состава конденсированной фазы называют сегрегацией.** Сегрегация может иметь очень большое значение для катализа и приготовления катализаторов.

Наиболее просто рассмотреть явление сегрегации в сплавах металлов.

Рассмотрим металл В, который растворен в небольшой концентрации в другом металле А. Металл В может иметь тенденцию сегрегировать на поверхности А, если он по какой-либо причине образует более прочные связи с поверхностью А, чем с объемом А. Типичная энергетическая диаграмма для бинарных сплавов металлов показана на рис. 2.20.

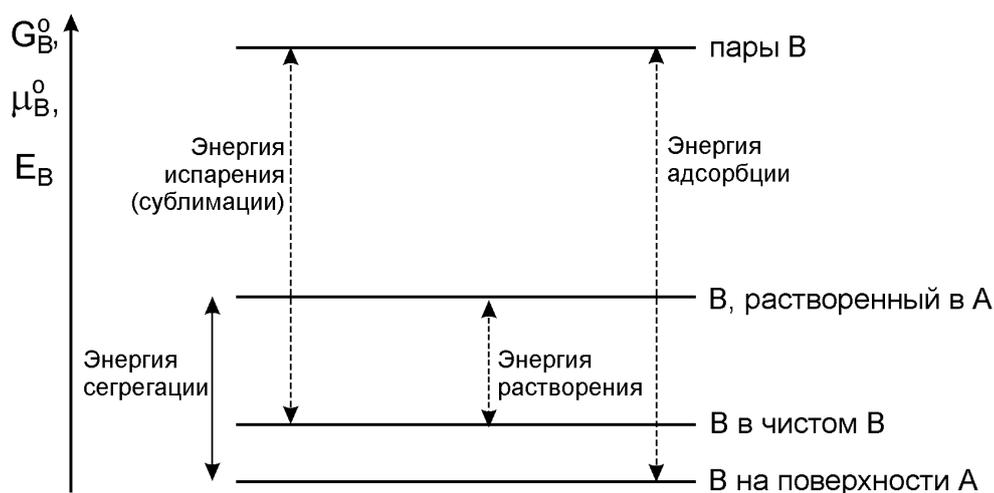


Рис. 2.20. Типичная энергетическая диаграмма стандартных значений энергетических параметров компонента В для бинарного сплава металлов А и В с учетом энергии испарения, растворения и адсорбции металла В в металле А

На рис. 2.21 приведен пример энергетической диаграммы для конкретной системы никель-сера.

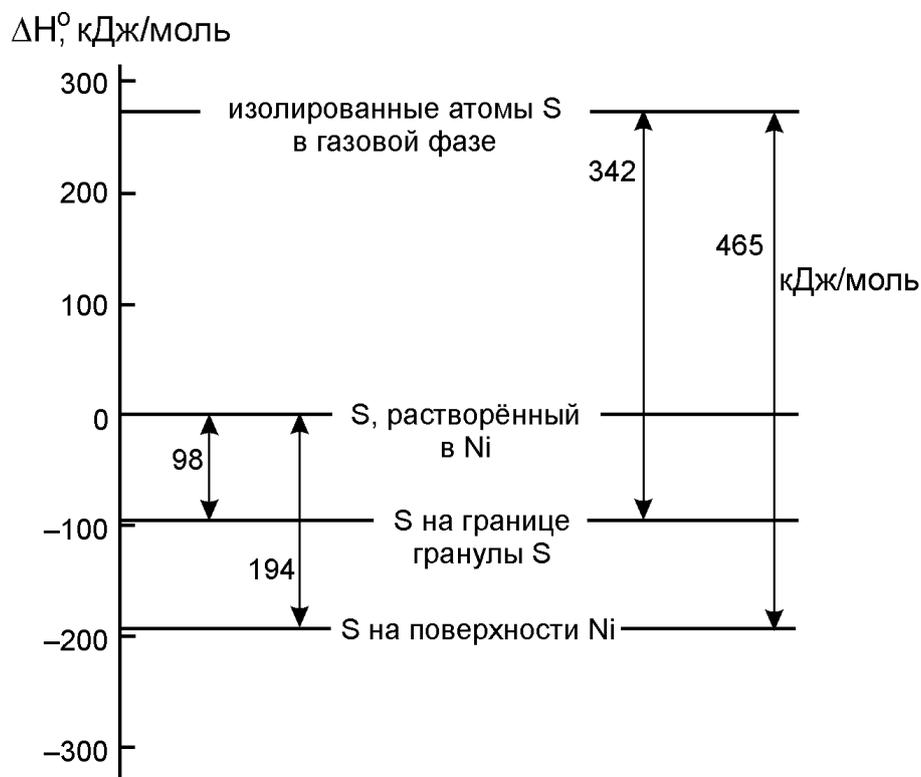


Рис. 2.21. Энергетическая диаграмма для стандартных значений энтальпии серы в системе никель-сера. Существенно, что сера связана с поверхностью никеля сильнее, чем с объемом никеля. Для сублимации металлического никеля $\Delta_{\text{субл}}H = 424$ кДж/моль (по [2])

Концентрацию вещества в поверхностных слоях обычно выражают в сопоставлении с его концентрацией в объеме. Наиболее простой путь – сопоставлять безразмерные мольные (атомные) доли интересующего нас компонента i в объеме и на поверхности, x_i^V и x_i^S , соответственно. Можно также анализировать избыточную поверхностную концентрацию компонента B , которая в соответствии с рекомендацией ИЮПАК выражается как

$$\Gamma_B = \frac{n_B}{A},$$

где величина Γ_B имеет размерность поверхностной концентрации, например, моль/м². Здесь n_B – избыточное число молей атомов В на поверхности площадью А по сравнению с числом молей атомов В в объеме, который должен был бы содержать то же число молей обоих типов атомов, что и рассматриваемая часть поверхности.

На 1 см² поверхности находится $\sim 10^{15}$ атомов. Поэтому если 90 % от этих атомов являются атомами В ($x_B^S = 0,9$), в то время как в объеме только 50 % из 10^{15} являются атомами В ($x_B^V = 0,5$), избыточное содержание атомов на поверхности равно

$$n_B = 0,9 \cdot 10^{15} - 0,5 \cdot 10^{15} = 0,4 \cdot 10^{15},$$

а избыточная поверхностная концентрация

$$\Gamma_B = 0,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}.$$

В целях упрощения термодинамического анализа поверхность нередко рассматривают как отдельную фазу, характеризующимся своим составом, который может быть отличным от состава объемной фазы. Поэтому изменение избыточной поверхностной концентрации при изменении поверхности можно найти путем, например, мысленных экспериментов, предложенных Вагнером (см. рис. 2.22).

В этом мысленном эксперименте в термостатированной трубке находится двухкомпонентная система, например, жидкая Hg и газообразная HCl (рис. 2.11). При повороте трубки из вертикального положения в горизонтальное на 90° поверхность раздела фаз изменяется очень сильно. Вследствие этого на поверхности адсорбируется большее количество HCl, что ведет к уменьшению давления HCl.

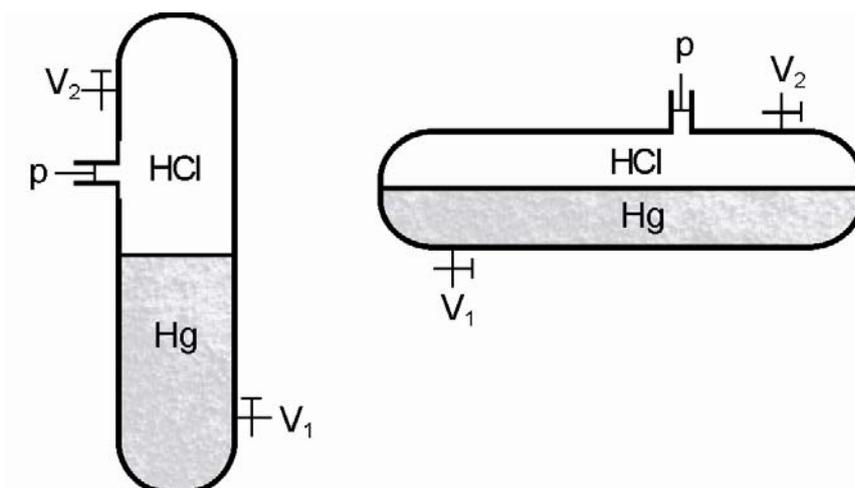


Рис. 2.22. Мысленный эксперимент Вагнера с поворотом трубки (по [2])

Число молей HCl, которые надо добавить на единичное изменение межфазной поверхности A , может быть использовано как определение избыточной поверхностной концентрации для HCl:

$$\Gamma_{\text{HCl}} = \left(\frac{\partial n_{\text{HCl}}}{\partial A} \right)_{T, p, V, n_{\text{Hg}}}$$

Аналогично, избыточная поверхностная концентрация для второго компонента Hg

$$\Gamma_{\text{Hg}} = \left(\frac{\partial n_{\text{Hg}}}{\partial A} \right)_{T, p, V, n_{\text{HCl}}}$$

Изменение состава поверхности изменяет коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Согласно Гиббсу, учет изменения давления в газовой фазе при изменении адсорбции при точном выводе изменения значения σ , связанного с изменением избыточной поверхностной концентрации, дает

$$\Gamma_i = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_T,$$

где Γ_i – избыточная поверхностная концентрация компонента i , а $d\mu_i$ – изменение химического потенциала этого компонента, сопря-

женное с размещением дополнительных атомов i -го компонента на поверхности.

Действительно, полный потенциал Гиббса системы с разделом фаз

$$G = \sum_i \mu_i n_i - S \cdot T + \sigma A,$$

где μ_i и n_i относятся к объемным компонентам, а символом S обозначена энтропия, связанная с наличием поверхности.

При небольшом повороте трубки

$$dG = \sum_i (d\mu_i \cdot n_i + \mu_i \cdot dn_i) - dS \cdot T - S \cdot dT + d\sigma \cdot A + \sigma \cdot dA.$$

Поскольку при повороте

$$dG = 0$$

и одновременно за счет установления термодинамического равновесия внутри трубки

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i - TdS + \sigma dA = 0,$$

то справедливо соотношение

$$\sum_i n_i d\mu_i - SdT + d\sigma \cdot A = 0.$$

Отсюда

$$d\sigma = \frac{S}{A} dT - \sum_i d\mu_i \frac{n_i}{A} = S^s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Это уравнение часто записывают в виде **уравнения Гиббса** для поверхности

$$d\sigma = S^s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i.$$

Для изотермической системы

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (2.29)$$

Это уравнение является общим и его можно использовать для расчета поверхностной сегрегации в сплавах, если есть информация о зависимости присутствующих в выражении (2.29) величин от представляющих интерес параметров.

(Частный случай изменения значения σ в случае идеальной адсорбции по Ленгмюру рассмотрен в разделе 2.2.3.)

2.7.1. Поверхностная сегрегация в идеальной двухкомпонентной системе

Рассчитаем сегрегацию компонентов для простейшей двухкомпонентной системы, состоящей из компонентов А и В, рассматривая поверхностный слой как отдельную фазу, свойства которой соответствуют идеальному раствору, т. е. раствору, для которого энтальпия смешения компонентов H^M равна нулю.

Для разбавленного раствора компонента i в объеме

$$\mu_i^v(x_i^v) = \mu_i^{o,v} + RT \ln x_i^v,$$

где μ_i^v и $\mu_i^{o,v}$ – химические потенциалы в объеме раствора и чистого компонента, соответственно, а x_i^v – мольная (атомная) доля i -го компонента в объеме.

На поверхности за счет наличия избыточной поверхностной энергии

$$\mu_i^s(x_i^s) = \mu_i^v + \sigma a_i = \mu_i^{o,s} + RT \ln x_i^s,$$

где $a_i \sim 10^5$ м²/моль – поверхность, занимаемая 1 молем компонента i в бинарной системе, x_i^s – мольная доля компонента i на поверхности, σ – поверхностное натяжение для **бинарной** системы.

Поскольку для системы с **плоской поверхностью** в равновесии химические потенциалы μ_i^V компонента i в обеих (объемной и поверхностной) фазах одинаковы, то

$$\mu_i^V(x_i^V) = \mu_i^{0,V} + RT \ln x_i^V = \mu_i^S(x_i^S) = \mu_i^{0,S} + RT \ln x_i^S - \sigma a_i$$

и

$$\sigma a_i = -\mu_i^{0,V} - RT \ln x_i^V + \mu_i^{0,S} + RT \ln x_i^S.$$

Для чистой однокомпонентной системы, когда $x_i^S = x_i^V = 1$, выполняется соотношение

$$\mu_i^{0,S} - \mu_i^{0,V} = \sigma_i a_i,$$

где σ_i – поверхностное натяжение для **чистого** компонента i . Таким образом,

$$\sigma a_i = \sigma_i a_i + RT \ln x_i^S - RT \ln x_i^V$$

или

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{a_i} \ln(x_i^S/x_i^V)$$

(сравни с выражением (2.9)).

Полагая, что $a_A \approx a_B \approx a$, получаем два равенства

$$\sigma a = \sigma_A a + RT \ln x_A^S - RT \ln x_A^V = \sigma_B a + RT \ln x_B^S - RT \ln x_B^V.$$

Отсюда следует

$$\frac{x_B^S}{x_A^S} = \frac{x_B^V}{x_A^V} \exp\left\{\frac{(\sigma_A - \sigma_B)a}{RT}\right\} \quad (2.30)$$

или

$$\frac{x_B^S}{1-x_B^S} = \frac{x_B^V}{1-x_B^V} \exp\left\{\frac{(\sigma_A - \sigma_B)a}{RT}\right\}.$$

Таким образом, поверхность в условиях термодинамического равновесия обогащена, по сравнению с объемом, компонентом с

меньшим значением σ_i для чистого компонента. Существенно, что при $\sigma_B < \sigma_A$, мольная доля компонента В на поверхности экспоненциально возрастает с увеличением разности σ_B и σ_A , приводя к заметной поверхностной сегрегации. С ростом температуры системы сегрегация уменьшается.

Типичными многокомпонентными системами с ярко выраженными каталитическими свойствами являются **сплавы металлов**.

Поскольку для металлов

$$\sigma_i a \approx 0,16 \cdot \Delta_{\text{субл}} H_i,$$

где $a \sim 4 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{моль}$ – удельная площадь, занимаемая одним мо-
лем атомов металла, то

$$\frac{x_B^S}{x_A^S} \approx \frac{x_B^V}{x_A^V} \exp \left\{ \frac{0,16(\Delta_{\text{субл}} H_A - \Delta_{\text{субл}} H_B)}{RT} \right\}. \quad (2.31)$$

Например, для близкого по свойствам к идеальному раствору сплава серебра с золотом поверхность оказывается обогащенной серебром, поскольку $\sigma_{\text{Ag}} = 1,14 \text{ Дж} / \text{м}^2$, а $\sigma_{\text{Au}} = 1,41 \text{ Дж} / \text{м}^2$. При этом при $T \sim 300 \text{ К}$

$$\begin{aligned} \exp \left\{ (\sigma_{\text{Au}} - \sigma_{\text{Ag}}) a / RT \right\} &\sim \exp \left\{ \frac{(1,41 - 1,14) \cdot 4 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}}{8,31 \cdot 300 \text{ Дж/моль}} \right\} \approx \\ &\approx \exp \left\{ \frac{0,27 \cdot 4 \cdot 10^4}{8,31 \cdot 300} \right\} \approx \exp(4,33) \approx 76. \end{aligned}$$

На рис. 2.23 приведены сделанные в рамках указанной модели расчеты обогащения поверхностного слоя для разных значений $\Delta\sigma = \sigma_B - \sigma_A$.

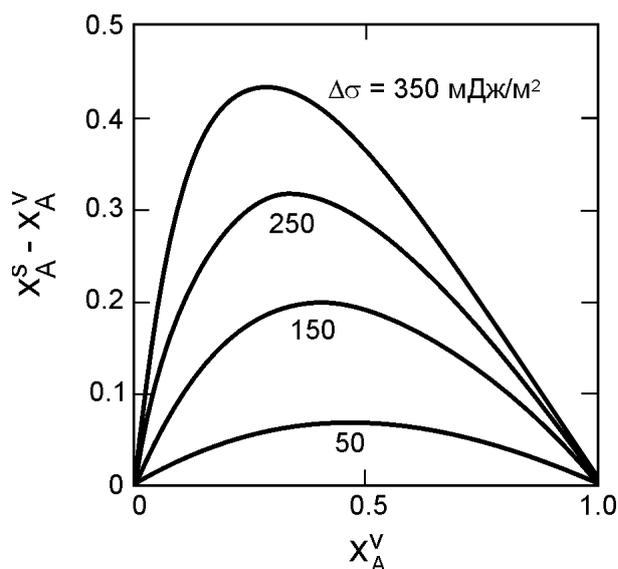


Рис. 2.23. Обогащение поверхности компонентом А как функция мольной доли этого компонента x_A^V в объеме раствора для различных значений $\Delta\sigma = \sigma_B - \sigma_A$ при 1000 К для модели идеального монослоя-раствора, находящегося в термодинамическом равновесии с объемом (по [21])

Многие сплавы металлов не являются идеальными растворами, но близки к «регулярным» растворам. Для регулярных растворов энтропия смешения описывается закономерностями идеального раствора. Однако в связи с различием энергий (энтальпий) межчастичных (межатомных) взаимодействий

$$E_{AB} \neq \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2},$$

где E_{ij} – энергия взаимодействия атомов i с атомами j , теплота смешения оказывается ненулевой и зависящей от состава раствора.

$$H^M = N_A z \left[E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \right] x_A^V \cdot x_B^V,$$

где N_A – число Авогадро, а z — координационное число атома металла в рассматриваемой объемной фазе, например, кристалле.

При этом движущей силой сегрегации на поверхности является различие в энергиях связи между атомами металлов А-В и энергиях связей А-А и В-В в чистых компонентах.

Если определить параметр

$$\Omega = N_A z \left(E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \right),$$

который непосредственно коррелирует с теплотой смешения H^M регулярного раствора:

$$\Omega = \frac{H^M}{x_A^v x_B^v} = \frac{H^M}{x_A^v (1 - x_A^v)},$$

и использовать вышеприведенный алгоритм анализа [2], можно получить:

$$\frac{x_B^s}{x_A^s} = \frac{x_B^v}{x_A^v} \exp \left\{ \frac{(\sigma_A - \sigma_B) a}{RT} \right\} \exp \left\{ \frac{\Omega(1+m)}{RT} [(x_B^v)^2 - (x_A^v)^2] + \frac{\Omega l}{RT} [(x_B^s)^2 - (x_A^s)^2] \right\},$$

где l – доля ближайших соседей в плоскости поверхности, а m – доля ближайших соседей под слоем, содержащим атом поверхности.

Например, в решетке гексагональной симметрии на грани (111) для атома с $z = 12$ (три – «над», три – «под», шесть – «в» той же плоскости),

$$l = \frac{6}{12} = 0,5 \quad \text{и} \quad m = \frac{3}{12} = 0,25.$$

В этом приближении состав поверхности оказывается существенно зависящим от теплоты смешения, ее знака и величины, в дополнение к зависимости от разности коэффициентов поверхностного натяжения и температуре.

Сегрегация может наблюдаться не только в одном поверхностном слое атомов, но и в более глубоких слоях. При этом нередко в ситуации, когда внешний атомный слой твердого тела обогащен компонентом А, последующий слой будет обогащен компонентом В, и т. д., пока соотношение компонентов не сравняется с объемным (см. рис. 2.24).

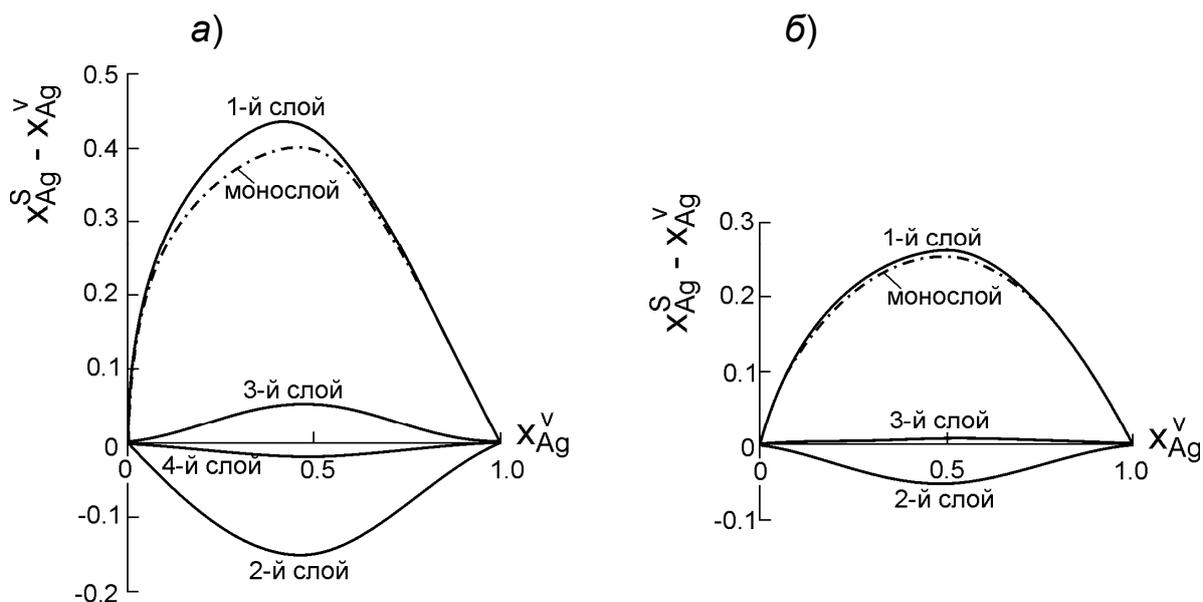


Рис. 2.24. Поверхностная сегрегация в системе Au-Ag, рассчитанная для нескольких поверхностных атомных слоев: обогащение поверхности серебром как функция объемного содержания Ag при 300 К (а) и 900 К (б) (по [2], с. 288)

Рассмотренная модель сегрегации подразумевает образование поверхностной фазы в виде **идеального** раствора с идеально смешиваемыми компонентами. В реальности поверхностная фаза может оказаться неидеальным раствором, для которого характерны те же черты, что и для трехмерных неидеальных растворов. Так, модель неидеальных регулярных растворов подразумевает возможность ситуаций, когда при достаточно низких температурах происходит расслоение системы на две несмешивающиеся фазы. Поэтому фазовая диаграмма поверхностной фазы может содержать области с ограниченной растворимостью одного компонента в другом, образования фаз постоянного состава и т. п. На реальной поверхности это может проявляться в виде образования островков фаз конкретного типа и т. п.

2.7.2. Химическая индуцированная сегрегация. Изменение избыточной поверхностной энергии при адсорбции

Рассмотренная выше сегрегация имеет равновесный характер и имеет место в вакууме. Однако возможна также и химически индуцированная сегрегация, обусловленная различием сродства компонентов твердого тела с реакционной средой. Движущей силой такой сегрегации является понижение поверхностного натяжения одного из компонентов при селективной сорбции на него адсорбата (см. раздел 2.2.3). Так, например, в атмосфере кислорода поверхность сплава нередко обогащена тем компонентом, который образует более прочные соединения с кислородом.

2.7.3. Неоднородная сегрегация компонентов в микрокристаллах

Вследствие наличия большого избыточного давления в микрокристалле вблизи точек с большой кривизной поверхности, а также различия энергий поверхностного натяжения для разных граней можно также ожидать и неравномерности сегрегации компонентов по вершинам и разным граням и ребрами монокристалла по сравнению с массивным телом с плоской поверхностью.

Обычно в зоны с наибольшей кривизной и наибольшей плотностью упаковки атомов «выжимаются» компоненты с наименьшим молярным объемом. Так, например, для Ag $\tilde{V}_{Ag} \approx 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$, в то время как для Au $\tilde{V}_{Au} \approx 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$. Поэтому можно ожидать, что равновесная поверхностная концентрация атомов Au в вершинах микрокристаллов сплава Ag–Au будет больше, чем это ожидается из соотношения (2.30).

2.7.4. Поверхность реальных сплавов металлов

Реальные сплавы металлов обычно представляют собой поликристаллические тела, состоящие из большого числа мелких (размером $(10^{-1} \div 10^{-5})$ см), различно ориентированных по отношению друг к другу кристаллитов (зерен). Фазы кристаллитов в сплавах представляют собой твердые растворы или химические соединения двух или более металлов. Получают сплавы смешением и расплавлением компонентов с последующим затвердеванием. Иногда применяют методы порошковой металлургии и механохимии. При этом состав поверхности сплава отражает в основном температуру приготовления частиц сплава и, в случае исследования его свойств при более низких температурах, может не соответствовать равновесному составу в режиме функционирования.

Поскольку поверхность можно рассматривать как отдельную поверхностную фазу, можно пытаться предсказать возможное число фаз на поверхности сплава, находящихся в равновесии с непрерывной объемной фазой (твердым раствором). При числе Φ возможных находящихся в равновесии фаз (одна из которых – объемная) и числе независимых компонентов $K = 2$ термодинамическая вариантность C рассматриваемой системы по правилу фаз Гиббса составляет:

$$C = 2 + K - \Phi = 2 + 2 - \Phi.$$

Видно, что при $\Phi = 3$ значение $C = 1$, т.е. в равновесии могут сосуществовать 2 поверхностные фазы, причем условия этого равновесия определяются фазовой диаграммой (типа, например, p – T диаграммы), сходной с фазовыми диаграммами однокомпонентных систем.

При сплавлении двух металлов А и В могут образоваться различные структуры: а) смешанный монофазный сплав – твердый рас-

твор A_nB_m постоянного состава; б) смесь отдельно существующих микрокристаллов А и В; в) микрокристаллы В в виде пленки, обволакивающей фазу А; г) сплав A_nB_m постоянного состава, поверхностный слой которого обогащен, например, компонентом А; д) двумерные поверхностные фазы, состав которых отличен от состава объема сплава; е) несколько фаз, в каждой из которых состав объема и поверхности одинаков.

Экспериментальное изучение структуры сплавов Au–Ag, образующих в объеме твердые растворы непрерывного состава во всем интервале концентраций, показало обогащение поверхности серебром, то есть металлом с меньшим значением σ ($\sigma_{Au} = 1,4 \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_{Ag} = 1,14 \text{ Дж/м}^2$), в соответствии с соотношением (2.30). Грань (100) обогащена Ag более, чем грань (111), потому что число связей, которые необходимо разорвать в металле для образования грани (100) больше, чем в случае грани (111). Обогащение поверхности серебром уменьшается с ростом температуры. Необходимо отметить, что обогащение поверхности серебром наблюдалось во внешнем поверхностном монослое. Второй поверхностный слой был, наоборот, обогащен золотом, что соответствует, как было показано в разд. 2.7.1, не идеальному, но регулярному раствору золота в серебре.

Более сложную картину показали детальные исследования В. Захтлером структуры Cu–Ni-сплавов. В общем случае, как и следовало ожидать, поверхность обогащена медью ($\sigma_{Ni} = 1,85 \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_{Cu} = 1,67 \text{ Дж/м}^2$). При достаточно высокой температуре получения сплава при любых концентрациях компонентов внутри частицы образуются истинные твердые растворы переменного состава. Однако в большинстве случаев для системы Cu–Ni на

поверхности образцов, полученных как методом сплавления, так и напылением металлических пленок, на поверхности образуются две метастабильные фазы из сплавов примерно постоянного состава: сплава I с 80 % Cu и 20 % Ni и сплава II с 2 % Cu и 98 % Ni. При этом соотношение количества этих фаз на поверхности сильно зависит от метода приготовления.

Сплавы Au–Pt похожи по свойствам на сплавы Cu–Ni ($\sigma_{Au} = 1,41 \text{ Дж/м}^2$, $\sigma_{Pt} = 2,34 \text{ Дж/м}^2$). В этом случае при низких температурах также образуются две фазы с последующим расслоением и обогащением поверхности сплавом, в котором преобладает металл с большей подвижностью атомов и меньшим поверхностным натяжением, в данном случае Au. Большое влияние на состав поверхности имеет и межгранулярная диффузия металла.

Применение метода дифракции медленных электронов (ДМЭ) к изучению поверхности сплавов показало в ряде случаев образование сверхструктур с периодом, значительно превосходящим период кристаллической решетки в объеме.

В присутствии примесей состав поверхности сплавов может сильно отличаться от состава поверхности чистых образцов. В наиболее детально исследованных сплавах металлов VIII группы (Ni, Pd, Pt) с металлами группы IB (Cu, Ag, Au) примеси S, O, C увеличивают концентрацию металла VIII группы на поверхности за счет образования прочных связей металл–неметалл.

2.7.5. Адсорбция и катализ на сплавах

На рис. 2.25 приведены данные различных авторов по зависимости адсорбционной и каталитической активности сплавов Cu–Ni в адсорбции H_2 и в разных реакциях. Сплавы получали в большинстве случаев в виде Cu–Ni-пленок, которые затем подвергали обработке

в разных условиях (водород, вакуум) и при разных температурах. В целом, активность сплавов уменьшается при уменьшении мольной доли Ni и переходе к Cu, и поэтому ее связывают с наличием никеля. Однако вид этих зависимостей различен. Например, для гидрирования этилена были получены зависимости 5 и 5'. Первая из них – линейная – соответствует отдельно существующим микрокристаллам практически чистых Ni и Cu, вторая – образованию микрокристаллов фаз промежуточного состава. Резкий спад активности при увеличении содержания Cu даже при малом содержании Cu (кривые 1–4) объясняют тем, что даже при малом содержании Cu в объеме сплава поверхность оказывается обогащенной медью. Наличие плато (кривые 4 и 6) объясняют существованием на поверхности фаз постоянного состава в широком интервале концентраций, что естественно при образовании поверхностного химического соединения меди с никелем с постоянным составом.

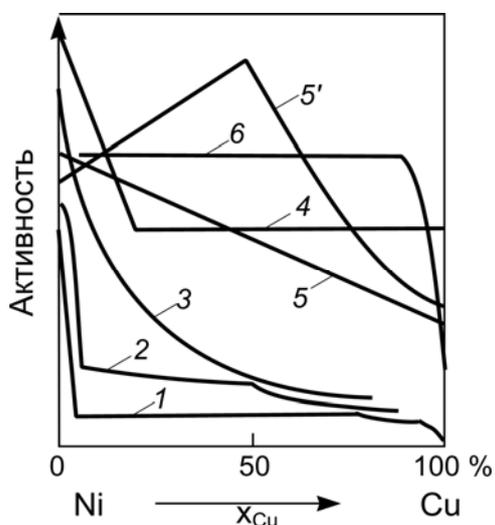


Рис. 2.25. Зависимость адсорбционной и каталитической активности Cu–Ni-сплавов от состава: 1 – для адсорбции H₂; 2 – для гидрирования бензола; 3 – для гидрогенолиза этана; 4 – для H₂-D₂-обмена; 5 и 5' – для гидрирования этилена; 6 – для гидрирования бутена-1 (по [17])

Согласно В. Захтлеру, при объяснении поверхностных свойств сплавов следует различать эффект ансамбля и эффект лигандов. В первом случае активность сплава определяется только взаимным расположением атомов Ni, а медь выполняет роль инертного разбавителя. В эффекте лигандов второй металл, в данном случае Cu,

изменяет электронные свойства Ni, а следовательно, его адсорбционную и каталитическую активность. Видно, что в описанных выше явлениях локальные эффекты оказываются более ярко выраженными, чем коллективные.

Это подтверждает и большое число других исследований зависимости адсорбционных и каталитических свойств сплавов активных металлов VIII группы с неактивными металлами группы IB от состава активного компонента. Найдено, что активность связана скорее с локальными свойствами поверхностных активных центров и резких изменений при заполнении электронами d-зоны металла VIII группы не наблюдается.

2.7.6. Структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные реакции

Правило Борескова относительно постоянства удельной каталитической активности и ее независимости от способа приготовления катализатора не является абсолютным. Известны и исключения.

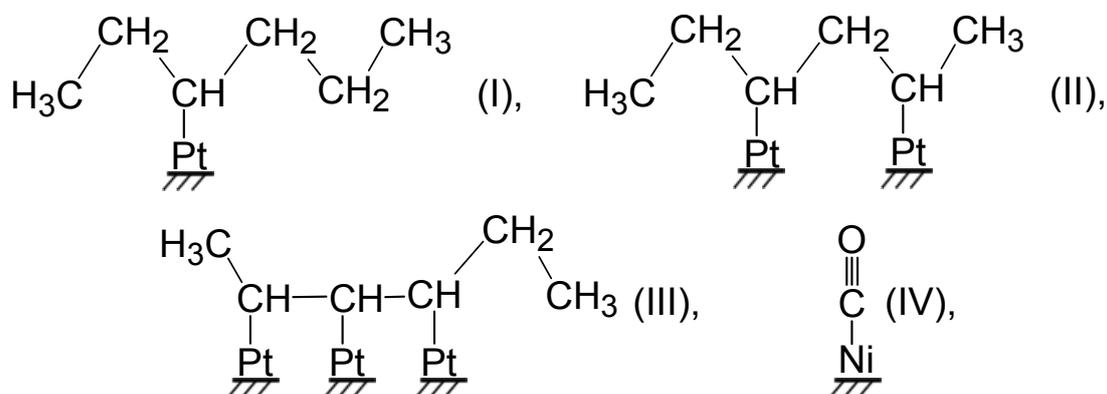
М. Будар предложил называть «облегченными» или «структурно-нечувствительными» реакции, в которых активность катализатора в расчете на один активный центр, или частота оборотов (turnover frequency, TOF) активного центра практически не зависит от способа его приготовления. Очевидно, что структурно-нечувствительные реакции соответствуют правилу Борескова, то есть ситуации, когда под действием реакционной среды активный компонент перестраивается в соответствии с законами равновесной (или неравновесной) термодинамики.

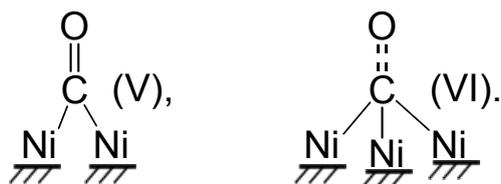
В отличие от структурно-нечувствительных, «затрудненные» или «структурно-чувствительные» реакции зависят от предыстории («биографии») катализатора, размера его частиц и нередко методов

его приготовления. Подробно зависимость свойств катализатора от размера частиц, обусловленная связью размера и химического потенциала материала активного компонента, рассмотрена в разделе 8.4. Здесь же обсуждаются возможные причины зависимости свойств от факторов, связанных с составом поверхности катализатора.

Разбавление активного металла (металл VIII группы) неактивным (металл группы IB) по-разному действует на структурно-нечувствительные и структурно-чувствительные реакции. В первых из них удельная активность в расчете на один поверхностный атом активного металла при разбавлении не изменяется. К таким реакциям относится гидрирование, изомеризация и диспропорционирование олефинов, протекающие в результате хемосорбции субстрата на одном активном центре. Такой реакцией является и окисление CO на переходных металлах. В отличие от упомянутых реакций, затрудненные реакции протекают на центре, обеспечивающем многоточечную хемосорбцию субстрата, и каталитическая активность может резко падать с разбавлением активного компонента неактивным. Такой реакцией является, например, гидрогенолиз C–C-связи углеводородов.

Ниже на схеме показаны однотоочечная (I, IV), двухточечная (II, V) и трехточечная (III, VI) формы адсорбции углеводорода и CO на Pt и Ni:





В случае одноточечной адсорбции в реакции с участием структур I и IV типа будет наблюдаться линейное с разбавлением неактивным компонентом уменьшение удельной активности катализатора (в пересчете на удельную поверхность активного компонента); такую ситуацию можно отнести к структурно-нечувствительным реакциям. В случае двухточечной адсорбции будет наблюдаться более сильное падение активности с разбавлением (структуры II и V) и ещё более резкое падение в случае трехточечной адсорбции (структуры III и VI); это структурно-чувствительные реакции). На опыте наблюдаются зависимости всех трех типов.

Так, на Ni и на сплавах Cu–Ni наблюдавшаяся скорость адсорбции H₂ пропорциональна четвертой степени концентрации Ni. Это можно объяснить необходимостью наличия на поверхности ансамбля из четырех атомов Ni для взаимодействия с молекулой H₂ при ее хемосорбции. Кривая 3 на рис. 2.25 для гидрогенолиза этана на Cu–Ni-сплавах была объяснена тем, что этан хемосорбируется на двух соседних атомах Ni.

При адсорбции CO на сплавах Pd–Ag и Cu–Ni методами ИК-спектроскопии наблюдали образование линейных и мостиковых комплексов. С разбавлением Pd серебром или Ni медью концентрация линейных комплексов растет, а мостиковых – уменьшается. Таким образом, с разбавлением растет доля изолированных атомов Pd или Cu, на которых возможна одноточечная адсорбция CO и невозможна двухточечная.

Скорость гидрогенолиза парафинов на Ni резко падает уже при добавлении к Ni очень малых количеств Cu. Следовательно, для

гидрогенолиза необходимо наличие нескольких рядом расположенных атомов Ni. В то же время дегидрирование циклогексана протекает на одном атоме Ni, и удельная каталитическая активность уменьшается линейно с ростом концентрации меди.

2.7.7. Сегрегация катионов различных элементов в оксидах

Существенная сегрегация наблюдается и на поверхности смешанных оксидов. При этом обычно происходит вытеснение низкозарядных катионов на поверхность или межгранулярные границы, что обусловлено лучшей компенсацией координационного окружения низкозарядных катионов, находящихся на поверхности [22]. Так, например, в смешанных Mg_xAl_yO оксидах на поверхности доминирует Mg^{2+} и т.п. В оксиде церия(IV), CeO_2 , промотированном ионами гадолиния(II), образуется смешанный оксид типа $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$, поверхность которого обогащена низкозарядным гадолинием. Такая сегрегация легко детектируется методами SIMS, XPS, FTIR адсорбированных молекул CO и т. д.

Для системы $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ максимальное количество Gd оказывается на поверхности при $x = 0,2$, что обуславливает, в частности, максимум по подвижности кислорода в системе этого состава и, как следствие, специфику каталитических свойств [23]. Аналогичное явление наблюдается и при промотировании CeO_2 катионами самария(II).

2.8. Самопроизвольное диспергирование вещества катализаторов

Высокая дисперсность гетерогенных катализаторов и непосредственно каталитически активного компонента очень важна для катализа. Величина дисперсности зависит от многих причин и факторов. Существенно, что возможно как «биографическое», так и самопроизвольное (спонтанное) равновесное диспергирование, обусловленное термодинамическими процессами.

2.8.1. Диспергация за счет изменения мольного объема фаз

Диспергирование твердой фазы может иметь «биографическое» происхождение, т.е. зависеть от предыстории образца. Например, эффективное диспергирование в ходе приготовления катализатора или носителя достигается в ситуации, когда в твердом теле – предшественника катализатора происходят фазовые превращения, сопровождающиеся изменением мольного объема фаз, особенно при уменьшении объема фазы. Типичные ситуации – прокаливание гидроксидов, карбонатов, нитратов и т.п. металлов, сопровождающееся выделением газов и соответственно уменьшением мольных объемов компонентов остающейся фазы.

2.8.2. Термодинамическая устойчивость дисперсных систем

Вообще говоря, дисперсные системы обычно термодинамически неустойчивы (нестабильны) и за счет наличия избыточной поверхностной энергии стремятся к объединению всех фазовых частиц в одну фазу с уменьшением этой энергии за счет **коагуляции** (слипания). Однако, тем не менее, существуют условия, при которых рост

энтропии, связанный с диспергированием вещества, обеспечивает термодинамическую устойчивость даже высокодисперсных систем.

Растворы, как жидкие, так и твердые, способны терять свою гомогенность за счет самопроизвольной ассоциации молекул, атомов или ионов растворенного вещества, т.е. объемной сегрегации. Типична объемная сегрегация растворенных ионов в кластеры, амфифильных молекул в мицеллы и т.п. Объемную сегрегацию иногда называют **самодиспергацией** вещества. Данное явление в некотором роде аналогично расслоению жидких растворов за счет образования несмешивающихся растворов разного состава (см. главу 11 в части 2).

Несложно вывести **условие термодинамической устойчивости** малых частиц диспергированной фазы в жидкости **по Щукину–Рибиндеру** при малой концентрации этих частиц.

Рассмотрим дисперсную систему, содержащую n_1 молей растворителя и n_2 «молей» сферических частиц диспергированной фазы (см. рис.2.26).

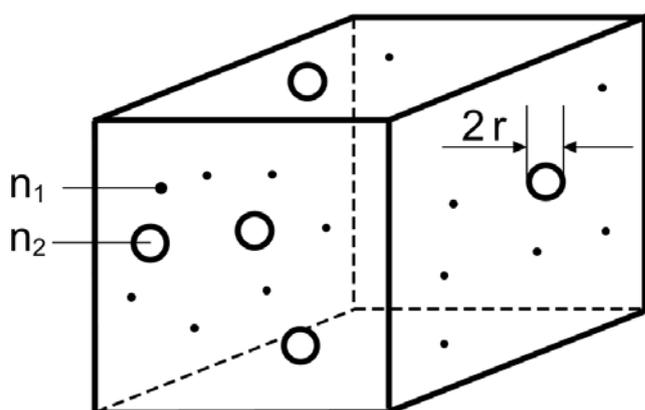


Рис. 2.26. Модель дисперсной системы с малыми сферическими частицами инородной фазы, диспергированной в большом количестве растворителя

Очевидно, что при смешении растворителя и частиц диспергированной фазы происходит увеличение энтропии системы, определяемое по формуле Больцмана через увеличение числа возможных состояний (термодинамической вероятности) системы. Для идеаль-

ного двухкомпонентного раствора энтропия смешения выражается соотношением

$$S^M = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2),$$

где $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ и $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ – мольные доли смешиваемых компонентов.

Для типичных жидкофазных дисперсных систем типа коллоидов $n_2 \ll n_1$ (например, при радиусе сферических частиц диспергированной фазы $r \sim 10$ нм и объеме этой фазы 0,1 % от общего объема системы, $n_2/n_1 \sim 10^{-8}$) и поэтому $x_1 \approx 1$, $x_2 \ll 1$. Учитывая справедливость приближений

$$-\ln x_1 = \ln \frac{1}{x_1} = \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1} \right) = \ln \left(1 + \frac{n_2}{n_1} \right) \approx \frac{n_2}{n_1}$$

и

$$\ln x_2 \approx \ln \frac{n_1}{n_2},$$

нетрудно получить

$$S^M \approx R n_2 \left(\ln \frac{n_1}{n_2} + 1 \right) = \beta R n_2 = \beta N_A \cdot k_B \cdot n_2,$$

где $\beta = \ln \frac{n_1}{n_2} + 1 \approx \ln \frac{n_1}{n_2}$. Вследствие лишь довольно слабой (логарифмической) зависимости от отношения n_2/n_1 безразмерная величина β варьирует в не очень широких пределах и обычно находится в диапазоне $\beta = 15-30$.

Энтальпия смешения соответствует сумме избыточной поверхностной энергии всех находящихся в суспензии частиц

$$H^M = 4 \pi r^2 \sigma \cdot n_2 \cdot N_A.$$

Общее изменение функции Гиббса системы при смешении определяется выражением

$$G^M = H^M - TS^M \approx n_2 N_A (4\pi r^2 \sigma - \beta k_B T),$$

где $n_2 N_A$ – **число** диспергированных частиц, $4\pi r^2$ – геометрическая поверхность (сферической) частицы фазы, σ – величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз, k_B – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро.

Самопроизвольное образование дисперсной фазы происходит при $G^M < 0$, то есть при выполнении неравенства

$$4\pi r^2 \sigma < \beta k_B T.$$

Таким образом, термодинамическая устойчивость диспергированной фазы с заданным размером частиц является действительно возможной, однако для этого необходимо, чтобы **величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз не превышала** некоторого критического значения

$$\sigma_{\text{критич}} \sim \beta' k_B T / d^2. \quad (2.32)$$

Здесь d – линейный размер частиц диспергированной фазы, а $\beta' = \beta/\alpha$, где α – безразмерный параметр, зависящий от формы частицы (для сферических частиц $\alpha = 4\pi$). Для сферических частиц с $r \sim 1$ нм величина $\sigma_{\text{критич}}$ составляет единицы или даже десятые доли мДж/м². Так, при 300 К и $\beta' = 30$

$$\sigma < \frac{30 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \text{ Дж}}{4\pi \cdot (10^{-9})^2 \text{ м}^2} \approx 10^{-2} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}.$$

Системы с $\sigma < \sigma_{\text{критич}}$ являются термодинамически устойчивыми, и в случае жидкофазных систем их называют **лиофильными**, с $\sigma > \sigma_{\text{критич}}$ – являются неустойчивыми, и их называют **лиофобными**.

Очевидно, что в исходно гомогенной системе, в которой кинетически возможно образование новой фазы, будет происходить выде-

ление этой фазы и ее самопроизвольная диспергация с образованием термодинамически устойчивых частиц размером

$$d \sim \sqrt{\beta k_B T / \sigma}. \quad (2.33)$$

Снижение величины поверхностного натяжения на границе раздела фаз приводит к **стабилизации** дисперсных систем и даже самопроизвольному диспергированию макроскопических фаз. Одним из способов изменения величины поверхностного натяжения в сторону уменьшения — введение в систему небольшого количества поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Например, при $\beta' \sim 30$, $\sigma \sim 10^{-3}$ Дж/м² и $T = 300$ К значение d находится в диапазоне

$$d \sim \sqrt{\frac{30 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{0,001}} = 9,5 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 9,5 \text{ нм},$$

что типично для размера мицелл разнообразных ПАВ.

В коллоидах неорганических веществ возможна и кинетическая (не термодинамическая) стабилизация диспергированных частиц за счет, например, электростатического заряжения частицы в ходе гидролитических процессов и образования ионной «шубы» из электрических зарядов вокруг частиц. Наличие такой «шубы» препятствует столкновению и, следовательно, коагуляции частиц. Так, экспериментально известно, что искусственно приготовленные золи (коллоиды) сильно диспергированного золота могут оставаться стабильными в течение сотен лет. В то же время удаление с коллоидов ионной «шубы» путем, например, добавления в жидкую фазу больших количеств электролита или изменения рН жидкой фазы до значений «точки нулевого заряда», когда гидролитические процессы не приводят к появлению электростатического заряда у частицы, вызывает быструю коагуляцию диспергированных частиц.

Самопроизвольное диспергирование многокомпонентной конденсированной фазы происходит и вблизи критических точек вещества, для которых характерно уменьшение величины σ на межфазной границе до нулевого значения непосредственно в критической точке.

В жидкости плохо растворимые вещества (например, гидроксиды металлов или некоторые соли) могут ассоциировать в термодинамически устойчивые кластеры (коллоиды). Особенно хорошо это известно для гидроксидов переходных металлов.

Самопроизвольное диспергирование может наблюдаться и твердых растворах (смесях) веществ достаточно близкой природы, в случае, если подвижность составляющих их компонентов достаточно велика, а также в системах с искусственно пониженным значением величины поверхностного натяжения на межгранулярных границах раздела фаз. Непосредственно использование критериев Щукина–Ребиндера (2.29)–(2.30) здесь невозможно, однако алгоритм полуколичественных оценок с помощью упомянутых критериев делать все же можно (см. разд. 2.8.4).

2.8.3. Явление термоактивации катализаторов

Весьма показателен пример обнаруженного в Институте катализа СО РАН самодиспергирования активного компонента в трехкомпонентных марганец-алюмооксидных системах, которые являются хорошими катализаторами глубокого окисления органических соединений. Наблюдаемое явление сходно с объемной сегрегацией и наблюдалось в шпинелях – минералах группы сложных оксидов общей формулы $Me^{2+}Me_2^{3+}O_4$, способных образовывать систему твердых растворов с широким набором изоморфных структур.

Марганец-алюмооксидные катализаторы получают путем смешения фаз MnO_2 и $\gamma-Al_2O_3$ и последующего прокаливании смеси. В ре-

зультате получают алюмо-марганцевые шпинели смешанного состава $Mn_{3-x}Al_xO_4$ ($Mn^{2+}Mn_{2-x}^{3+}Al_x^{3+}O_4$), имеющие **кубическую** кристаллографическую структуру и не очень активные в катализе окисления органических соединений.

Однако при повышении температуры прокаливания катализатора такой малоактивной смеси $MnO_x / \gamma-Al_2O_3$, исходно получаемой из смеси $\gamma-Al_2O_3$ и MnO_2 , в узкой области температур 900–1000 °С обнаруживается «явления термоактивации», заключающееся в значительном увеличении каталитической активности. Установлено, что наблюдаемый при этом рост активности катализатора в реакциях окисления связан с **появлением высокоактивной и одновременно высокодисперсной** оксидной фазы, формирующейся в результате химических и фазовых превращений, происходящих в системе. Образующийся при термоактивации высокоактивный компонент имеет дефектную структуру $Mn_{3-x}Al_xO_4$, близкую к структуре **тетрагональной шпинели $\beta-Mn_3O_4$ ($Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$) – гаусманита**. Одновременно с образованием высокодисперсной фазы шпинельного типа, т.е. уже при температуре 900 °С в обсуждаемой системе появляется фаза корунда $\alpha-Al_2O_3$, хотя при прокаливании низкотемпературных оксидов алюминия образование этой стабильной модификации Al_2O_3 происходит при температурах не ниже 1150 °С. При достаточно быстром охлаждении до температур ниже 1000 °С термоактивированная марганец-алюмооксидная система оказывается термостабильной.

Описываемые особенности марганец-алюмооксидного катализатора легко объяснить, исходя из фазовой диаграммы этой трехкомпонентной системы с узкой температурной зоной термодинамической стабильности каталитически активной фазы **тетрагональной**

алюмо-марганцевой шпинели $Mn_{3-x}Al_xO_4$ ($Mn^{2+}Mn_{2-x}^{3+}Al_x^{3+}O_4$) со структурой гаусманита (см. рис. 2.27).

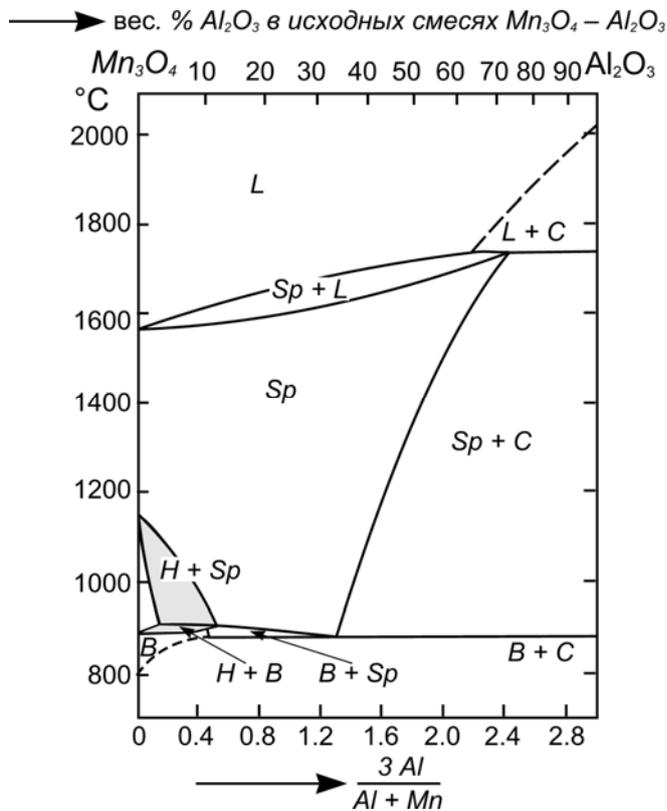


Рис. 2.27. Фазовая диаграмма квазибинарной алюмомарганцевой системы Mn-Al-O на воздухе (т. е. при $p_{O_2} = const$).

C – корунд $\alpha-Al_2O_3$; Sp – кубическая шпинель $Mn_{3-x}Al_xO_4$; B – биксбиит $\alpha-Mn_2O_3$; H – гаусманит (тетрагональная шпинель $Mn_{3-x}Al_xO_4$ типа Mn_3O_4).

Заштрихованы области, содержащие смешанные Mn-Al-шпинели со структурой гаусманита [24]

Очевидно, что при прокаливании исходной смеси фаза гаусманита может формироваться только в узком диапазоне температур вблизи 900 °C, когда возникают термодинамические движущие силы (средство) для образования новой фазы; одновременно при высоких температурах повышается и диффузионная подвижность ионов решетки. При этом происходит образование и объемная сегрегация малых частиц новой фазы – гаусманита. После охлаждения термоактивированный алюмомарганцевый оксидный катализатор представляет собой метастабильную нанокристаллическую систему. Эта система является продуктом неполного распада высокотемпературной оксидной алюмомарганцевой фазы со структурой кубической шпинели, являющейся термодинамически неравновесной при температуре термоактивации катализатора (т. е. при ~900 °C). Фазовый

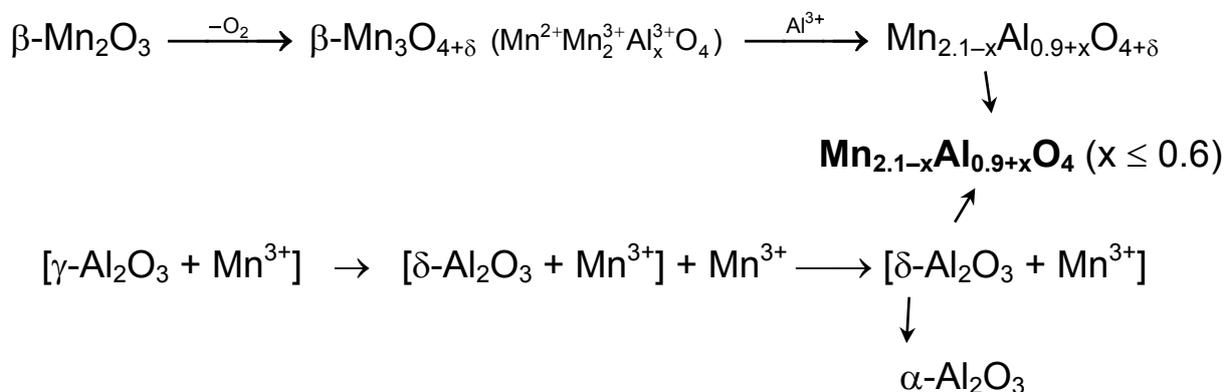
переход в алюмомарганцевой шпинели («кубическая \rightleftharpoons тетрагональная» шпинель) и формирование наноструктуры обусловлены кластерированием катионов Mn^{3+} и вытеснением катионов алюминия в области межблочных границ при охлаждении катализатора. Существенно, что повторный нагрев системы приводит к обратной диффузии ионов алюминия в объем кристаллитов и рекристаллизации алюмо-марганцевой шпинели.

Твердофазные превращения при термоактивации оксидного алюмомарганцевого катализатора при 900–1000 °С могут быть представлены в виде следующей схемы:

При повышении температуры в исходной системе $MnO_2 + \gamma-Al_2O_3$ за счет частичного удаления решеточного кислорода происходит восстановление ионов марганца в оксиде от исходно введенных Mn^{4+} до Mn^{3+} :



Затем осуществляется дальнейшее восстановление части ионов марганца до Mn^{2+} и фазовые превращения, сопровождаемые образованием фазы шпинели и миграцией катионов обоих металлов:



Высокая термостабильность термоактивированной формы катализатора при температурах < 900 °С связана с кинетической стабиль-

лизацией высокодисперсной фазы гаусманита, возможно, в том числе, за счет образования тонкой «шубы» фазы корунда или т. п.

2.8.4. Равновесное спонтанное наноструктурирование твердых растворов с малым содержанием растворенного компонента

В самые последние годы с помощью методов высокоразрешающей электронной микроскопии обнаружено, что многие до того считавшиеся однородными оксиды (например, Al_2O_3) и металлические сплавы на самом деле имеют ярко выраженное наноструктурирование (рис. 2.28).

К настоящему времени накоплено огромное количество данных о самопроизвольном (спонтанном) наноструктурировании твердых растворов и смесей типа легированных сплавов металлов, смешанных оксидов и т.п. Типичный линейный размер наблюдаемых при этом нанокристаллов – десятки-сотни нанометров, причем нанокристаллы оказываются отделенными друг от друга тонкими межгранулярными слоями, в которые, по-видимому, вытесняются дефекты и некоторые примеси. Такое вытеснение приводит, очевидно, к существенному снижению избыточной поверхностной энергии на границах раздела nano(микро) кристаллов и, как следствие, к стабилизации наноструктур.

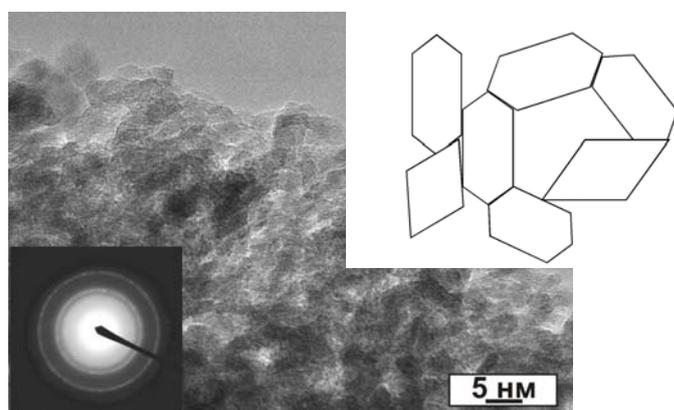


Рис. 2.28. Вторичная наноструктура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ псевдобемитного ряда

Еще более яркое явление самодиспергации проявляется в системах типа смешанных оксидов, в которых специально введены добавки оксидов низкозарядных катионов, самопроизвольно сегрегирующие на поверхность (см. раздел 2.7.7 и рис. 2.29–2.31).

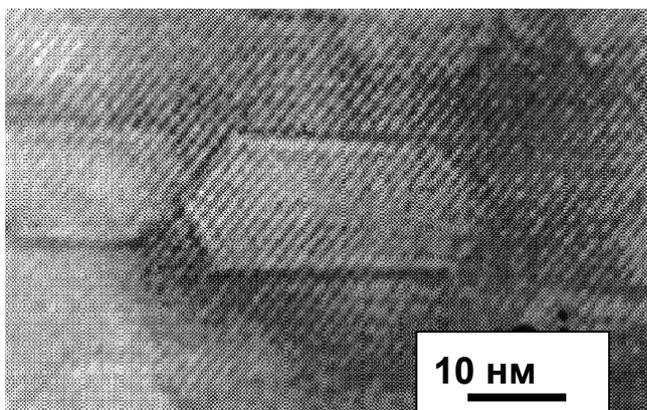


Рис. 2.29. Дислокационные петли в алюмомагниево-шпинели нестехиометрического состава $Mg_{0.36}Al_{2.44}O_4$ (по [25])

Рис. 2.30. Дефекты нестехиометрии в катиондефицитной алюмомарганцевой протошпинели (по [26])

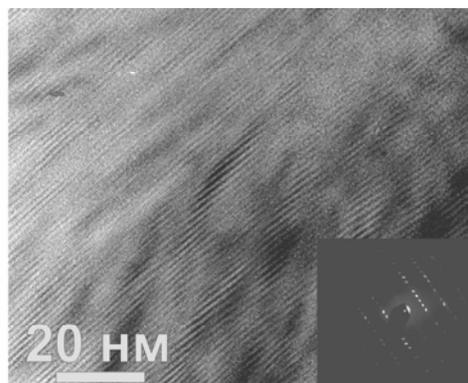
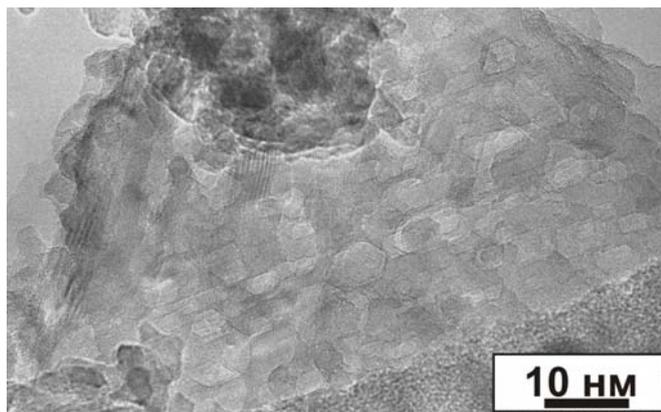


Рис. 2.31. «Модулированная» структура $La_{0.2}Ca_{0.8}MnO_3$ (по [27])

На рис. 2.32 приведены микрофотографии «чистого» оксида церия и допированного ионами двухвалентного Gd^{2+} . Наноструктури-

рование в последнем случае оказывается очень существенным для облегчения миграции кислорода через такие смешанные оксиды.

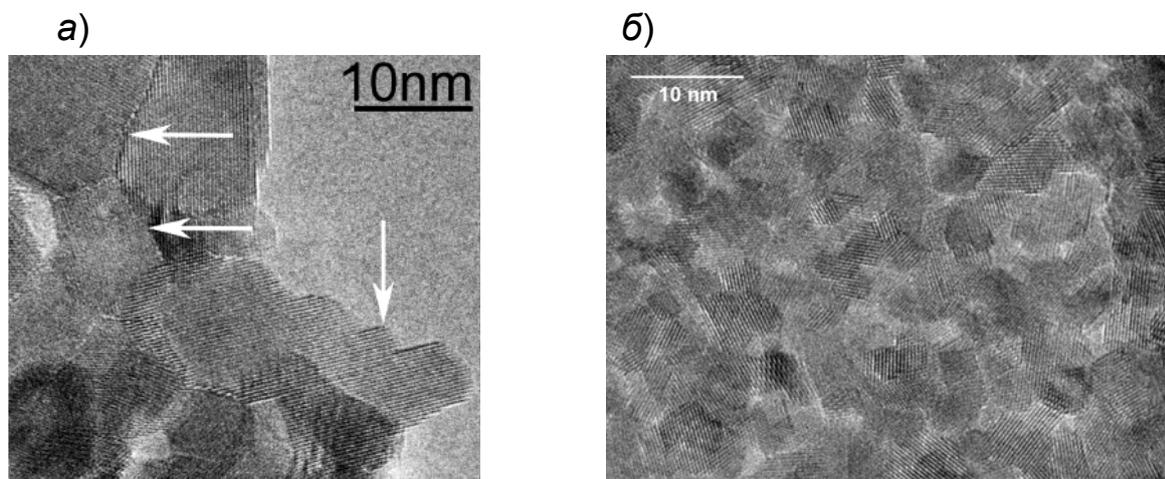


Рис. 2.32. Микрофотографии (а) «чистого» CeO_2 и (б) CeO_2 , допированного 20 % (масс.) GdO (по [28] и [29], соответственно)

Нет сомнения, что обсуждаемое явление спонтанного наноконструирования имеет достаточно общий характер и аналогично рассмотренному Щукиным и Ребиндером явлению спонтанного диспергирования в разбавленных жидких смесях плохо смешивающихся компонентов, приводящему к образованию термодинамически устойчивых взвесей, мицелярных систем, микроэмульсий и т.п. Природа возникновения данного явления также может быть объяснена путем анализа знака функции Гиббса смешения $G^M = H^M - T \cdot S^M$ в обсуждаемой системе, где H^M и S^M , – соответственно, энтальпия и энтропия смешения, по-разному зависящие от степени дисперсности системы. Физической движущей силой такого самодиспергирования является превышение, при некоторых размерах диспергированной фазы, положительного энтропийного вклада смешения $T \cdot S^M$ над также положительной энтальпией смешения H^M , что позволяет оценить линейный размер d самопроизвольно образующихся при этом дисперсных частиц по выражению, сходному с (2.33).

К сожалению, прямой перенос теории Шукина–Ребиндера на твердые растворы, в которых наблюдают спонтанное нанодиспергирование, невозможен, так как теория Шукина–Ребиндера предполагает смешение большого числа малых молекул растворителя, n_1 , с намного меньшим числом n_2 частиц смешиваемой дисперсной фазы. В то же время в твердых растворах, наоборот, диспергированные частицы занимают практически весь объем системы, а содержание примесей обычно многократно меньше самодиспергируемого компонента.

Ниже использован подход, близкий к рассуждениям Шукина–Ребиндера, для описания самодиспергируемых твердых объектов с малым содержанием растворенного компонента или вытесняемых на поверхность нанокристалла дефектов.

Существенно, что за счет явления сегрегации переход к равновесному состоянию твердого тела сопровождается обычно «выталкиванием» примесей на межгранулярные границы, характеризующиеся определенной «избыточной» поверхностной энергией.

Разделим единичный объем, 1 м^3 в системе СИ, твердого раствора на N кубиков равного размера, предполагая, что кубики соприкасаются между собой через межгранулярные границы с избыточной поверхностной энергией σ (Рис. 2.33).

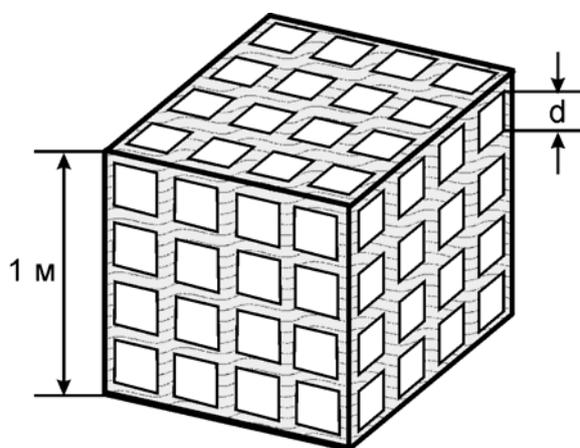


Рис. 2.33. Обсуждаемая в работе модель наноструктурированного тела.
 d – линейный размер кубика,
 $d = 1/\sqrt[3]{N}$. Тонированные области – межгранулярные границы

Очевидно, что энтропия такой системы, составленной из изолированных кубиков, превышает энтропию исходного цельного кубика. Легко рассчитать энтропию «смешения» в такой системе, подсчитав число способов, Ω , размещения этих кубиков в рассматриваемом образце:

$$S^M = k_B \ln \Omega,$$

где k_B – постоянная Больцмана, а $\Omega = N!$.

В случае очень большого числа N возможно использовать приближение Стирлинга

$$N! \approx N^N \exp(-N) \sqrt{2\pi N}.$$

Отсюда

$$\ln \Omega = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N),$$

и поэтому при больших значениях N

$$S^M \approx k_B N \ln N.$$

В случае, когда межгранулярные границы можно рассматривать как очень тонкие (молекулярного размера) поверхностные слои со своей поверхностной энергией σ , энтальпия смешения H^M должна соответствовать энтальпии образования этих слоев. Поэтому, учитывая, что каждый нанокубик имеет по 6 граней,

$$H^M = 6\sigma d^2 N = 6\sigma N^{-2/3} \cdot N,$$

где σ – значение поверхностной энергии на межгранулярной границе раздела, а d – линейный размер ребра кубика.

При этом при $d \ll 1\text{ м}$

$$N = d^{-3}$$

или, что то же,

$$d = 1/\sqrt[3]{N}. \quad (2.34)$$

Отсюда значение общей функции Гиббса смешения можно выразить соотношением

$$G^M = 6\sigma N^{-2/3} \cdot N - k_B T N \ln N \equiv N \{6\sigma d^2 + 3k_B T \ln d\},$$

что при $G^M < 0$ обеспечивает появление термодинамической движущей силы для самодиспергирования.

В предельной, равновесной ситуации

$$G^M = 0$$

и

$$d^2 = -\frac{k_B T}{2\sigma} \ln d \equiv -\gamma \ln d, \quad (2.35)$$

что позволяет оценить равновесные значения d .

Таким образом, значение d является функцией параметра $\gamma = \frac{k_B T}{2\sigma}$, имеющего размерность $[m^2]$.

Для дальнейших оценок значения d удобно перейти к рассмотрению размера кубиков в единицах нм: $d'(\text{нм}) \equiv 10^{-9} d(\text{м})$. При этом из (2.35) получаем

$$(d')^2 = \gamma \cdot 10^{18} (\ln 10^9 - \ln d') = \gamma \cdot 10^{18} (20,72 - \ln d'), \quad (2.36)$$

где γ выражена в единицах m^2 .

Поскольку, очевидно, что величиной $\ln d'$ в выражении (2.36) можно пренебречь, сразу получим оценку

$$(d')^2 \approx \gamma \cdot 20 \cdot 10^{18} \text{ нм}^2, \quad (2.37)$$

где коэффициент γ имеет размерность $[m^2]$.

Типичные для твердых систем и $T \sim 600\text{К}$ значения избыточной энергии на границах твердое вещество–вакуум (насыщенный газ)

составляет $\sigma \sim 1 \text{ Дж/м}^2$. Для межгранулярных границ значение «избыточной» энергии σ с необходимостью должно быть многократно меньше, чем значения σ для поверхности чистого вещества. Поэтому, положив, например, $\sigma \sim 0,001 \text{ Дж/м}^2$, получим оценку

$$\gamma = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 600 \text{ Дж} \cdot \text{К} \cdot \text{м}^2}{2 \cdot 10^{-3}} \frac{\text{Дж} \cdot \text{К} \cdot \text{м}^2}{\text{Дж} \cdot \text{К}} \approx 4 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 = 4 \text{ нм}^2.$$

При этом из (2.37) получаем $d' \approx 9 \text{ нм}$, что вполне согласуется с приведенными выше на рисунках экспериментальными данными.

Очевидно, что наличие анизотропии и/или особых свойств габитуса нанокристаллов лишь в небольшой степени скажется на оцениваемый по соотношению (2.37) линейный размер.

Обсуждаемая модель справедлива, при числе примесных атомов на поверхности, достаточном для заполнения всей поверхности нанокристаллов. В приближении, что вся находящаяся в объеме примесь выходит на межгранулярную поверхность, это соответствует неравенству

$$\frac{6d^2}{a} \leq \frac{d^3}{\tilde{V}} \cdot x^v,$$

где x^v – мольная доля примеси в объеме исходного вещества, $\tilde{V} \sim 10^{-5} \text{ м}^3$ – мольный объем основного компонента системы, $a \sim 60\,000 \text{ м}^2/\text{моль}$ – его мольная поверхность. Таким образом для, например, найденного выше значения d можно оценить необходимую объемную мольную долю примеси, выходящей на поверхность:

$$x^v \geq \frac{6\tilde{V}}{a \cdot d} = \frac{6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}}{6 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{моль} \cdot 10^{-7} \text{ м}} = 10^{-2}. \quad (2.38)$$

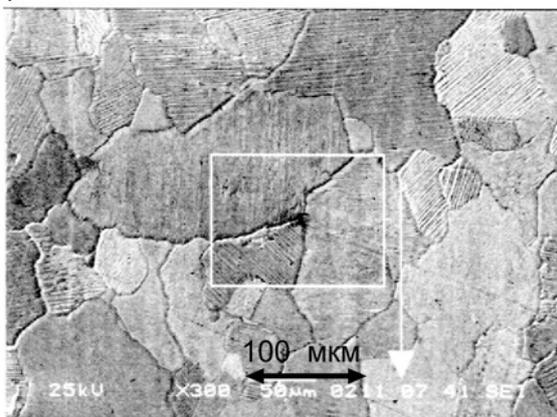
Для достаточно чистых веществ, каковыми являются, например изученные нанодиспергированные оксиды алюминия (см. рис. 2.25),

содержание в них примесей может быть значительно меньше, чем предсказывается выражением (2.38). Однако данное выражение не учитывает поверхностные дефекты, концентрация которых может быть значительной; такие дефекты тоже могут рассматриваться как примеси.

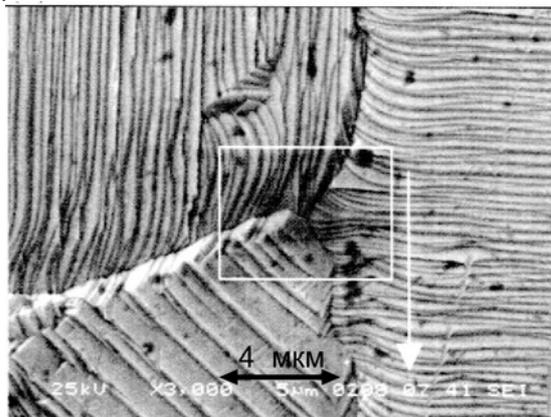
2.9. Термодинамическая устойчивость поверхности в условиях хемосорбции. Реконструкция и микрофасетирование поверхности под воздействием хемосорбции

Самопроизвольно протекающая адсорбция на поверхность снижает избыточную энергию этой поверхности и тем самым снижает коэффициент ее поверхностного натяжения. В результате появляются движущие силы для реконструкции поверхности, аналогичной самодиспергации вещества. В частности, такая реконструкция может проявляться как явление **микрофасетирования** поверхности металлов, которое хорошо известно в катализе и науке о поверхности. Это явление происходит под воздействием протекания гетерогенных реакций либо процесса хемосорбции газов и заключается в реконструкции поверхности самых различных металлов (например, Pt, Ni, Cu и т. п.) с образованием многочисленных и достаточно регулярно расположенных микрофасеток (в виде «бугорков», канавок и проч.) размером порядка 100 нм и меньше (см. рис. 2.34).

a)



c)



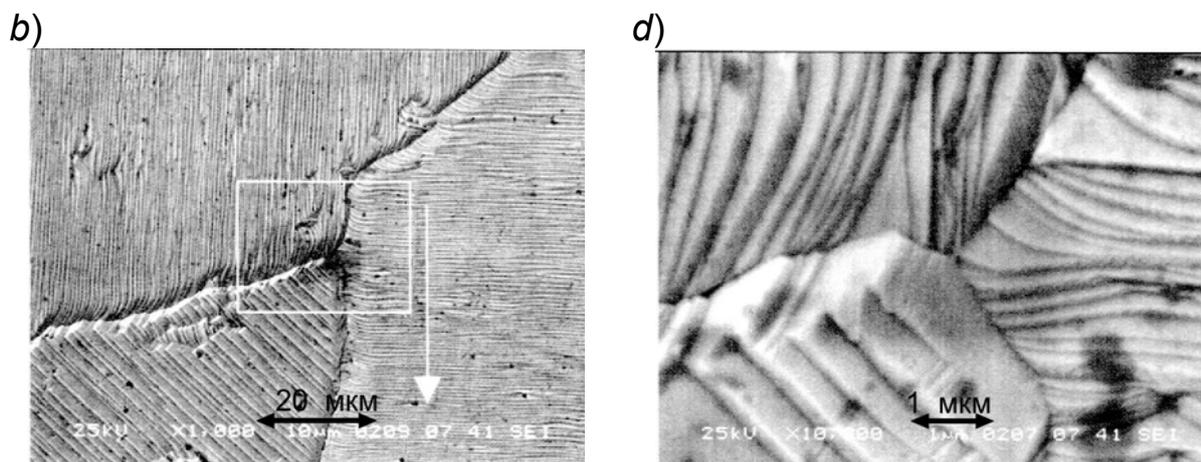


Рис. 2.34. Типичный пример микрофасетирования поверхности монокристаллитов поликристаллической платины после длительного контакта с воздухом при 1400 К. Приведены фото одного и того же участка поверхности с последовательным увеличением (по [30])

В связи с типичностью явления микрофасетирования можно ожидать, что образование упомянутых микрофасеток обусловлено не только особенностью структурных или физико-химических свойств конкретного адсорбата и адсорбента, но и вызвано достаточно общими термодинамическими причинами. В частности, можно полагать, что в термодинамическом плане образование микрофасеток имеет много общего с хорошо известной самопроизвольной диспергацией вещества при понижении коэффициента поверхностного натяжения этого вещества ниже некоторого критического уровня.

Из выражения

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{RT}{a} \ln(1 - \theta) \equiv \sigma_0 + \frac{N_A k_B T}{a} \cdot \ln(1 - \theta)$$

(см. раздел 2.2.3) следует, что при сильной сорбции вещества на поверхность (увеличения степени заполнения θ) возможно уменьшение значения σ вплоть до ситуации $\sigma = 0$, что эквивалентно полной **потери** поверхностью термодинамической устойчивости и, следовательно, возможности ее самопроизвольной реконструкции и

даже самодиспергирования при наличии достаточной подвижности поверхностных атомов вещества.

Оценим масштабы изменения значения избыточной поверхностной энергии в рамках простейших моделей хемосорбции с целью оценить реальную термодинамическую устойчивость поверхности в условиях хемосорбции и, как следствие, выявить возможность появления термодинамических движущих сил для самопроизвольной реконструкции поверхности с образованием микрофасеток (см. [33]).

Для большинства металлов типичны величины $\sigma_0 = (1 \div 2) \text{ Дж/м}^2$ и мольные значения поверхности $a = 6 \cdot 10^4 \text{ м}^2 / \text{ моль}$. Поэтому при температуре $\sim 300 \text{ К}$ ($RT \approx 2,6 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$) и, например, $\sigma_0 = 1,5 \text{ Дж/м}^2$

$$\frac{\sigma_0 a}{RT} \sim \frac{1,5 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \cdot 10^{-19} \cdot 6 \cdot 10^4 \frac{\text{м}^2}{\text{моль}}}{2,6 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}} \approx 30.$$

Снижение значения поверхностного натяжения до $\sigma = 0$ произойдет при $1 - \theta \approx \exp(-30)$, что соответствует очень высокой степени заполнения поверхности адсорбатом.

Оценим возможность указанной дестабилизации поверхности при адсорбции типичных реакционноспособных газов на поверхность металлов.

Рассмотрим для этого отдельно случаи моно- (недиссоциативной) и би- (диссоциативной) адсорбции по Ленгмюру.

2.9.1. Мономолекулярная адсорбция

Для мономолекулярной адсорбции по Ленгмюру



состояние равновесия описывается соотношением

$$\frac{\theta_{K_1}}{p_B(1-\theta_{K_1})} = K_{\text{адс}},$$

где $\theta_{K_1} = \Gamma_{K_1}/\Gamma_{K_0}$, а $K_{\text{адс}} = \exp(-\Delta_{\text{адс}}G^0/RT)$, p_B – давление адсорбата в газовой фазе.

Сильное изменение избыточной поверхностной энергии может произойти при больших степенях заполнения, когда $\theta_{K_1} \approx 1$. Следовательно,

$$1 - \theta_{K_1} \approx (p_B \cdot K_{\text{адс}})^{-1} = \left[p_B \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{адс}}G^0}{RT}\right) \right]^{-1}. \quad (2.39)$$

Поэтому в состоянии адсорбционного равновесия

$$\ln(1 - \theta_{K_1}) \approx -\ln p_B + \frac{\Delta_{\text{адс}}G^0}{RT} = -\ln p_B + \frac{\Delta_{\text{адс}}H^0}{RT} - \frac{\Delta_{\text{адс}}S^0}{R}, \quad (2.40)$$

где $\Delta_{\text{адс}}H^0$ и $\Delta_{\text{адс}}S^0$ – стандартные значения энтальпии и энтропии адсорбции вещества В, являющиеся функциями температуры.

Поскольку в ситуации $\sigma = 0$

$$\ln(1 - \theta) = -\frac{\sigma_0 \mathbf{a}}{RT},$$

из (2.39) следует, что при $\sigma = 0$

$$\exp\left(\frac{\sigma_0 \mathbf{a}}{RT}\right) \approx p_B \cdot K_{\text{адс}}.$$

Таким образом, при выполнении соотношения

$$\sigma_0 \mathbf{a} \approx RT \ln p_B - \Delta_{\text{адс}}G^0 = RT \ln p_B - \Delta_{\text{адс}}H^0 + T\Delta_{\text{адс}}S^0$$

система теряет термодинамическую устойчивость.

К сожалению, подавляющее большинство работ по адсорбции реакционноспособных газов содержит в основном измеренные или вычисленные значения величин $\Delta_{\text{адс}}H^{\circ}$, но не содержит необходимые для расчета значения $\Delta_{\text{адс}}S^{\circ}$. Тем не менее, следуя общему подходу статистической термодинамики уменьшение стандартной энтропии адсорбата при сорбции можно считать соответствующим “вымораживанию” как минимум двух поступательных степеней свободы. При этом $\Delta_{\text{адс}}S^{\circ} \approx -40$ Дж / моль·К.

Указанные величины $\Delta_{\text{адс}}S^{\circ}$ и известный порядок значений σ_0 позволяют оценить минимальные критические значения величины теплоты адсорбции $Q_{\text{адс}} = -\Delta_{\text{адс}}H^{\circ}$, при которых у поверхности металлов можно ожидать потерю термодинамической устойчивости:

$$Q_{\text{адс}} = -\Delta_{\text{адс}}H^{\circ} \approx \sigma_0 a - T\Delta_{\text{адс}}S^{\circ} - RT \ln p_V. \quad (2.41)$$

Подставляя типичные для металлов величины $\sigma_0 = 1,5$ Дж / м², $a = 6 \cdot 10^4$ м²/моль, $\Delta_{\text{адс}}S^{\circ} \approx -40$ Дж / моль·К и, например, $p_V = 10^{-1}$ бар, для температуры $T = 500$ К получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{адс}}H^{\circ} &= -1,5 \cdot 6 \cdot 10^4 - 500 \cdot 40 + 8,31 \cdot 500 \cdot \ln(0,1) = \\ &= -(90 \cdot 10^3 + 20 \cdot 10^3 + 9,6 \cdot 10^3) \text{ Дж / моль} \approx -120 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

или, что то же, $Q_{\text{адс}} \approx 120 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Полученное значение $\Delta_{\text{адс}}H^{\circ}$ довольно слабо (логарифмически) зависит от давления адсорбата и совпадает по порядку величины, например, с типичными значениями хорошо известных теплот не-диссоциативной адсорбции молекул СО на поверхностях Pt, Pd, Ni, Fe – 120÷200 кДж / моль (см. Табл. 2.2).

2.9.2. Диссоциативная адсорбция

Для диссоциативной адсорбции двухатомной молекулы B_2 по уравнению



в равновесии справедливо

$$K_{\text{адс}} = \frac{\theta_{K_1}^2}{(1 - \theta_{K_1})^2 p_{B_2}},$$

$$(1 - \theta_{K_1}) = \frac{\theta_{K_1}}{K_{\text{адс}}^{1/2} p_{B_2}^{1/2}}.$$

В случае высокой степени покрытия поверхности адсорбатом $\theta_{K_1} \approx 1$ и поэтому

$$(1 - \theta_{K_1}) \approx (K_{\text{адс}} p_{B_2})^{-1/2}.$$

Отсюда для критической величины адсорбции

$$2\sigma_o a \approx RT \ln p_{B_2} - \Delta_{\text{адс}} G^\circ.$$

Таким образом, полагая, как и ранее, $\Delta_{\text{адс}} S^\circ = -40$ Дж/моль·К, критическое значение теплоты адсорбции можно оценить как

$$Q_{\text{адс}} = -\Delta_{\text{адс}} H_{\text{кр}}^\circ \approx 2\sigma_o a - T \cdot \Delta_{\text{адс}} S^\circ - RT \ln p_{B_2} \approx 210 \text{ кДж/моль}.$$

Типичные значения теплот диссоциативной адсорбции, например, H_2 на металлах типа Pt, Pd, Ni и др. составляют 100÷140 кДж / моль (см., например, табл. 2.2). Это также попадает в полученный оценкой диапазон значений теплот адсорбации, при которых следует ожидать возможности самопроизвольного микрофасетирования поверхности.

2.9.3. Реконструкция поверхности оксидов при адсорбции воды

Реконструкция поверхности может происходить и при хемосорбции воды, так как, например, для ее хемосорбции на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $Q_{\text{адс}} \approx 140$ кДж / моль. Действительно, было найдено, что к ситуации $\sigma \rightarrow 0$, т. е. к термодинамической неустойчивости поверхности приводит и диссоциативная адсорбция воды на грань (110) θ -фазы Al_2O_3 , для которой методами квантовой химии было найдено $Q_{\text{адс}} \sim 200\text{-}240$ кДж / моль [31,32]. Возможно, именно с этим связаны особые свойства θ -фазы Al_2O_3 , широко используемой в качестве прекурсора для синтеза носителей и катализаторов.

2.9.4. Ожидаемый размер микрофасеток, образующихся в результате реконструкции за счет прочной хемосорбции

В разделах 2.8.2 и 2.8.4 показано, что линейный размер d частиц термодинамически устойчивой системы с дисперсными частицами в самых разных предположениях определяется соотношением

$$d^2 \sim \beta \cdot k_{\text{Б}} T / \sigma,$$

где σ – эффективная величина поверхностной энергии для дисперсной фазы после завершения реконструкции поверхности, $\beta \leq 10$ – безразмерная величина, слабо зависящая от концентрации диспергированной фазы, но сильно зависящая от формы частицы.

Можно ожидать, что реально после завершения реконструкции конечное значение $\sigma \ll \sigma_0$, скажем, $\sigma \sim 10^{-3} \sigma_0$, где для типичных металлов $\sigma_0 \sim 1,5$ Дж / м². Поэтому для температуры 1000 К

$$d \sim \sqrt{\frac{\beta \cdot k_{\text{Б}} T}{\sigma}} \geq \sqrt{\frac{\beta \cdot k_{\text{Б}} T}{10^{-3} \sigma_0}} = \sqrt{\frac{10 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000}{10^{-3} \cdot 1,5}} \sim 10 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{ нм}.$$

Таким образом, в ходе самопроизвольной, вызванной термодинамическими силами реконструкции поверхности должны образовываться фасетки с характерными размерами порядка 10 и более нм.

Реконструкция поверхности начинается до того, как в системе полностью утеряна устойчивость поверхности, и возможна в условиях, когда время выдерживания системы при заданной температуре обеспечивает необходимое перемещение атомов по межфазной поверхности твердого вещества. При повышении температуры реконструкция поверхности исследуемой системы происходит, по-видимому, при **температуре Таммана**, которая существенно ниже температуры плавления, но соответствует повышенной подвижности атомов по поверхности.

2.9.5. Возможные последствия спонтанного микрофасетирования для катализа

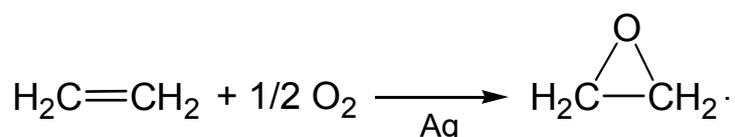
Представленные выше оценки сделаны на основе идеальных моделей адсорбции на поверхности с эквивалентными центрами адсорбции и, безусловно, дают лишь грубое приближение к реальной ситуации. Количественное описание реальных процессов хемосорбции, особенно при больших степенях покрытия поверхности адсорбента молекулами адсорбата, требует более детализированных моделей, включающих рассмотрение взаимодействия молекул адсорбата между собой и т. д.

Тем не менее, даже грубые оценки свидетельствуют о том, что хемосорбция, как правило, приводит к потере термодинамической устойчивости поверхности адсорбента. При этом микрофасетирование поверхности является неизбежным и, по-видимому, по природе возникающих термодинамических движущих сил, стремящихся к са-

модиспергированию вещества, имеет много общего с образованием термодинамически устойчивых лиофильных коллоидов.

В результате реконструкции поверхность приходит к новому **устойчивому** равновесному состоянию, необходимым условием существования которого является ненулевое значение σ для модифицированной поверхности, т.е. $\sigma \neq 0$. Очевидно, это возможно лишь при уменьшении значения $Q_{\text{адс}}$ для вызывающих микрофасетирование адсорбатов в новом состоянии по сравнению с исходным. Можно полагать, что при этом свойства приповерхностных слоев очень сильно отличаются от свойств исходного состояния.

Такие изменения известны. Например, при прочной хемосорбции O_2 на Ag возникают детестируемые рядом методов новые состояния кислорода, названные «**подповерхностными**», для которых $Q_{\text{адс}}$, действительно, существенно ниже, чем для молекул, сорбирующихся на чистую поверхность Ag. Полагают, что именно эта новая форма сорбированного кислорода проявляет особые нуклеофильные свойства и обеспечивает возможность высокоселективного «мягкого» эпоксидирования этилена без глубокого окисления этилена до CO_2 .



В последние годы обнаружено, что восстановление водородом наночастиц ряда металлов типа Cu, Ni и т. д., находящихся на поверхности оксидов Al и Si, ведет к «декорированию» поверхности металла кластерами этих оксидов. Возможно, что такое явление также является следствием вынужденной реконструкции поверхности наночастиц за счет хемосорбции H_2 .

2.10. Литература к главе 2

1. Compendium of Chemical Terminology. IUPAC Recommendations. A.D. McNaught, A. Wilkinson (eds.). 2nd edition. Oxford: Blackwell, 1997.
2. G. Somorjai. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. N. Y.: Wiley, 1994.
3. Р.А. Андриевский, А.В. Хачоян. Влияние размерных эффектов и поверхностей раздела на физико-химические свойства консолидированных наноматериалов. В кн. Э. Родунер, Размерные эффекты в наноматериалах, М.: Техносфера, 2010, с. 332-350.
4. Э. Родунер. Размерные эффекты в наноматериалах, М.: Техносфера, 2010, 350 с.
5. В.М. Юров, В.Ч. Лауринас, С.А. Гунченко, О.Н. Завацкая. Размерные эффекты и поверхностное натяжение чистых металлов. Успехи современного естествознания. №7 (2012) 88-93.
6. G.V. Kharlamov, A.A. Onishuk, S.V. Vosel, P.A. Purtov. About applicability of thermodynamics parameters to small drops and clusters. J. Physics: Conference Series, **393** (2012) 012006.
7. В.Н. Пармон. Вывод классической формулы Кельвина (Томпсона) о равновесном давлении насыщенного пара над капелькой жидкости. Ж. физ.химии, **73**, № 1 (1999) 13-17.
8. Я.Е. Гегузин. Физика спекания, М: Наука, 1984, 312 с.
9. S.L. Lai, J.I. Gio, V. Petrova et al. Phys. Rev. Lett., **77** (1996) 99.
10. A.P. Allvisatos, J. Phys. Chem., **100** (1996) 13226.
11. Г.Я. Красников, В.П. Бокарев. Поверхностное плавление кристаллов и спекание порошкообразных веществ. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. №10 (2015) 109-112.
12. Г.Я. Красников, В.П. Бокарев. Поверхностная энергия и огранка кристаллов элементарных полупроводников и некоторых других веществ. ДАН, **382**, №2 (2002) 225-229.
13. С.С. Бацанов, В.П. Бокарев. О пределе дробления кристаллов неорганических веществ. Неорг. материалы, **16**, №9 (1980) 1650-1652.
14. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой, С-Пб: Специальная литература, 1998, 232 с.
15. В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник, Л: Химия, 1991.
16. H. Zhang, J.F. Vanfield, J. Mater. Chem., **8** (1998) 2073-2076.
17. О.В. Крылов. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004, 679 с.

18. И.Н. Странский, Р. Каишев. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей. Успехи физич. наук, **21**, №4 (1939) 408.
19. C.R. Henry, *Cryst. Res. Technol.*, **33** (1998) 1119.
20. P.L. Hansen, J.B. Wagner, S. Helveg, J.R. Rostrup-Nielsen, B.S. Clausen, H. Topsøe. Atomic-resolved imaging of dynamic shape changes in supported copper nanocrystals, *Science*, **295**, 2053-2055 (2002).
21. S.H. Overbury, H.A. Bertrand, G.A. Somorjai, The Surface of Binary Systems. Prediction of Surface Phase Diagrams of Solid Solutions. *Chem. Rev.*, **75** (1975) 547-560.
22. Hadjiivanov, *Adv. Catal.* **47** (2002) 307.
23. V.A. Sadykov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, (2005).
24. T.Y.L.J. Dekker, G.D. Riek, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1975.
25. С. В. Цыбуля, Л. П. Соловьева, Г. Н. Крюкова, Э. М. Мороз. *Журн. структ. химии*. **32**, № 3 (1991) 18–25.
26. P. G. Tsyrunikov, S. V. Tsybulya, G. N. Kryukova, A. I. Boronin, T. G. Starostina, A. V. Bubnov, E. N. Kudrya. *J. Molec. Catal.* **179** (2002) 213.
27. L. A. Isupova, S. V. Tsybulya, G. N. Kryukova, G. M. Alikina, N. N. Boldyreva, I. S. Yakovleva, V. P. Ivanov, V. A. Sadykov. *Solid State Ionics*. **141–142**, p. 417–425, 2001.
28. В.А. Садыков и др. 2005. (частное сообщение)
29. В.А. Садыков и др. 2005. (частное сообщение)
30. A.N. Salanov, N.M. Kochurova, A.N. Serkova, A.V. Kalinkin, L.A. Isupova, V.N. Parmon. Oxidation and Recrystallization of Platinum Group Metals (Pt, Pd, Rh) in Oxygen. Surface and Subsurface Reconstruction of Polycrystalline Platinum during Annaling in the O₂ Atmosphere over the Temperature Range of 600-1400 K. (2019) (in press).
31. A.M. Stonehat, P.W. Tasker, in: *Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials*, ed. by J. Newotny, L.S.Dufour, Elsevier: Amsterdam, 1988, p. 1.
32. Z. Lodziana, Nan-Yu Topsøe, J.K. Norskov, A Negative Surface Energy for Alumina. *Nature Materials*, **3** (2004) 289–293.
33. В.Н. Пармон, В.И. Бухтияров. Микрофасетирование и термодинамическая устойчивость поверхности в условиях хемосорбции. *Кинет. Катал.*, **46**, №2 (2005) 316-320.
V.N. Parmon, V.I. Bukhtiyarov. Microfaceting and Thermodynamic Stability of the Surface under Chemisorption Conditions. *Kinetic Catal.* **46**, №2 (2005) 295-299.

ГЛАВА 3

ТЕМПЕРАТУРА АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА ФУНКЦИОНИРУЮЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

Важнейший параметр для функционирования катализатора – температура активного компонента, а еще корректнее – активного центра в ходе иницируемых им химических превращений. Достоверное знание значения этого параметра имеет первостепенное значение для любых исследований в области катализа. Для гомогенных каталитических реакций температура термализованного активного центра, в принципе, обычно совпадает с температурой окружающей реакционной среды, которую легко измерить, например, с помощью термопар. Однако измерение истинной температуры активного компонента функционирующего гетерогенного катализатора в ряде случаев может оказаться непростой процедурой. Это связано с очевидной «грубостью» типичных методов измерения температуры путем помещения термопары в гранулу или в слой катализатора, в то время как типичные активные компоненты являются наночастицами.

Безусловно, помещение термопары внутрь гранулы катализатора в любом случае более предпочтительно, чем обычно практикуемое помещение термопары в слой катализатора или, что еще хуже, после слоя катализатора, или на стенку реактора, поскольку температура реакционной среды может существенно отличаться от температуры гранул и стенок реактора.

3.1. Неоднородность температуры внутри гранулы функционирующего катализатора

Рассматривая протекание каталитических превращений в гранулах катализаторов, обычно неявно предполагают наличие теплового равновесия между всеми структурными элементами гранулы и, как следствие, изотермичность вещества внутри гранулы. Тем не менее протекание каталитического процесса обычно сопровождается либо выделением, либо поглощением теплоты, соответствующей энтальпии каталитических превращений. Это выделение или поглощение теплоты происходит неравномерно по грануле. Например, при протекании экзотермических реакций в нанесенных металлических катализаторах тепловыделение внутри гранулы осуществляется главным образом на частицах активного компонента, т.е. на микро- или даже наночастицах металлов. В случае стационарных условий протекание каталитического процесса это с необходимостью вызывает поток теплоты J_Q от частицы активного компонента к поверхности гранулы. Движущей силой этого процесса, очевидно, является определенный градиент температур внутри гранулы, что может приводить к микронеоднородности поля температуры внутри гранулы.

Полуколичественные оценки масштаба возможных температурных микронеоднородностей внутри гранулы функционирующего катализатора можно получить путем рассмотрения предельно упрощенной модели дисперсного тела, в котором происходит неравномерное тепловыделение (см. [1]).

Будем полагать, что дисперсное тело, моделирующее гранулу катализатора, представляет собой шар радиуса R , внутри которого в концентрации n находятся шарообразные частицы активного компонента много меньшего радиуса r , на которых и происходит тепло-

выделение в результате протекания каталитической реакции (рис. 3.1, а).

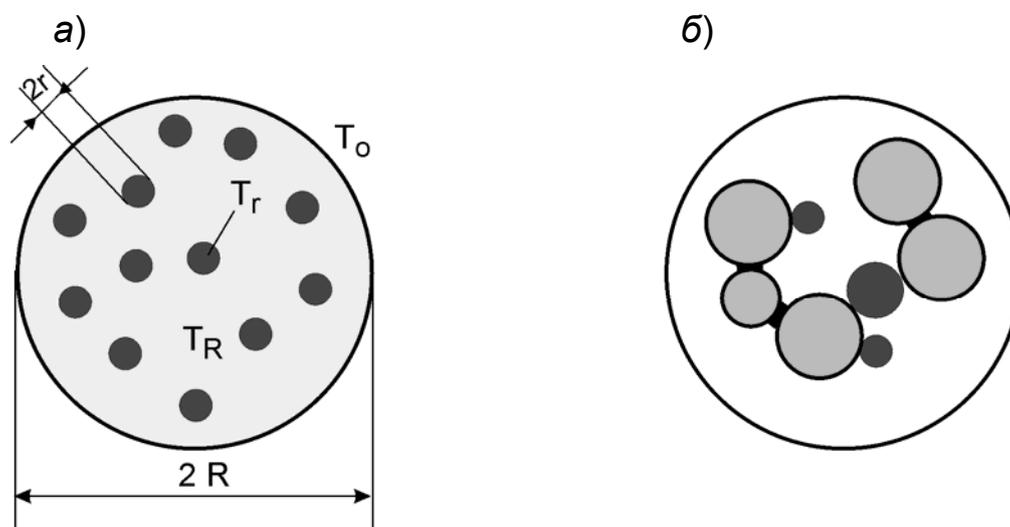


Рис. 3.1. Рассматриваемая предельно упрощенная модель строения гранулы катализатора (а) и более реальная модель строения пористой гранулы, учитывающая текстуру катализатора (б) (пояснения см. в тексте)

Будем также полагать, что теплопроводность как вещества малых частиц, так и основного вещества гранулы, окружающего эти малые частицы, бесконечно велика, однако между основным веществом гранулы и включенными в него частицами тепловой контакт неидеален. В этом случае можно считать, что гранула представляет собой совокупность двух подсистем с одинаковой температурой внутри каждой из подсистем: T_R для основного вещества гранулы и T_r – для маленьких частиц, T_o – температура снаружи гранулы.

Очевидно, что при протекании экзотермической каталитической реакции на малых частицах теплоперенос обеспечивает возникновение термодинамических сил, соответствующих ситуации $T_r > T_R > T_o$. Попытаемся сделать количественную оценку данного неравенства.

Протекание экзотермической газофазной каталитической реакции характеризуется мощностью тепловыделения, которое, в свою очередь, определяется скоростью и тепловым эффектом происхо-

дящих химических процессов. Будем полагать, что объемная скорость подачи реакционной смеси в реактор, $HGSV^*$, час^{-1} , при парциальном давлении ключевого компонента p на входе в реактор равна v_Σ , а тепловой эффект реакции в расчете на моль превращенного ключевого компонента –

$$Q_r = -\Delta_r H ,$$

где $\Delta_r H$ – энтальпия рассматриваемого процесса.

Тогда при полном превращении ключевого компонента произведение

$$W = v_\Sigma \left(\frac{p}{RT} \right) Q_r$$

соответствует мощности тепловыделения в единице объема реактора. Эту величину обычно называют **«плотностью энерговыделения»** внутри каталитического реактора (его **«энергонапряженностью»**). Здесь $v_\Sigma \cdot (p/RT)$ – число молей ключевого компонента, прореагировавших в реакторе в единицу времени, а отношение (p / RT) использовано для пересчета объемов газа в число молей газа.

В случае идеальных газов при $p = 1$ бар для $T = 298$ К

$$\frac{p}{RT} \approx \frac{1}{24,8} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \approx 0,04 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} = 40 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} .$$

Типичные объемные скорости экзотермических каталитических реакций глубокого окисления лежат в интервале $v_\Sigma \sim (10^4 \div 10^5) \text{ч}^{-1} \approx (3 \div 30) \text{с}^{-1}$ (при входной температуре реакционной смеси ~ 300 К). При парциальном давлении ключевого компонента 1 бар это соот-

* $HGSV$ (hourly gas space velocity) равно отношению общей скорости потока газообразного реактанта к объему реактора, при этом скорость потока обычно измеряют (задают) при нормальных условиях ($T \sim 300$ К, $p \sim 1$ бар)

ветствует превращению около $0,1 \div 1$ молей этого ключевого компонента в 1 дм^3 реактора в секунду. Поэтому, например, для полного окисления метана кислородом по реакции



с $Q_r = -\Delta_r H \approx 900 \text{ кДж/моль}$ и парциальном давлении окисляемого реагента на входе в реактор 1 бар значение $W = v_\Sigma \left(\frac{p}{RT} \right) Q_r$ лежит в диапазоне $(100 \div 1000) \text{ кВт/дм}^3 = (100 \div 1000) \text{ Вт/см}^3$.

Зная концентрацию n активных частиц в гранулах катализатора (в частицах на см^3) и коэффициент η заполнения объема реактора этими гранулами ($\eta \leq 1$), легко найти, что мощность тепловыделения w на одной активной частице, т. е. поток теплоты J_r с одной частицы, равна

$$J_r \equiv w = \frac{W}{\eta \cdot n} = v_\Sigma \cdot \left(\frac{p}{RT} \right) \frac{Q_r}{\eta \cdot n}. \quad (3.1)$$

Концентрацию n активных тепловыделяющих частиц (штук/ см^3) внутри гранулы легко найти, зная размер r активных частиц, весовую долю активного вещества c_a в катализаторе, плотность этого вещества ρ_a , а также среднюю плотность гранулы катализатора ρ_o :

$$n = c_a \rho_o / \left(\frac{4 \pi r^3}{3} \rho_a \right). \quad (3.2)$$

Например, для платиновых частиц с $r = 10 \text{ нм} = 10^{-6} \text{ см}$ и $\rho_a \sim 21 \text{ г/см}^3$ при $\rho_o \sim 1 \text{ г/см}^3$ и типичной концентрации платины в катализаторе $c_a \sim 0,1 \text{ масс \%}$ значение

$$n \approx \frac{3 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{4 \cdot 21 \cdot \pi \cdot (10^{-6})^3} \frac{\text{ШТ}}{\text{см}^3} \approx 1 \cdot 10^{13} \frac{\text{ШТ}}{\text{см}^3} = 10^{16} \frac{\text{ШТ}}{\text{дм}^3} = 10^{19} \frac{\text{ШТ}}{\text{м}^3}.$$

Общее число N_r активных частиц в грануле катализатора составляет

$$N_r = \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot n.$$

Несложно оценить, что при мощности тепловыделения внутри реактора $(100 \div 1000) \text{ Вт/см}^3$ и при типичных значениях $\eta \ll 1$ значение мощности тепловыделения с одной частицы активного компонента для приведенного примера будет составлять

$$w > (100 \div 1000) / 10^{13} \text{ Вт/частицу} = (10^{-11} \div 10^{-10}) \text{ Вт/частицу}, \quad (3.3)$$

Перенос теплоты внутри и вне гранулы катализатора может осуществляться за счет процессов теплопроводности (наиболее эффективной в случае контакта твердое тело–твердое тело или твердое тело–жидкость), конвективного теплообмена, а также лучистого теплопереноса.

Поэтому в случае $r \ll R$ тепловой баланс гранулы и находящихся в ней частиц в стационарном режиме может быть записан в виде следующих очевидных уравнений:

$$J_R = \Sigma J_r = \frac{4}{3} \pi R^3 n w = 4 \pi R^2 a_R \sigma (T_R^4 - T_o^4) + \alpha (T_R - T_o), \quad (3.4)$$

$$J_r = w = 4 \pi r^2 a_r \sigma_i (T_r^4 - T_R^4) + \beta (T_r - T_R), \quad (3.5)$$

где $\frac{4}{3} \pi R^3$ и πR^2 – объем и площадь поверхности гранулы,

$4 \pi r^2$ – площадь поверхности активной частицы, а

$\sigma_i = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \text{ К}^{-4} = 5,67 \cdot 10^{-12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2} \text{ К}^{-4}$ – константа Стефа-

на-Больцмана, описывающая излучение черного тела; a_R и a_r (≤ 1) – коэффициенты «черноты» излучательной способности основного вещества дисперсного тела и вещества активного компонента соответственно. В левой части равенств содержится поток тепловыделения, а в правой – теплоотдачи. Члены, содержащие температуру в четвертой степени, отвечают лучистому теплообмену, а в первой – контактной теплопроводности и конвективному теплообмену на поверхности гранулы и иным процессам теплопередачи, скорость которых линейно зависит от градиента температур. Параметры α и β зависят от конкретной природы нелучистых теплообменных процессов (теплопроводности границы раздела фаз, наличия теплопереноса за счет конвекции и проч.).

Действительно, плотность лучистого потока при $T = 1000 \text{ К}$ для абсолютно черного тела составляет $\sigma_{\text{и}} T^4 = 5,67 \text{ Вт/см}^2$, в то время как, например, конвективный теплосъем со стенки в газовую фазу обычно не превышает $\sim 2\text{--}3 \text{ Вт/см}^2$ даже при разнице температур газового потока и стенки порядка 100 К. В этом случае можно считать, что T_0 в выражениях (3.5) – это температура газового потока, близкая к температуре внутренних стенок реактора, а членами с коэффициентами α и β в целях оценки возможного перепада температур «по максимуму» можно пренебречь. В такой ситуации из (3.3) получаем

$$T_R^4 - T_0^4 \approx \frac{R \cdot W}{3 a_R \sigma_{\text{и}}} \approx \frac{R n w}{3 a_R \sigma_{\text{и}}}.$$

Перегрев гранул относительно стенок реактора или проходящего потока газа легко фиксируется самыми различными физическими методами и обычно принимается в расчет.

В частности, для гранул катализатора с $R = 1 \text{ мм} = 0,1 \text{ см}$ при найденном выше параметре W и значении $a_R \sim 1$

$$T_R^4 - T_o^4 \sim 0,1 \frac{10^{13} \cdot (10^{-11} \div 10^{-10})}{3 \cdot 1 \cdot 5,67 \cdot 10^{-12}} K^4 \approx \quad (3.6)$$

$$\approx 6 \cdot 10^{-2+13-12} (10^{-14} \div 10^{-13}) K^4 = (0,6 \div 6) \cdot 10^{12} K^4.$$

При типичной для каталитических процессов температуре $600 \text{ }^\circ\text{C} \approx 900 \text{ К}$ значение $T_o^4 \sim 900^4 \approx 0,66 \cdot 10^{12} K^4$. Это означает, что

$$T_R^4 \approx \{0,66 + (0,6 \div 6)\} 10^{12} \approx (1,3 \div 6,7) \cdot 10^{12} K$$

и, таким образом,

$$T_R \approx 1070 \div 1609 \text{ К},$$

т.е. перегрев гранул катализатора по отношению к температуре внешней среды может достигать $\Delta T_R \sim 150 \div 700 \text{ К}$, что нередко подтверждается и прямыми экспериментами.

Полагая, что T_o достаточно высока, а перегрев гранулы $\Delta T_R = T_R - T_o$ много меньше T_o , можно упростить расчет:

$$T_R^4 - T_o^4 = (T_o + \Delta T_R)^4 - T_o^4 \approx T_o^4 + 4 \cdot \Delta T_R \cdot T_o^3 - T_o^4 = 4 \cdot \Delta T_R \cdot T_o^3.$$

Отсюда

$$\Delta T_R \approx \left(\frac{Rnw}{3a_r\sigma_w} \right) / (4T_o^3) \sim \frac{(0,6 \div 6) \cdot 10^{12}}{4 \cdot (900)^3} \sim (0,2 \div 2) \cdot 10^3 \text{ К},$$

что, в принципе, соответствует сделанной выше оценке.

При работе с подложками или носителями, обладающими малой теплопроводностью (например, высокодисперсные диэлектрические оксиды), в первом приближении также можно пренебречь линейны-

ми по температуре членами с коэффициентом β^* . При этом выражение (3.4) трансформируется в простое соотношение

$$T_r^4 = T_R^4 + A \approx T_R^4 + w/(4\pi r^3 a_r \sigma_{\text{и}}), \quad (3.7)$$

удобное для оценки, по крайней мере, масштаба возможных температурных микронеоднородностей внутри гранул дисперсного тела.

Оценим этот масштаб для некоторых типичных для практики случаев, отличающихся природой процессов тепловыделения внутри гранул дисперсного тела.

Используя соотношения (3.1), (3.2) и (3.5), получаем

$$A = \frac{w}{4\pi r^2 a_r \sigma_{\text{и}}}. \quad (3.8)$$

Для использованных в предыдущих оценках параметров, типичных для нанесенных металлических катализаторов глубокого окисления углеводородов типа Pt/ γ -Al₂O₃, размере гранул $R \approx 1$ мм и в предположении, что $a_r \approx 1$ и $\eta = 1$, значение параметра A в случае $W = 100 \div 1000$ Вт/см³ ($w = (10^{-11} \div 10^{-10})$ Вт/частицу) лежит в интервале

$$A = \frac{(10^{-11} \div 10^{-10}) \cdot 10^{12}}{4\pi(10^{-6})^2 \cdot 5,67} \text{K}^4 = (0,14 \div 1,4) \cdot 10^{12} \text{K}^4,$$

то есть

$$T_r^4 = T_R^4 + (0,14 \div 1,4) \cdot 10^{12} \text{K}^4.$$

* Данные о внутренней теплопроводности дисперсных тел типа катализаторов свидетельствуют о том, что эта теплопроводность в десятки раз меньше теплопроводности вещества самой гранулы в основном за счет плохого теплового контакта между отдельными частицами, составляющими гранулу. При этом масштаб значений параметра для случая конкретной теплоотдачи от активной частицы в материал гранулы в наших оценках, вероятно, можно найти из соотношения $\beta \leq \pi r \lambda$, где λ – характерные средние теплопроводности веществ, образующих гранулу.

Это означает, что при типичном уровне температур гранул катализатора $T_R \approx 900\text{K}$

$$T_r = \{0,66 + (0,14 \div 1,4)\}^{1/4} = 946 \div 1198\text{K}$$

и, следовательно, перегрев ΔT_r частиц активного компонента катализатора относительно инертного носителя, в принципе, может достигать $\Delta T_r = T_r - T_R = (45 \div 300)\text{K}$. Очевидно, что при более низкой температуре гранул катализатора перегревы будут еще выше.

Приближенную оценку ΔT_r можно сделать, как и выше, используя соотношение

$$\Delta T_r \approx \left(\frac{w}{4 \pi r^3 a_r \sigma_{\text{и}}} \right) / (4 T_R^3). \quad (3.9)$$

Учет реальной излучательной способности тепловыделяющих частиц a_r должен увеличивать значение их ожидаемого перегрева. Действительно, в диапазоне температур 500–1000 °С типичные значения параметра a для металлов с гладкой поверхностью, которые, по-видимому, наилучшим образом соответствуют коэффициентам излучения металлических микрочастиц, лежат в диапазоне $a_r = 0.1–0.45$. В этом же интервале $a_R \approx 0.3–0.4$ находятся коэффициенты излучения и типичных носителей катализаторов – оксидов алюминия, магния и т.п.

С другой стороны, при наличии очень хорошего теплового контакта металлической частицы с элементарным микрокристаллом или глобулой вещества носителя для приведенных оценок эффективный размер тепловыделяющей частицы, по-видимому, может быть увеличен вплоть до размера этого микрокристалла или глобулы носителя (обычно $\approx 100\text{ нм}$, см. рис. 3.1, б), что должно уменьшить значение расчетного перегрева.

Тем не менее, одновременный учет двух упомянутых факторов, по-видимому, не должен существенно сказаться на порядке величин приведенных оценок.

Таким образом, приведенная прямая численная оценка возможных перегревов частиц активного компонента катализатора свидетельствует о возможности возникновения существенных температурных микронеоднородностей в гранулах нанесенных катализаторов при их функционировании. При протекании сильно экзотермических каталитических процессов такой перегрев может достигать десятков и даже сотен градусов.

Перегревы микрочастиц активного компонента не могут быть зафиксированы простыми инструментальными методами типа использования термомпар. Однако их следует учитывать. Один из наиболее существенных параметров, которые свидетельствуют о наличии перегрева активного компонента при высоких температурах гранул – это плотность тепловой энергии, которая выделяется и удаляется с поверхности активного компонента. Если эта величина превышает $(2\div 3)$ Вт/см², т. е. предел, обеспечиваемый за счет конвекции и теплопроводности, с большой вероятностью можно ожидать существенного перегрева частиц активного компонента.

Очевидным указанием на возможность наличия перегрева является большая (≥ 10 Вт/см²) плотность энергосвечения с геометрической поверхности гранулы катализатора.

3.2. Экспериментальные методы прямого измерения температуры активного компонента катализатора в ходе каталитического процесса

Несмотря на очень малый размер частиц активного компонента катализатора, некоторые физические методы исследования позволяют делать прямое бесконтактное измерение их температуры непосредственно в ходе каталитического процесса. Такими методами являются рентгеноструктурный анализ и пирометрия.

3.2.1. Рентгеноструктурные методы прямого определения температуры активного компонента в ходе каталитического процесса

Для сильно экзотермических реакций различие температур носителя катализатора и нанесенных на него металлических наночастиц можно зафиксировать экспериментально, например, по «аномально» большому увеличению **параметра кристаллографической решетки** активного компонента катализатора в момент протекания реакции по сравнению с увеличением этой величины в реакционно-инертной среде.

Такое прямое измерение температуры активного компонента рентгенофазовыми методами было сделано для катализаторов Ni/MgO и Ni/SiO₂ в ходе катализируемой ими реакции сильно экзотермической реакции метанирования синтез-газа:



На Рис. 3.2 и 3.3 показаны экспериментально зафиксированные **изменения кристаллографических констант** *a* активного компонента и подложки от температуры в реакторе.

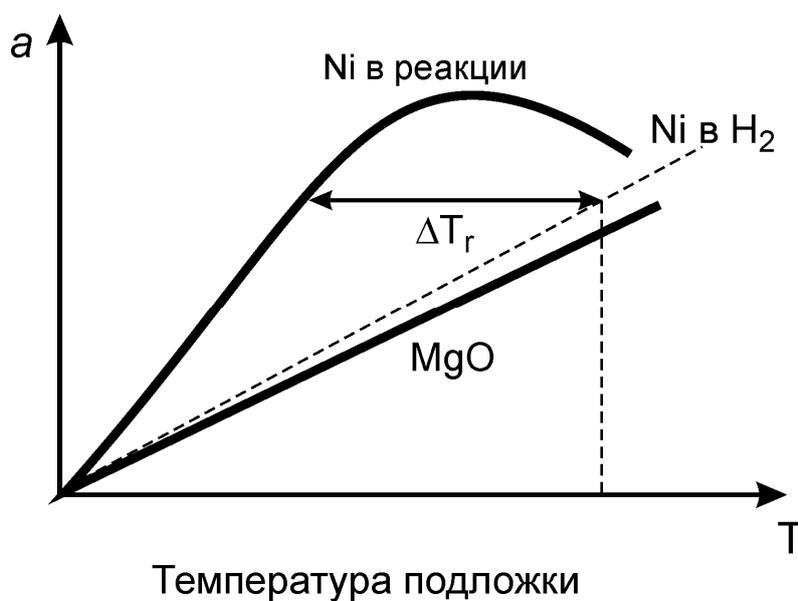


Рис. 3.2. Зависимость кристаллографической постоянной a активного компонента Ni и подложки MgO от температуры T_R , измеряемой термопарой, в ходе реакции метанирования синтез-газа (сплошная кривая) и при нагреве в чистом водороде (пунктир) (по [2])

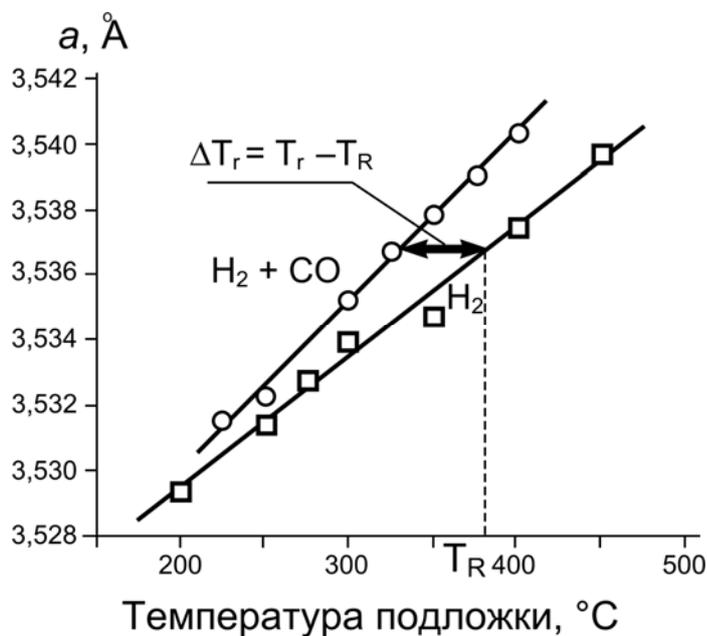


Рис. 3.3. Температурная зависимость параметра a кристаллической решетки наночастиц Ni в катализаторе Ni / SiO₂ в среде одного газа H₂ и в реакционной смеси H₂ + CO. По шкале абсцисс приведена температура гранул катализатора, измеряемая термопарой (по работе [3])

Найдено, что термическое расширение металла в нереагирующей среде соответствует табличным параметрам для измеряемой температуры, в то время как для подложки катализатора в реакционной среде это расширение оказывается существенно бóльшим.

Масштаб зарегистрированного перегрева легко определяется по длине горизонтального отрезка между полученными прямыми (см.рис. 3.3). Из рис. 3.3 видно, что этот перегрев составил ~ 50 K, что согласуется со сделанными выше грубыми оценками.

3.2.2. Измерение температуры активного компонента методом пиролиза (излучательной ИК-спектроскопии)

Другим методом прямого измерения температуры активного компонента является исследование формы спектра излучения гранулы при функционировании катализатора.

Данный метод основан на том, что плотность $I(\nu)$ энергии на частоте ν излучения абсолютно черного тела с температурой T (в К) соответствует **закону Планка**:

$$I(\nu) = h\nu\rho(\nu) = \frac{4\pi\sigma_{\text{и}}h}{c} \nu^3 [\exp(h\nu/k_{\text{Б}}T) - 1],$$

где h – постоянная Планка, $k_{\text{Б}}$ – постоянная Больцмана, $\rho(\nu)$ – спектральная плотность излучения (см. рис. 3.4).

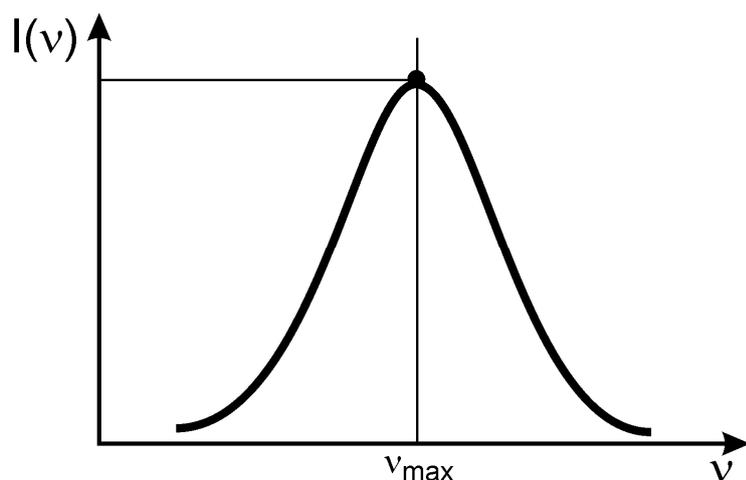


Рис. 3.4. Зависимости плотности излучаемой энергии от частоты излучения для абсолютно черного тела

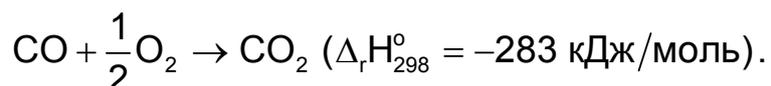
Из этого закона следует закон **«смещения Вина»**, описывающий связь положения максимума в спектре излучения с температурой тела:

$$\nu_{\text{max}} = \frac{2,822 k_{\text{Б}} T}{h} \approx 5,88 \cdot 10^{10} T \text{ (Гц)}, \quad (3.10)$$

$$\lambda_{\text{max}} = 2,90 \cdot 10^{-3} / T \text{ (м)} = 2,90 \cdot 10^6 / T \text{ (нм)}. \quad (3.11)$$

В случае наличия в функционирующем катализаторе ярких точек, соответствующих излучению перегретых частиц активного компонента, появление в спектре ИК-излучения дополнительных компонент позволяет по формулам (3.10) или (3.11) оценить температуру таких ярких точек.

Это было сделано для катализатора Ni/SiO₂ в реакции



Было найдено, что температура ярких точек функционирующего в этой реакции катализатора, найденная из формулы смещения Вина, также на 30–200° превышает температуру гранулы, измеряемую термопарой.

3.2.3. Ошибки в измерении кажущейся энергии активации $E_{a\Sigma}$ при неправильном измерении температуры активного компонента

Несложно оценить масштаб систематических ошибок в измерении кажущейся энергии активации $E_{a\Sigma}$ каталитического процесса при отсутствии учета перегрева активного компонента.

Действительно, экспериментально значение $E_{a\Sigma}$ определяют из наклона кинетических кривых в координатах Аррениуса, что эквивалентно выражению

$$E_{a\Sigma} = RT^2 \frac{d \ln v_\Sigma}{dT},$$

где T – температура датчика температуры (термопары), эквивалентная в оптимальной ситуации значению T_R .

Поскольку реальная температура активного компонента равна

$$T_r = T_R + \Delta T,$$

а значение производной по температуре не меняется при сдвиге шкалы температур, то истинное значение $E_{a\Sigma}$ должно составлять

$$\begin{aligned} E_{a\Sigma}(\text{ист}) &= R(T_R + \Delta T)^2 \frac{d \ln v_{\Sigma}}{dT} \approx \\ &\approx R(T_R^2 + 2\Delta T \cdot T_R) \frac{d \ln v_{\Sigma}}{dT} = E_{a\Sigma} \left(1 + \frac{2\Delta T}{T_R} \right). \end{aligned} \quad (3.13)$$

Таким образом, даже при наличии неучтенного перегрева в $\Delta T \approx 50$ К и $T_R \sim 600$ К систематическая ошибка в определении $E_{a\Sigma}(\text{ист})$ будет состоять в занижении реального значения $E_{a\Sigma}$ почти на 20 %.

Если значение перегрева ΔT еще выше, то ошибка в определении $E_{a\Sigma}$ также может быть еще выше. В частности, параллельные измерения температуры катализатора и скорости каталитического окисления СО описанном в предыдущем разделе эксперимента показали, что кажущаяся энергия активации процесса $E_{a\Sigma}$, вычисляемая по показаниям термопары, соответствует ~ 30 кДж/моль, в то время как по уточненной температуре – ~ 140 кДж/моль. Очевидно, что столь большое различие в $E_{a\Sigma}$ следует интерпретировать в рамках совсем разных скорость-определяющих стадий процесса, т. е. при изменении температуры термопарой делались принципиально неверные выводы.

3.3. Явления, которые могут быть связаны с перегревами активного компонента гетерогенного катализатора

3.3.1. Гистерезис температур зажигания и погасания катализатора

Для многих нанесенных металлических катализаторов хорошо известен гистерезис кривых зажигания и погасания катализатора в высокоэзотермических процессах при исследовании скорости каталитической реакции в проточном реакторе (см. рис. 3.5-3.6). Такие гистерезисы наблюдаются, например, для сильно экзотермических реакций окисления и гидрирования (метанирования) СО, гидрирования пропилена и т.п. (см., например, [4]). Величина наблюдаемого гистерезиса нередко достигает 100 К и больше (см. рис. 3.6).

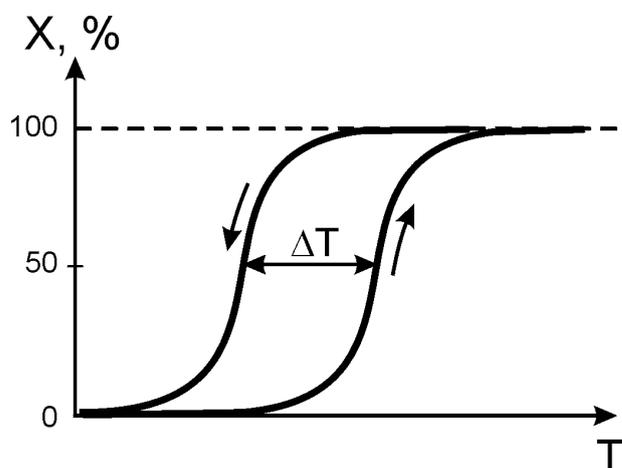


Рис. 3.5. Типичный гистерезис для температуры «зажигания» и «погасания» катализатора сильноэзотермической реакции.
 X – глубина превращения ключевого компонента реакции

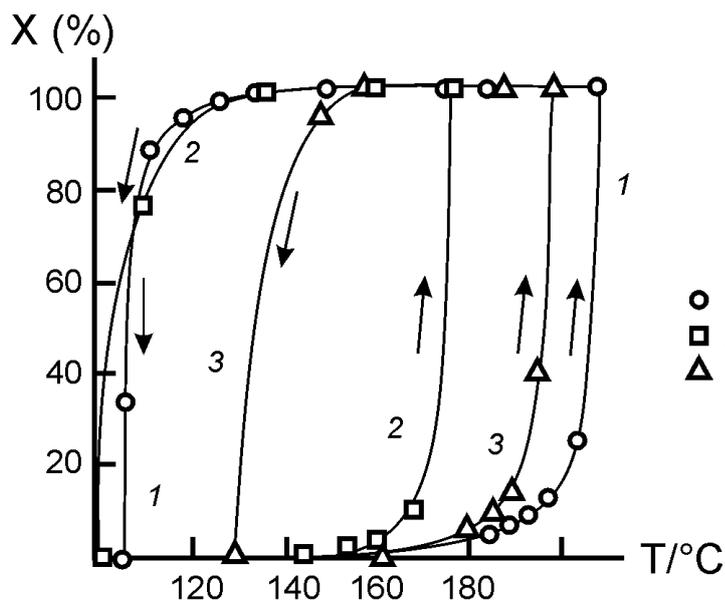


Рис. 3.6. Связь температурной зависимости степени метанирования CO на катализаторах
 ○ 1 (10%Ni + 3%La)/ZrO₂ (1),
 □ 2 10%Ni/ZrO₂ (2) и 10%Ni/TiO₂ (3) с направлением изменения температуры реактора (по [5])

Можно полагать, что при зажигании катализатора традиционные методы измеряют температуру, соответствующая температуре активного компонента, а при погасании – более низкую температуру носителя. При этом величина гистерезиса ΔT отвечает перегреву активного компонента, поскольку реально и зажигание, и погасание происходят при одной температуре активного компонента.*

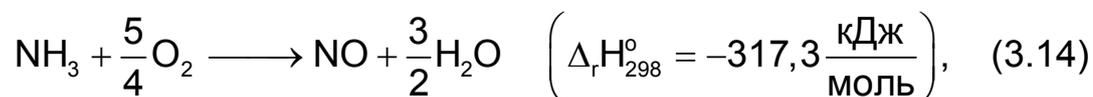
3.3.2. «Каталитическая коррозия» металлических катализаторов в высокотемпературных сильно экзотермических процессах

Нередко при протекании высокотемпературных сильно экзотермических реакций на поверхности металла наблюдают явление, получившее название «каталитической коррозии» (см. рис. 3.7 и 3.8). Можно полагать, что в некоторых случаях эта коррозия вызвана

* Для некоторых реальных систем гистерезис может быть обусловлен и другими факторами, связанными, например, с изменением фазового состояния или состава активного компонента (см., например, [6])

значительным перегревом активного компонента по отношению к измеряемой температуре протекания процесса.

Так, например, для широко используемой в процессе получения азотной кислоты реакции



которую осуществляют на сетке из платиновой или платинородиевой (платино-иридиевой) проволоки при измеряемой стандартными методами температуре катализатора 760–800 °С, плотность энергосвободы (рассчитываемого на единицу геометрическую поверхность помещенной в реактор проволоки) может составлять 10 и даже более Вт/см², что соответствует температуре черного тела 1600–1800 °С.

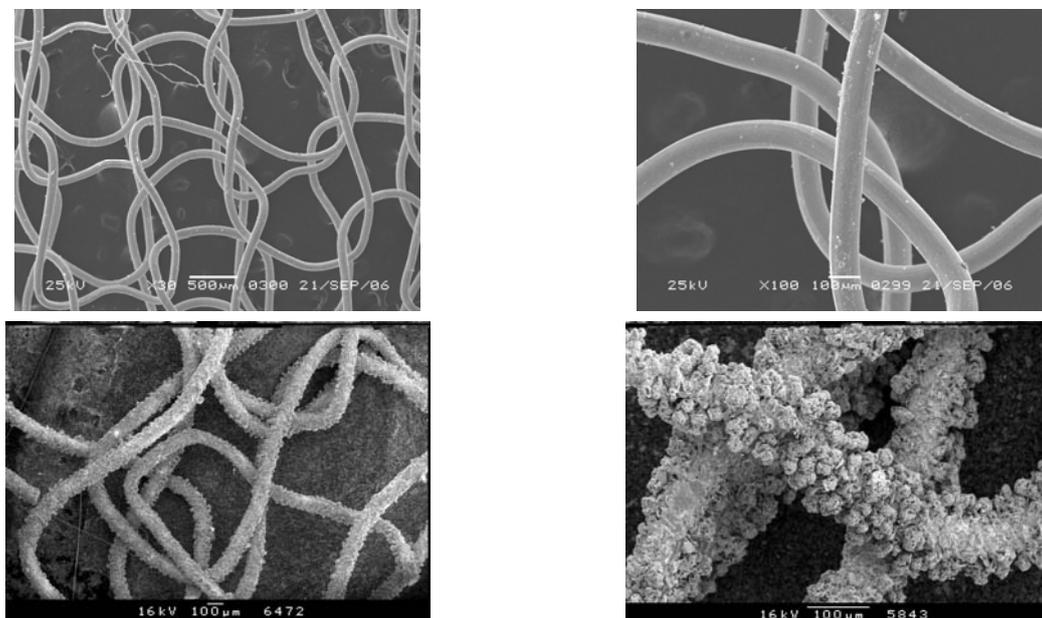


Рис. 3.7. Эволюция морфологии сетки сплава Pt-Rh в ходе каталитической коррозии (по [7])

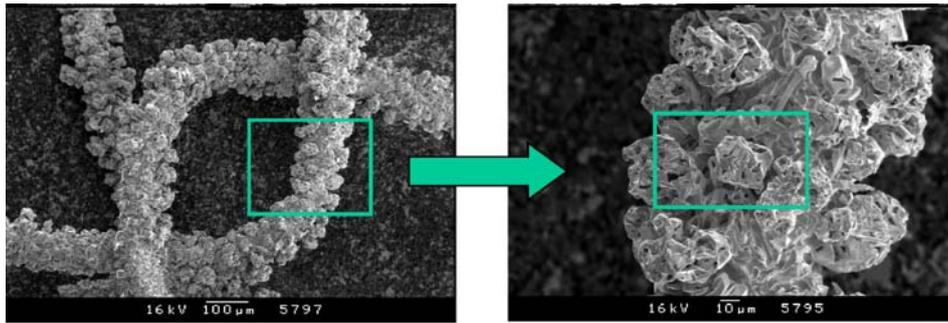


Рис. 3.8. Каталитическая коррозия сетки из Pt-Rh сплава при окислении аммиака после функционирования при температуре 800 °С, измеренной по температуре газового потока сразу после слоя катализатора (по [7])

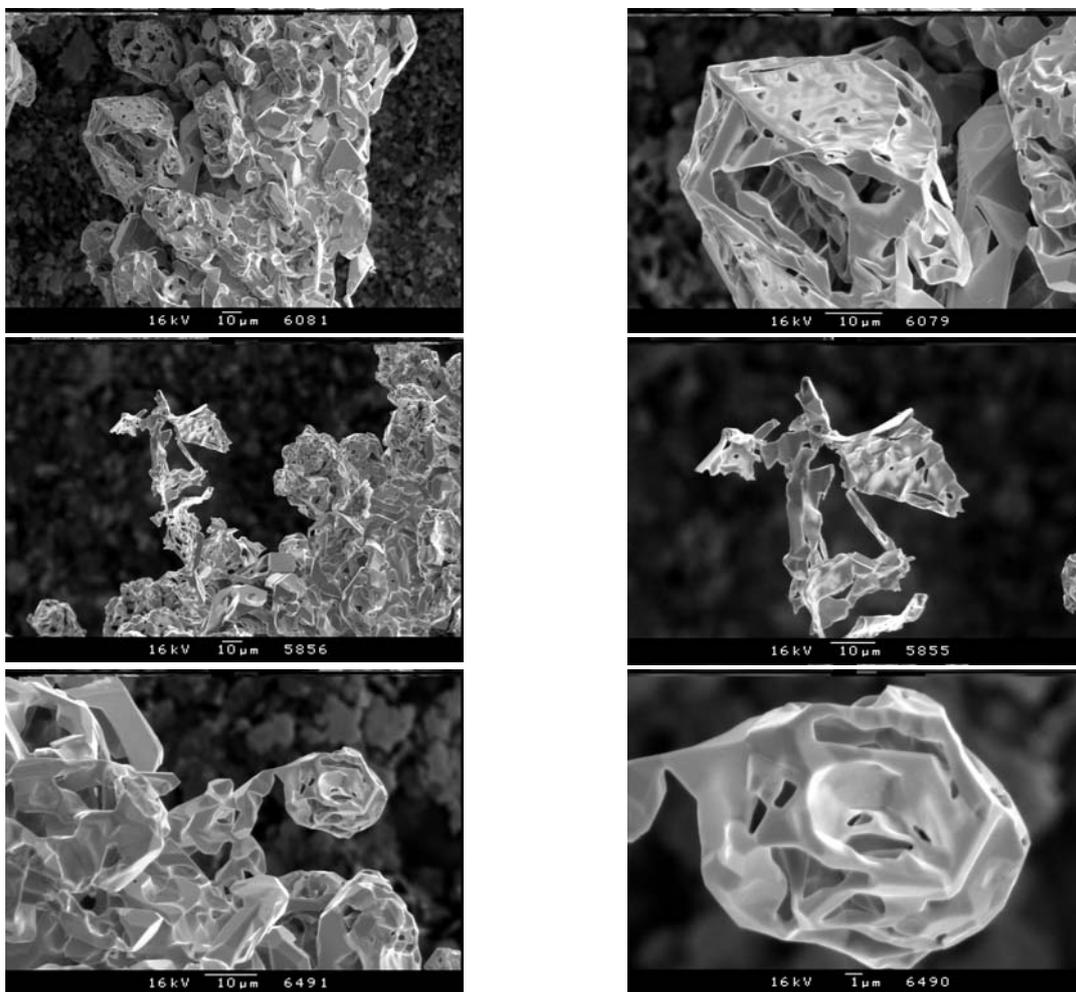


Рис. 3.9. Характерные «оплавленные» фрагменты сетки из Pt-Rh, подвергшиеся каталитической коррозии (по [7])

Поскольку температура плавления массивных платина-родиевых сплавов, используемых для осуществления процесса (3.14) близка к

1700 К, можно ожидать, что коррозия вызвана местным выплавлением платины в местах наибольшей активности. Действительно, оценка даже средней температуры поверхности, оцениваемой через поток излучаемой энергии, очень близка к указанной температуры плавления массивного сплава. При этом отдельные участки поверхности могут быть нагреты еще больше. Например, для $J_Q = 10 \text{ Вт/см}^2$ средняя температура излучающей поверхности в случае абсолютно черного тела должна превышать значение

$$T = \sqrt[4]{\frac{10}{5,67 \cdot 10^{-12}}} \text{ К} = 1000 \cdot \sqrt[4]{1,76} \text{ К} \approx 1152 \text{ К}, \text{ в то время как значению}$$

$J_Q = 35 \text{ Вт/см}^2$ соответствует температуре $T \sim 1576 \text{ К}$.

Заметим, что визуальное наблюдение за состоянием функционирующих платиновых сеток, действительно, обнаруживает появление на них очень ярких светящихся точек (см. [9]), что, безусловно, свидетельствует о возможности еще больших перегревов в некоторых точках металлического катализатора и, как следствие, характерного экспериментально наблюдаемого выплавления платины в этих точках (см. рис. 3.9). Заметим, что для появления характерной оплавленности элементов металлического катализатора достаточен нагрев не обязательно до температуры плавления, но до существенно более низкой **температуры Таммана**, при которой резко увеличивается подвижность атомов металла.

Сказанное легко подтверждается, например, условием проведения экспериментов, в результате которых были получены приведенные на рис. 3.8–3.9 микрофотографии с ярко выраженной каталитической коррозией проволок из платиноидного сплава, образующих сетку-катализатор.

Так, в этих экспериментах (см. [7,8]) кусочки платиноидной сетки общей массой $m = 0,61$ г, сплетенной из проволок диаметром $d = 92$ мкм, находились в виде компактного пакета в реакторе, через которую при общем давлении $p = 3,6$ бар с объемной скоростью около 880 л/час протекала смесь, состоящая из 11 об.% NH_3 в воздухе. Температура проволоки в эксперименте фиксировалась по температуре газа после пакета катализатора и фиксировалась на уровне $T_0 = 1133$ К (860 °С), соответствующем режиму работы промышленного реактора.

Поскольку в экспериментах фиксировалось практически полное (97 %) превращение аммиака, легко оценить, что общая выделяемая на пакете катализатора тепловая мощность составляла

$$W \approx \frac{880 \text{ дм}^3/\text{час} \cdot 3,6 \text{ бар} \cdot 0,1}{24 \text{ дм}^3/\text{моль}} \cdot 317,3 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} \approx \\ \approx 4000 \cdot 10^3 \text{ Дж/час} \approx 1100 \text{ Вт}.$$

Геометрическая поверхность находящейся в реакторе проволоки составляла

$$A = \frac{4m}{d \cdot \rho_{\text{Pt}}} = \frac{4 \cdot 0,61 \text{ г}}{92 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot 21 \text{ г/см}^3} \approx 12,8 \text{ см}^2.$$

Следовательно, удельная тепловая мощность j_R , выделяемая на единицу геометрической поверхности проволоки, составляла около $1100 \text{ Вт}/12,8 \text{ см}^2 \sim 86 \text{ Вт/см}^2$, причем во фронтальной по ходу газа части пакета сеток могла быть много выше.

Из приведенных значений величин нетрудно показать, что реальная температура геометрической поверхности проволоки, T_R , в указанных условиях не могла быть ниже величины

$$\begin{aligned}
 T_R &\approx \sqrt[4]{T_o^4 + \frac{j_R}{\sigma_{\text{и}}}} = T_o \cdot \sqrt[4]{1 + \frac{j_R}{\sigma_{\text{и}} \cdot T_o^4}} = 1133 \cdot \sqrt[4]{1 + \frac{86 \cdot 10^4}{5,67 \cdot 10^{-8} \cdot (1133)^4}} = \\
 &= 1133 \cdot \sqrt[4]{1 + 9,2} \approx 1133 \cdot 1,787 \approx 2000\text{K} \approx 1700^\circ\text{C}.
 \end{aligned}$$

Очевидно, что найденное значение T_R близко к температуре плавления использованного платиноидного сплава. Это подтверждает природу каталитической коррозии платины в рассматриваемой системе.

3.4. Заключение

При протекании быстрых сильноэзотермических процессов на нанесенных катализаторах может происходить перегрев активного компонента по отношению к температуре подложки или гранулы катализатора, не детектируемый с помощью традиционных методов измерения температуры. Величина такого перегрева может достигать 200–250 К.

Явления, которые могут быть связаны с неконтролируемым перегревом активного компонента при функционировании гетерогенного катализатора:

(1) Каталитическая коррозия металлических катализаторов за счет выплавления некоторых участков катализатора;

(2) Плавление нанесенного компонента и, как следствие, повышенная подвижность и коагуляция микрочастиц этого компонента;

(3) Температурный гистерезис в измеряемой активности катализатора;

(4) Систематическая ошибка в измерении истинного значения эффективной энергии активации каталитического процесса $E_{a\Sigma}$ и, как следствие, неверные выводы о механизме исследуемого процесса.

3.5. Литература к главе 3

1. В.Н. Пармон, Распределение температуры в грануле дисперсного тела при неравномерном выделении тепла внутри гранулы. Стационарный случай. Кинетика и катализ, **37**, №3 (1996) 476-480.

[Kinet. Catal., **37** (1996) 450 (Engl. Transl.)].

2. Л.М. Плясова, А.А. Хасин, частное сообщение (2002).

3. Л.М. Плясова, Т.А.Кригер, А.А. Хасин, В.Н. Пармон. Раздельное измерение температуры активного компонента и носителя для катализатора Ni/MgO в условиях протекания экзотермической реакции методом высокотемпературной рентгенографии *in situ*. ДАН, **382** (2002) 505-508.

4. А.Н. Субботин, Б.С. Гудков, В.И. Якерсон. Явление температурного гистерезиса в гетерогенном катализе. Изв. РАН (сер.хим.), № 8 (2000)1379-1385.

5. Б.С. Гудков, Гудкова, Е.З. Голосман, Изв. РАН (сер.хим.) 2013.

6. Пахаруков И.Ю., Бекк И.Э., Матросова М.М., Бухтияров В.И., Пармон В.Н. Концентрационный гистерезис в реакции окисления метана на наноразмерных частицах платины. ДАН, **439**, № 2 (2011) 1-4.

7. А.Н. Саланов, Е.А. Супрун, А.Н. Серкова, О.Н. Сидельникова, Е.Ф. Сутормина, Л.А. Исупова, А.В. Калинин, В.Н. Пармон. Каталитическая коррозия платиновых сеток при окислении аммиака воздухом. Реконструкция поверхности платиновых сеток при 1133 К на воздухе, в аммиаке и в реакционной среде $\text{NH}_3 + \text{O}_2$. Кинетика и катализ, 2018, **59**, №1, 105-121.

8. О.В. Крылов, Гетерогенный катализ, М: Академкнига, 2004, 679 с.

9. Л.А. Исупова. Блочные катализаторы в технологии двухступенчатого окисления аммиака. Сравнительные исследования. Катализ в Промышл., № 6 (2012) 52-59.

В.Н. Пармон

Лекции по термодинамике функционирующего катализатора

Подписано в печать 14.05.2019. Заказ № 32. Формат 60×84 1/16.

Усл. печ. л. 9,75. Тираж 40 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5.

<http://catalysis.ru> E mail: bic@catalysis.ru

