

Techniki termo-programowane (TP) w badaniu składników mieszanin wysokoenergetycznych

Thermo-programmed techniques (TP) in the investigation components of high-energetic mixtures

Bogdan Czajka¹⁾, Mariusz Pietrowski²⁾, Leszek Wachowski²⁾

1) Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu, ul. Forteczna 12, 61-362 Poznań, PL

2) Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, PL

Streszczenie: *W pracy przedstawiono termicznie programowane techniki służące do badania właściwości fizykochemicznych ciała stałego ze szczególnym uwzględnieniem ich przydatności do opisu zarówno pojedynczych składników, jak i przygotowanych z nich mieszanin wysokoenergetycznych. Ilość i czas uwalniania energii cieplnej przez daną mieszaninę określa jej praktyczną przydatność. Wynika ona nie tylko z właściwości wykazywanych przez użyte do jej przygotowania składniki, ale również ich wzajemnej reaktywności. Stosowanie i łączenie rozmaitych technik badawczych umożliwia uzyskanie szczegółowego opisu poszczególnych składników mieszaniny wysokoenergetycznej, Pozwala to na dokonanie ich optymalnego doboru i przygotowanie efektywnie działającego układu.*

Słowa kluczowe: *mieszaniny wysokoenergetyczne, metody termo-programowane (TPD/TPR/TPO)*

Keywords: *high energetic mixtures, temperature-programmed methods (TPD/TPR/TPO).*

1. Wprowadzenie

Zgodnie definicją sformułowaną w 1979 r. podczas Międzynarodowej konferencji analizy termicznej (ang. *International Conference of Thermal Analysis (ICTA)*) „Analiza termiczna stanowi grupę technik, w których fizyczne właściwości substancji lub produkty zachodzących reakcji mierzone są w funkcji temperatury, podczas której badana substancja jest w trakcie kontrolowanego programu jej zmiany.” Znajdują one głównie zastosowanie w badaniach warstw powierzchniowych i przypowierzchniowych ciał stałych [1-8].

Warunki, w których realizowane są pomiary mogą niekiedy znacznie odbiegać od tych, w których ciało stałe ulega reakcji lub spełnia określoną funkcję np. katalizator lub składnik mieszaniny wysokoenergetycznej. W przypadku technik określanых ogólnie mianem analizy termicznej w odróżnieniu od najczęściej stosowanych metod w badaniach ciał stałych tj. **XRD** (ang. *X-ray Diffraction*), **XPS/UPS** (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy/Ultraviolet photoelectron spectroscopy*), **EPR** (ang. *Electron Paramagnetic Resonance*), **TEM** (ang. *Transmission Electron Microscopy*), **SEM** (ang. *Scanning Electron Microscopy*), **AES** (ang. *Atomic Emission Spectrometry*), **EXAFS** (ang. *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), **LEED** (ang. *Low energy electron diffraction*), **SAXS** (ang. *Small-angle X-ray Scattering*) nie zachodzi konieczność stosowania obniżonego ciśnienia. Stanowi to niewątpliwie ich istotną zaletę, bowiem parametr ten może wpływać na zmianę obecnych na powierzchni badanego ciała stałego faz lub grup funkcyjnych [9-11].

Metody określane ogólnie mianem termicznych lub analizy termicznej umożliwiają badanie zmian danego ciała stałego lub układu ciał stałych znajdujących się w kontrolowanej atmosferze (statycznej lub dynamicznej) i pod zastosowanym ciśnieniem powodowanych oddziaływaniem temperatury, która narasta lub maleje ze ściśle określoną (zaprogramowaną) szybkością. Jednocześnie dokonuje się rejestracji określonych parametrów odzwierciedlających ich właściwości fizyczne i chemiczne w funkcji temperatury i czasu [2-4].

Inicjowane zmianą temperatury ewolucje właściwości fizycznych (np. stanu skupienia lub fazowe), reakcje chemiczne zachodzące w ciele stałym jak i procesy adsorpcji-desorpcji przebiegające na ich powierzchni związane są z wymianą energii, i zazwyczaj także i materii, z otoczeniem [4,6,12]. Rodzaje i typy przemian mają duże znaczenie zarówno ze względów poznawczych jak możliwości ich praktycznego wykorzystania przedstawiono w tabeli 1 [1-3].

Tab. 1. Rodzaje i typy przemian ciała stałego w wyniku oddziaływania temperatury [2].

Przemiany fizyczne	Reakcje chemiczne
przemiany strukturalne przemiany fazowe wyższych rzędów topnienie parowanie sublimacja absorpcja adsorpcja desorpcja krystalizacja	chemisorpcja desolwatacja (np. dehydratacja) rozkład utlenianie reakcje w fazie stałej reakcje w stopach reakcje przy współdziałaniu fazy gazowej

2. Przegląd metod analizy termicznej

W tabeli 2 zestawiono najważniejsze z metod termicznych, podając wielkości mierzone w funkcji temperatury i/lub czasu oraz przydatność danej metody do wykrywania i badania przemian fizycznych i reakcji chemicznych.

Tab. 2. Metody badania ciał stałych w oparciu o zmiany powodowane oddziaływaniem temperatury i otaczającej atmosfery [3,4,10,11].

Nazwa metody	Zmiana rejestrowana w funkcji temperatury, czasu i kontrolowanej atmosfery (statycznej lub dynamicznej)	Przemiany fizyczne	Reakcje chemiczne
Właściwości termiczne ciał stałych			
Termograwimetria, (TGA) Termograwimetria różnicowa, (DTG)	masa próbki względem wzorca odniesienia (Al ₂ O ₃ , MgO)	-	++
Termiczna analiza różnicowa, (DTA)	temperatura próbki względem wzorca odniesienia (Al ₂ O ₃ , MgO) w funkcji czasu lub temperatury	++	++
Skaningowa kalorymetria różnicowa stanowiąca modyfikację metody DTA i DSC System Flash DSC	efekty cieplne pozwalające na wyznaczenie ciepła właściwego, entalpii, entropii wysokociśnieniowa DSC do badania materiałów energetycznych obserwacja procesów reorganizacji	++	++
Właściwości mechaniczne ciał stałych			
Analiza termomechaniczna (TMA)/ Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA)	niektóre właściwości termomechaniczne próbki, precyzyjna informacja o warstwach na powierzchni próbki i o ich grubości	(+)	-
Termodylatometria (TD) DIL	rozmiar lub właściwości mechaniczne (np. długość, objętość, lepkość itp.)	+	+
Właściwości fizyczne ciał stałych			
Analiza termoelektrometryczna (termoelektrometria) (TEA)	przewodnictwo elektryczne, oporność, pojemność elektryczną	(+)	(+)
Analiza termomagnetometryczna	podatność magnetyczna	(+)	(+)
Analiza dielektryczna (DEA)	stała dielektryczna	+	-
Właściwości termofizyczne (TPP)	współczynnik dyfuzyjności cieplnej laserową metodą impulsową LFA	(+)	-
Analiza termooptometryczna (TOA)	właściwości optyczne substancji	(+)	-
Analiza termosonometryczna (TS)	natężenie efektów akustycznych towarzyszących reakcji	(+)	-

Wysokotemperaturowa analiza rentgenogra-ficzna (HT-XRD)	odległości międzypłaszczyznowe	(+)	-
Adiabatyczna kalorymetria reakcyjna (MMC)	Właściwości termiczne w funkcji ciśnienia i temperatury	(+)	-
Adiabatyczny kalorymetr reakcyjny (ARC)	pomiar szybkości utraty ciepła	(+)	-

Badanie składników gazowych uwalnianych przez ciała stałe

Wykrywanie wydzielania się gazu (EGD) Analiza widzianych gazów (EGA) Termiczna analiza emanacyjna (ETA)	objętość i skład chemiczny gazowych produktów reakcji	-	(++)
Termomanometria (TPA)	ciśnienie uwalnianych gazowych produktów rozkładu	(+)	(++)

Metody sprzężone badania ciał stałych

Sprzężenie TG-GC-MS	masa próbki względem wzorca odniesienia (Al ₂ O ₃ , MgO) z jednoczesną analizą uwalnianych gazów	(++)	(++)
Sprzężenie EGA (MS/FTIR/GC-MS)	analiza jakościowa i ilościowa uwalnianych gazów	(++)	(++)
Zaawansowana technika do analizy wydzielanych gazów Sprzężenie metodą SKIMMER	analiza jakościowa i ilościowa uwalnianych gazów	(++)	(++)
Kombinacja skaningowej analizy różnicowej z mikroskopem wyposażonym w wideo o wysokiej rozdzielczości obrazu DSC-Microscopy	jednoczesna obserwacja zmian obrazu mikroskopowego próbki wraz ze zmianą entalpii zachodzących w tych samych warunkach	(+)	+
Jednoczesna analiza termiczna STA (TGA-DSC-DTA)	możliwość dodatkowego sprzężenia z analizatorami gazów: FTIR, MS lub GC-MS,	+	++
Kombinacja TG-FTIR-MS	optymalna charakterystyka materiału	(+)	++

Legenda:

- ++ - możliwa interpretacja ilościowa
- + - efekty, które można wykryć
- (+) - efekty możliwe do wykrycia w określonych warunkach
- - efekty dające się wykryć

Należy w tym miejscu dodać, że dostępne jest wszechstronne i proste w obsłudze wielofunkcyjne oprogramowanie Proteus[®] służące do sterowania pomiarami, analizy i obróbki danych.

Z przedstawionego w Tabeli 1 zestawienia wynika, że analiza termiczna ciał stałych oparta jest na szeregu metodach badawczych realizowanych za pomocą rozmaitych urządzeń pomiarowych. Podział tych metod wynika z przyjęcia rozróżniającego je kryterium. Jednym z nich jest sposób ogrzewania próbki, który dzieli ją na:

- termiczną analizę statyczną, gdzie ogrzewanie próbki polega na skokowej zmianie jej temperatury;
- termiczną analizę dynamiczną realizowaną z zachowaniem liniowych zmian temperatury [1-3].

W przypadku, gdy za kryterium podziału przyjmiemy mierzone parametry to wówczas wyróżnia się metody wymienione w tab. 1. Z kolei, gdy podstawą ich rozróżnienia będą warunki realizacji pomiaru to wyróżnia się wśród nich metodę:

- termo-programowanej desorpcji, **TPD** (ang. *thermo-programmed desorption*), którą po raz pierwszy zastosowali w 1967 r. R.J Cvetanović i Y. Amenomiya [12,13];
- termo-programowanej redukcji, **TPR** (ang. *thermo-programmed reduction*) zaproponowaną przez

- S.D. Robertsona i współpr. [14-18];
- termo-programowanego utleniania, **TPO** (ang. *thermo-programmed oxidation*) [15,19-22];
 - termo-programowanej reakcji powierzchniowej, **TPSR** (ang. *thermo-programmed surface reaction*) [20-22];
 - kombinacji różnicowej analizy termicznej **DTA** (ang. *differential thermal analysis*) lub różnicowej skaningowej kalorymetrii **DSC** (ang. *differential scanning calorimetry*) z analizą termogravimetryczną **TG** (ang. *thermogravimetric analysis*), które oznaczane są odpowiednio akronimem **DTA/TG** i **DSC/TG** [3-17].

Wymienione techniki pomiarów są bardzo przydatne w badaniach oddziaływania pomiędzy reagentami, a ciałem stałym. Stąd też znajdują one powszechne zastosowanie, do opisu fizyczno-chemicznego ciał stałych zarówno w postaci czystej, mieszanin oraz stopów.

2a. Termo-programowana desorpcja (TPD)

W grupie metod pomiaru opartych na termo-programowanej desorpcji **TPD** najczęściej stosuje się termodesorpcję:

- zasad, jak np. amoniaku, pirydyny, aniliny w celu oznaczenia kwasowości powierzchni ciała stałego (centra Lewisa);- kwasów, jak np. kwasu octowego w celu oznaczenia zasadowości powierzchni (centra zasadowe);- diwodoru i tlenu węgla z powierzchni składników pełniących w mieszaninie wysokoenergetyczną funkcję reduktora lub katalizatora w przypadku niejednorodnych paliw raketowych, w celu określenia wielkości ich powierzchni i stopnia dyspersji obecnej fazy metalicznej [20-24].

Technika ta znajduje zastosowanie w badaniach relatywnie prostych układów, takich jak momokryształy czy filmy metaliczne oraz do badania ciał stałych o złożonej morfologii i składzie chemicznym, jak proszki metali, metaliczne katalizatory osadzone na nośniku czy zeolity. Kształt krzywej (profilu) **TPD** pozwala na określenie ilości centrów aktywnych dla danego reagenta (tj. cząstki sondującej) i ocenę ich względnej mocy.

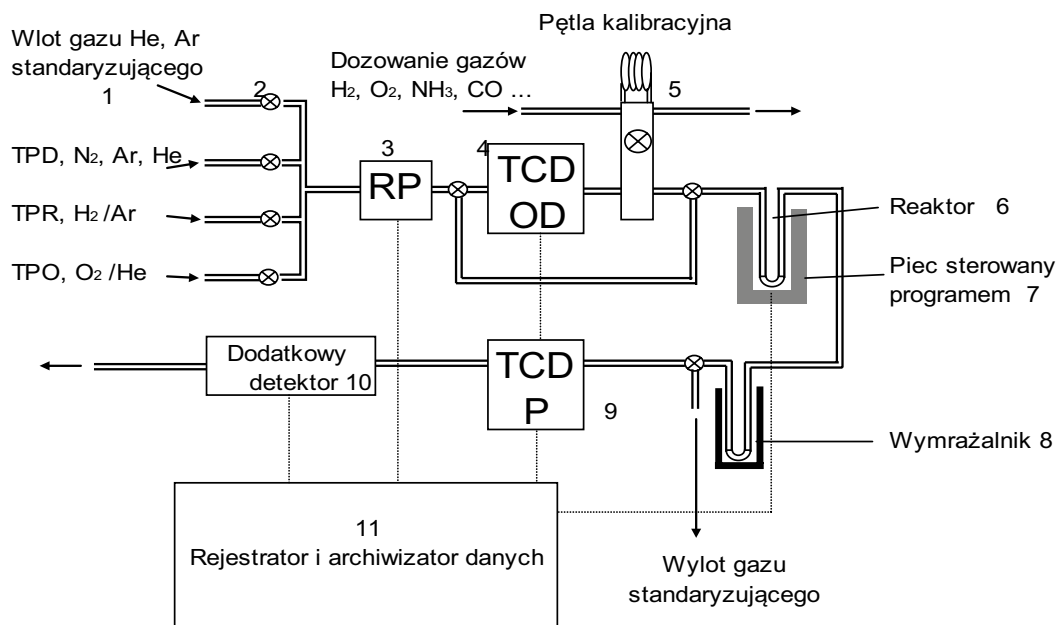
W pierwszym etapie pomiaru **TPD** przeprowadza się adsorpcję wybranego adsorbentu w ściśle określonych warunkach. Po ustaleniu się stanu równowagi między cząsteczkami sorbowanej substancji a powierzchnią badanej próbki rozpoczyna się ogrzewanie układu ze stałą szybkością, przy równoczesnej ciągłej analizie ilości gazu ulegającego desorpcji. Pomiar prowadzony jest zazwyczaj przy stałym przepływie obojętnego gazu nad próbką, zaś skład fazy gazowej uwalnianej w wyniku programowanej desorpcji śledzi się najczęściej stosując metody: chromatografii gazowej (**GC**), spektrometrii mas (**MS**), kwadrupolowej spektroskopii mas lub chromatografii gazowej w połączeniu ze spektrometrią mas (**GC-MS**). W przypadku termo-programowanych technik najczęściej stosowanym detektorem jest katarometr, czyli detektor przewodnictwa cieplnego **TCD** (ang. *thermal conductivity detector*). Istotnym jest, aby gaz nośny został odpowiednio dobrany do rodzaju gazu ulegającego desorpcji. Jeżeli termodesorpcji ulega diwodor, wówczas jako gazu nośnego używamy argonu, natomiast, gdy jest to amoniak to stosuje się hel [20,23].

Na rysunku 1 przedstawiono schemat ideowy typowego układu stosowanego do pomiarów termo-programowanych zarówno desorpcji (**TPD**), redukcji (**TPR**) i utleniania (**TPO**) Podstawowymi jego elementami jest: 1 i 3 - zestaw butli z odpowiednimi sprężonymi gazami wraz z oprzyrządowaniem (tj. reduktorami, regulatorami przepływu, przewodami gazowymi kranami); 2 - zawory wielodrożne służące zmiany kierunku przepływu gazu; 4 - detektor, którym najczęściej jest katarometr detektor odniesienia; 5 - gazowa pętla kalibracyjna; 6 - reaktor; 7 - rurowy piec elektryczny wyposażony w programator temperatury; 8 - wymrażalnik służący do usuwania H₂O; 9 - detektor pomiarowy; 10 - dodatkowy detektor np. spektrometr masowy; 11 - układ rejestrujący i archiwizujący, który składa się z rejestratora, integratora i komputera.

Stosowane gazy muszą wykazywać się odpowiednio wysoką czystością, bowiem niepożądana jest w nich obecność ditlenu i wody, stąd też zazwyczaj przed ich użyciem poddaje się je procesom odtleniania i odwadniania. Zastąpienie katarometru spektrometrem masowym (**MS**) jest rozwiązaniem znacznie lepszym, ponieważ pozwala on na bardziej precyzyjną identyfikację gazów ulegających desorpcji z powierzchni badanego ciała stałego.

Interpretacja profili **TPD** napotyka niekiedy na trudności wynikające z nakładania się pików. Powyższy

problem występuje również w przypadku stosowania innych technik programowanych temperaturowo, np. **TPR** czy **TPO**. Rozdzielenie poszczególnych pików wymaga dekonwolucji danych [2-23].



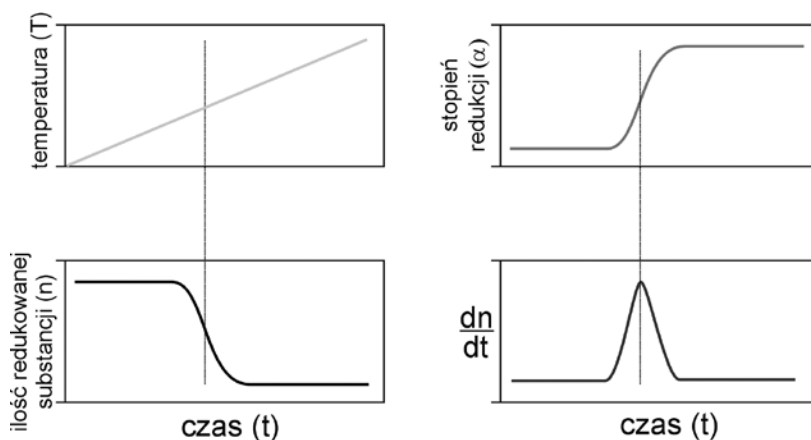
Rys. 1. Schemat ideowy zestawu do pomiarów termo-programowanych ciała stałego (TPD, TPO, TPR)

W przypadku, gdy pomiędzy powierzchnią rozpatrywanego ciała stałego a jego otoczeniem (fazą gazową) ustali się stan równowagi dynamicznej, to zmierzona ilość gazu ulegającego desorpcji w funkcji temperatury pozwala na oszacowanie takich parametrów jak:

- pole powierzchni fazy metalicznej
- stopień zdyspersgowania fazy metalicznej (rozumianego jako liczba adsorbujących atomów metalu (lub jego soli) odniesiona do całkowitej ilości atomów metalu (lub jego moli) występujących w rozpatrywanym ciele stałym;
- średni rozmiar agregatów metalu (w przypadku, gdy na powierzchni nośnika występuje więcej niż jeden rodzaj metalu, wówczas wyniki oblicza się na podstawie wartości średnich w odniesieniu do względnego udziału każdego z nich);
- energii desorpcji „cząsteczki sondy” z powierzchni ciała stałego przy złożeniu, z agregaty metalu znajdujące się na powierzchni nośnika wykazują sferyczny kształt [20-24].

2b. Termo-programowana redukcja (TPR)

Metoda **TPR** została po raz pierwszy opisana w 1975 r. przez S.D. Robertsona i współpr. [14]. Polega ona ogrzewaniu próbki ze stałą szybkością wynoszącą zazwyczaj 10 K min^{-1} w atmosferze mieszaniny redukującej składającej się z czynnika redukującego, którym zazwyczaj jest diwodor lub tlenek węgla i gazu obojętnego tj. azotu lub argonu. Najczęściej stosowane w praktyce mieszaniny redukujące to: $(5 \div 10)\% \text{ H}_2/\text{Ar}$, $(5 \div 10)\% \text{ H}_2/\text{N}_2$ i $5\% \text{ CO}/\text{Ar}$. W wyniku redukcji próbki zużywany jest diwodor, której towarzyszą zmiany przewodnictwa cieplnego mieszaniny redukującej rejestrowane przez katarometr (TCD). Szybkość redukcji badanej próbki jest proporcjonalna do szybkości konsumpcji diwodoru, która zazwyczaj jest rejestrowana w funkcji czasu. Schemat ideowy metody **TPR** przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat ideowy metody programowanej-redukcji (TPR) ciała stałego, gdzie: T - temperatura, n - masa substancji ulegającej redukcji, α - stopień redukcji, dn/dt - szybkość redukcji

Odpowiednio dobrana mieszanina redukująca przepływa z określoną szybkością przez reaktor (6), po czym jest ona kierowana do wymrażalnika (8), w którym woda stanowiąca produkt redukcji ulega kondensacji. Objętość układu pomiarowego pomiędzy reaktorem a detektorem powinna być możliwie jak najmniejsza, co pozwala na uniknięcie rozmywania się pików desorpcyjnych. Ponadto układ pomiarowy należy wyposażyć w dodatkową linię gazową służącą do wstępnej aktywacji próbki przed właściwym pomiarem **TPR**. W charakterze czynnika aktywującego najczęściej stosuje się ditlen, powietrze, lub gaz obojętny (np. He, Ar).

Czułość metody **TPR** określa różnica stężenia diwodoru przed i za reaktorem, która powinna być możliwie największa. Powodowana jest ona szeregiem czynników, z których najistotniejszymi są:

- szybkość ogrzewania próbki β , [K s⁻¹];
- masa początkowa próbki poddawanej redukcji n_0 , [μmol];
- szybkość przepływu mieszaniny redukującej F , [cm³ s⁻¹];

Wyznaczono parametr oznaczany jako K , który wiąże wymienione wyżej parametry i pozwala na dokonanie doboru optymalnych warunków przeprowadzenia pomiaru. W przypadku, gdy szybkość przyrostu temperatury mieści się w granicach (0,1 ÷ 0,3) K s⁻¹, tj. (6 ÷ 18) K min⁻¹, wówczas spełniona jest następująca zależność:

$$K = n_0/F \cdot c_0$$

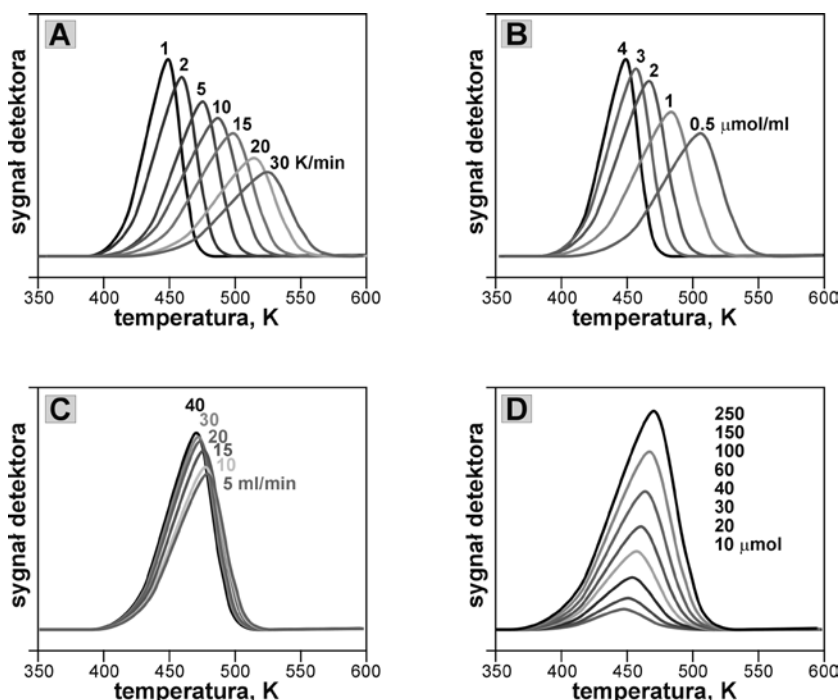
Uzyskanie optymalnego profilu **TPR** jest możliwe w przypadku, gdy wartość parametru K zawiera się w przedziale (55 ÷ 140) s. Jeżeli jest on mniejszy niż 55 s, wówczas czułość metody staje się zbyt niska, natomiast, gdy przekracza 140s, wówczas konsumpcja diwodoru jest zbyt duża [25]. Ponadto wprowadzono parametr oznaczany jako P pozwalający na uwzględnienie szybkości przyrostu temperatury próbki β , który można opisać następującą zależnością:

$$P = \beta \cdot n_0/F \cdot c_0$$

W przypadku, gdy wartość tego parametru jest mniejsza lub równa 20 K, wówczas istnieje możliwość uzyskania optymalnego profilu **TPR** [25].

Na rys. 3 przedstawiono wpływ warunków doświadczalnych redukcji hipotetycznego ciała stałego obejmujących szybkość przyrostu temperatury redukcji, stężenie diwodoru w mieszaninie redukującej i szybkość jej przepływu oraz masy próbki użytej w doświadczeniu na położenie maksimum i szerokość pików na profilu **TPR**. Generalnie, jeżeli temperatura redukcji wzrasta, to wówczas jego maksimum ulega przesunięciu w kierunku jej wyższych wartości. Przykładowo, przy szybkości odpowiadającej 30 K min⁻¹ przesunięcie to wynosi 75 K. W przypadku najczęściej stosowanych wartościach szybkości przyrostu temperatury tj. (10 i 20) K min⁻¹ różnice te wynoszą około 20 K (rys. 3.A). Wraz z malejącym stężeniem H₂ w mieszaninie redukującej następuje przesunięcie maksimum pików w kierunku wyższych wartości temperatury. Dla najczęściej stosowanego zakresu stężenia diwodoru tj. (5 ÷ 10)%obj. różnica ta wynosi około 15 K (rys. 3.B). Szybkość przepływu mieszaniny redukującej wywiera najmniejszy wpływ na profil **TPR** (rys. 3.C). W wyniku zwiększania masy użytej do

badania próbki maksimum pików na profilu **TPR** ulega przesunięciu w kierunku wyższych wartości temperatury (rys. 3.D).



Rys. 3. Wpływ szybkości przyrostu temperatury (A), stężenia diwodoru w mieszaninie redukującej (B), szybkości przepływu mieszaniny redukującej (C) oraz masy próbki użytej w doświadczeniu (D) na położenie maksimum i szerokość pików na profilu **TPR** [26]

Metoda temperaturowo-programowanej redukcji może być stosowana do badania dowolnej substancji, która ulega redukcji, jednakże najczęściej wykorzystywana jest do określania:

- podatności na redukcję czystych monotlenków metali;
- podatności na redukcję układów zawierających dwa lub więcej tlenków metali;
- podatności na redukcję tlenków metali naniesionych na nośnik;
- oddziaływania prekursora fazy naniesionej z nośnikiem;
- oddziaływania fazy metalicznej, tlenkowej lub mieszanej z nośnikiem;
- identyfikacji połączeń koordynacyjnych (kompleksów) występujących na powierzchni ciała stałego;
- depozytów węglowych formujących się na powierzchni ciała stałego.

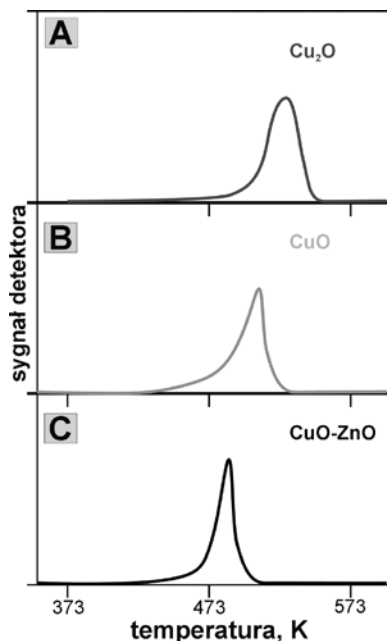
Dobrymi przykładami do demonstracji przebiegu krzywej (kształtu profilu) **TPR** w grupie tlenków metali jest układ monotlenkowy $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ oraz bitlenkowy $\text{CuO}-\text{ZnO}$ [27].

Zarówno tlenek miedzi(I) jak i tlenek miedzi(II), przy zachowaniu właściwych warunków pomiaru, wykazują krzywej **TPR** obecność tylko jednego ostrego pików (patrz rys. 4.A i 4.B). Świadczy to, że ich redukcja przebiega jednoetapowo.

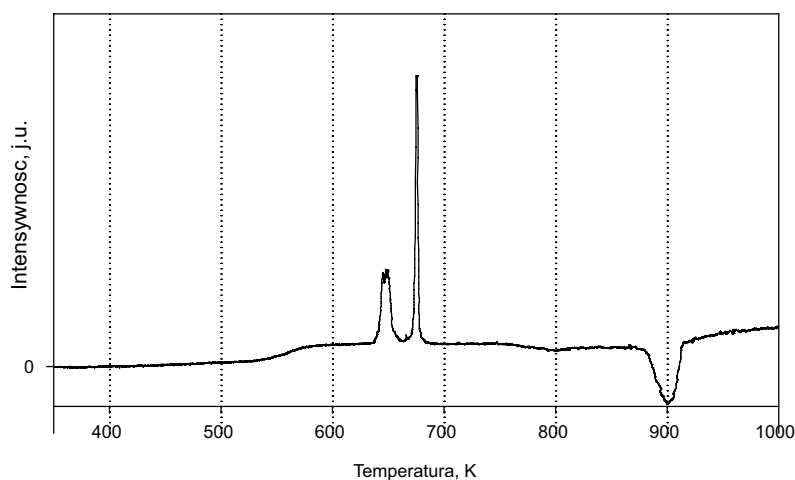
W podobny sposób zachodzi redukcja CuO w układzie z, ZnO , gdy proporcja molowa $\text{CuO} : \text{ZnO} = 67 : 33$, zaś ilość zużytego diwodoru wskazuje na całkowitą jego redukcję, CuO do metalu. W tym przypadku maksimum pików redukcyjnego obserwowane przy 480 K, ulega przesunięciu w porównaniu z czystym CuO w kierunku niższej wartości temperatury o 24 K. Sugeruje to, że podatność na redukcję, CuO występującego w układzie $\text{Cu}-\text{ZnO}$ jest większa, co można wyjaśnić m.in. większym stopniem jego rozdrobnienia.

Innym przykładem monotlenku metalu jest proszek tytanu stosowany w mieszaninach wysokoenergetycznych w charakterze reduktora lub aktywatora. Wyjściowy proszek tego preparatu poddany termo-programowanej

redukcji wodorem charakteryzował się nietypowym przebiegiem krzywej **TPR** (rys. 5) [24]. Widoczne są tutaj trzy piki przypisane odpowiednio: redukcji powierzchniowych tlenków tytanu do metalicznego tytanu (650 K), objętościowej sorpcji wodoru przez metaliczny tytan z jednoczesnym formowaniem się TiH_2 (670 K), który z kolei ulega rozkładowi w 900 K [24].



Rys. 4. Przebieg krzywych **TPR** na przykładzie monotlenków miedzi (Cu_2O , CuO) oraz układu bitlenkowego CuO-ZnO [27]



Rys. 5. Profil **TPR** proszku metalicznego tytanu [24].

Pomiary realizowane metodą **TPR** pozwalają na:

- określenie wartości początkowej temperatury redukcji próbki;
- oszacowanie ilości składnika ulegającego redukcji;
- wyznaczenie stopnia utlenienia metalu;
- identyfikację obecności występujących faz powierzchniowych;

- określenie możliwych oddziaływań metalu z nośnikiem oraz czynników wpływających na jego stopień dyspersji **FE** (ang. *fraction exposed*);
- określenie rozmiaru agregatów fazy metalicznej.

2c. Termo-programowane utlenianie (TPO)

Zasada pomiaru metodą **TPO** jest analogiczna do metody **TPR**. Postęp reakcji monitoruje się mierząc ubytek ditlenu w mieszaninie utleniającej rejestrując zmianę masy utlenianej próbki. Metoda ta znajduje zastosowanie w przypadkach, gdy istotne jest określenie ilości fazy tlenkowej obecnej na powierzchni metalicznych ziaren, której nie można zredukować wodorem lub, CO [28].

2d. Termo-programowana reakcja powierzchniowa (TPRS)

Akronim **TPRS** odnosi się do pomiarów, w których monitorowany jest skład produktów reakcji, biegnącej, w przypadku, gdy:

- na powierzchni ciała stałego adsorbowane są dwa składniki, zazwyczaj jeden po drugim a następnie podnoszona jest jego temperatura;
- chemisorbowany jest jeden składnik, po czym gaz nośny przełącza na gaz zawierający drugi składnik aktywny i uruchamia się program termiczny;
- na powierzchni ciała stałego brak jest zaadsorbowanych cząsteczek, zaś w strumieniu gazu przepływającego w trakcie TPRS znajduje się jeden lub kilka reagujących składników.

4. Wnioski

Termo-programowane techniki badania składników mieszanin wysokoenergetycznych znajdują coraz powszechniej stosowane do określania składu powierzchniowych tlenków występujących na powierzchni metali w postaci proszku. Są to najczęściej metody:

- termoprogramowanej desorpcji, redukcji i utlenienia służące do określania charakterystyki faz powierzchniowych ciał stałych;
- TPD pozwalającej na uzyskanie informacji dotyczących centrów kwasowych lub zasadowych Lewisa i Broensteda na powierzchni ciał stałych;
- termoprogramowanej redukcji dostarczającej informacji o składzie jakościowym i ilościowym o powierzchniowych fazach tlenkowych;
- TPD i TPSR umożliwiających określenie stopnia dyspersji metalu osadzonego na niemetalicznym nośniku oraz kompleksów formujących się na jego centrach kwasowych lub zasadowych;
- TPR i TPO pozwalające na określenie odpowiednio stopnia redukcji i stopnia utlenienia miejsc aktywnych występujących na powierzchni metalu lub nośnika oraz energii aktywacji (E_a) tych procesów.

Ponadto analizy termiczne, takie jak: DTA, TG, DSC dostarczają informacji dotyczących przemian fizycznych i chemicznych zachodzących w ciele stałym lub w określonej mieszance oraz o ich reaktywności ze składnikami otaczającej fazy gazowej.

Literatura

- [1] Hatakeyama T., Zhenhai L., *Handbook of thermal analysis*. 2nd ed., J. Wiley, N.Y. 1999.
- [2] Brown M.E., *Introduction to thermal analysis: Techniques and applications*. 2nd ed., Springer-Verlag, 2001.
- [3] Haines P.J., *Principles of thermal analysis and calorimetry*. ed. by P.J. Haines, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2002.
- [4] Gabott P., *Principles and application of thermal analysis*. J. Wiley-Blackwell Publishing, 2007.
- [5] Wendlandt W., *Thermal analysis*, 3rd ed., J. Wiley-Interscience, N.Y. 1986.
- [6] Paroli R.M., Beaudoin J.J., Delgado A.H., *Handbook of Thermal analysis of construction materials*. Noyes Data Corporation/Noyes Publications, Ottawa 2002.

- [7] Charsley E.L., Warrington S.B., *Thermal analysis*. Eds. Royal Society of Chemistry, London 1992.
- [8] B. Wunderlich, *Thermal analysis*. Academic Press, Boston MA, 1990.
- [9] Tilinin I.S., Jabłoński A., Werner W.S.M., in: *Progress in Surface Science*, Pub. Elsevier. 52, 4 (1996) 193-335.
- [10] Sojka Z., Che M., *Presentation and Impact of Experimental Techniques in Chemistry*. J. Chem. Educ. 85, 7 (2008) 934.
- [11] Wesołowski M., *Współczesne metody analizy termicznej: podstawowe pojęcia i definicje*. Laboratorium, 3 (2007) 40-44.
- [12] Cvetanović R.J., Amenomiya Y., *A temperature programmed desorption technique for investigation of catalytic processes*. Catal. Rev. Sci. Eng. 6, 1 (1972) 24-48.
- [13] Russo N., Fino D., Saracco G., Specchia V., *Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion*. J. Catal., 229, 2 (2005) 469-489.
- [14] Robertson S.D., McNicol B.D., de Baas J.H., Kloet S.C., Jenkins J.W., *Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel on silica catalysts by temperature programmed reduction*. J. Catal. 37 (1975) 424-431.
- [15] Czajka B., Wachowski L., Łapiński A., Rzodkiewicz W., *Modification of the surface of the iron polder as an ingredient of the high calorific mixture*. Central European Journal of Energetic Materials (CEJEM), 5 (3-4) (2008) 87-102.
- [16] Kursina I.A., Kurina L.N., Galanow A.I., Galanow S. I., *Interaction of methane and oxygen with the surface of Li-Mn-O Catalyst*. Catal. Today, 42 (1998) 263-265.
- [17] Vargas J.C., Ivanova S., Thomas S., Roger A.-C., Pitchon V., *Influence of gold on Ce-Zr-Co fluorite type mixed oxide catalysts for ethanol steam reforming*. Catalysts, 2 (2012) 121-138.
- [18] Song N., Rhodes C., Johnson D.W., Hutchings G.J., *Comments on the characterisation of oxidation catalysts using TPR/TPO*. Catal. Lett. 102 (2005) 271.
- [19] Eser S., Venkataraman R., Altin O., *Utility of temperature-programmed oxidation for characterization of carbonaceous deposits from heated jet fuel*. Ind. Eng. Chem. Res. 45, 26 (2006) 8956-8962.
- [20] Real C., Alcalá M.D., Criado J.M., *Development of a new equipment for applying the constant rate thermal analysis (CRTA) to temperature programmed oxidation (TPO) of catalysts*. J. Therm. Anal. Calor. 38, 4 (2005) 797-802.
- [21] Webb P.A., *Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis*. MIC Technical Publications, Micrometrics. (2003) 1-12.
- [22] Knözinger H., *Temperature programmed reduction and oxidation*. in *Handbook of heterogeneous catalysis*, eds. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, J. Wiley-VCH, 2008.
- [23] Birks N., Meier G.H., Pettit F.S., *High-temperature oxidation of metals*, Cambridge University Press, N.Y. 2008.
- [24] Czajka B., *Badania efektywności układu Fe-KClO₄ jako termicznego aktywatora urządzeń specjalnych*, Rozprawy Nr 456, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2011.
- [25] Surman J., Kuśtrowski P., Chmielarz L., Dziembaj R., *Modelowanie kinetyki reakcji w badaniach metodą TPR katalizatorów tlenkowych*. Przem. Chem. 82 (2003) 783-786.
- [26] Zieliński M., Wojciechowska M., Pietrowski M., *Chemia ciała stałego - ćwiczenia laboratoryjne*. Wyd. Wydział Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań 2006.
- [27] Fierro G., Lojaco M., Inversi M., Porta P., Lavecchia R., Cioc F., *A study of anomalous temperature-programmed reduction profiles of Cu₂O, CuO and CuO-ZnO catalysts*. J. Catal., 148, 2 (1994) 709-721.
- [28] Narciso J., García-Cordovilla C., Louis E., *Reactivity of thermally oxidized and unoxidized SiC particulates with aluminium-silicon alloys*. Mat. Sci. Eng. B. 15, 2 (1992) 148-155.