ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы»

химический факультет

кафедра высокомолекулярных соединений

СОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

Методические указания к изучению дисциплины

Подпись руководителя ИОНЦ

Дата

Екатеринбург
2008

При изучении всех тем следует пользоваться материалом курса лекций Л.В.Адамовой, А.П.Сафронова «Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем», а также литературой, рекомендованной в программе дисциплины.

Для понимания важности изучаемого курса следует иметь в виду, что многие процессы, в которых участвуют твердые тела, зависят не только от химической природы этих тел, но и от развитости их поверхности и структуры пор. Роль поверхности велика при использовании твердых тел в качестве адсорбентов газов и паров, гетерогенных катализаторов, в процессах пропитки, горения, схватывания цемента и др. Характеристики поверхности и пористости в большой степени определяют также диффузионные, электрические, прочностные, термические и другие свойства материалов.

Необходимо подчеркнуть, что изучение адсорбции газов твердыми телами может дать ценную информацию об их удельной поверхности и пористой структуре. Существуют теоретические подходы к явлению адсорбции и методы, позволяющие надежно и достаточно просто определить характеристики пористой структуры и поверхности наноразмерных и других высокодисперсных материалов.

Тема 1. Физическая адсорбция.

При рассмотрении основных понятий и определений, связанных с физической адсорбцией, следует исходить из того, что поглощение относительно больших объемов конденсируемых газов пористыми телами, такими как уголь, известно очень давно. При этом выяснилось, что величина поглощенного объема зависит от типа угля и природы газа. В настоящее время считается, что два основных фактора - величина поверхности и пористость (или объем пор) - играют существенную роль в адсорбционных явлениях, происходящих не только на угле, но и на других самых различных твердых телах. В результате был сделан вывод, что,

измеряя адсорбцию газов и паров, можно получать информацию об удельной поверхности и пористой структуре твердых тел. Необходимо обратить внимание на основные термины, связанные с адсорбцией, а именно: Адсорбция, абсорбция, адсорбат, адсорбтив, сорбция. Следует обратить внимание на два метода определения количества адсорбированного вещества и знать их принципиальные возможности. Необходимо уметь написать уравнения *изотерм адсорбции,* выражающие соотношения между количеством адсорбированного газа или пара и давлением или относительным давлением при постоянной температуре. Важно понимать, что из десятков тысяч изотерм адсорбции, полученных для самых различных твердых тел.и приведенных в литературе, , большинство изотерм физической адсорбции можно отнести к одному из пяти типов, от I до V, по классификации, впервые предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ). Нужно уметь проанализировать каждый из пяти видов изотерм. При рассмотрении темы необходимо исходить из того, что адсорбция газа твердым телом есть результат действия сил притяжения между отдельными молекулами газа и атомами, ионами или молекулами твердого тела. Эти силы делятся на два главных типа - физические и химические, и они вызывают физическую адсорбцию и хемосорбцию соответственно. Следует уметь проанализировать классификацию Киселева с сотр., которые разделили адсорбцию на неспецифическую и специфическую в зависимости от относительной роли тех или иных взаимодействий. В первом случае адсорбция обусловлена соотношением только дисперсионных сил и сил отталкивания во втором - еще и действием кулоновских сил. Следует обратить внимание на разделение адсорбентов и адсорбатов на классы в соответствии с возможными взаимодействиями. Важно понимать, что методы адсорбции обычно используются для определения удельной поверхности и пористой структуры лишь высокодисперсных твердых тел или систем с развитой пористостью. В связи с этим необходимо исходить из того, что удельная поверхность твердого

тела обратно пропорциональна размеру составляющих его частиц, что позволяет, зная его, грубо оценить порядок величины поверхности. При этом следует учитывать возможность слипания первичных частиц под действием поверхностных сил в более или менее плотные вторичные частицы: агрегатами или агломераты. При обсуждении адсорбционных явлений необходимо учитывать наличие пор в структуре твердого тела, которые могут значительно различаться как по форме, так и по размеру. Особый интерес во многих случаях может представлять поперечный размер пор, например диаметр цилиндрических пор или расстояние между стенками щелевидных пор. В связи с большой интерес представляет классификация пор по размерам, предложенная М. М. Дубининым Эта классификация основана на следующем принципе: каждый интервал размеров пор соответствует характерным адсорбционным свойствам, находящим свое выражение в изотермах адсорбции. Необходимо привести классификацию Дубинина, определить, что такое микропоры, в т.ч ультрамикропоры, и супермикропоры; мезопоры (переходные поры); макропоры; следует описать механизм сорбции, характерный для каждого вида пор и вид изотермы адсорбции.

Тема 2. Определение удельной поверхности твердых тел.

При рассмотрении способов определения удельной поверхности необходимо иметь в виду, что изотермы адсорбции II и IV типа,позволяют определить емкость монослоя образца, т.е. количество адсорбата, которое может разместиться в полностью заполненном адсорбционном слое толщиной в 1 молекулу - *монослое* – на поверхности единицы массы (1г) твердого тела. Емкость монослоя a_∞ можно использовать для вычисления удельной поверхности твердого тела $S_{уд}$. Для определения емкости монослоя можно использовать современные теории адсорбции. Следует проанализировать теорию Лангмюра, который использовал представление об адсорбции как о квазихимической реакции между адсорбатом и адсорбционными центрами поверхности адсорбента. Адсорбционная теория

Лангмюра позволяет учесть ограниченность поверхности адсорбента, которая приводит к адсорбционному насыщению по мере увеличения концентрации адсорбата. Необходимо разобрать предпосылки теории Лангмюра и уметь вывести уравнение адсорбции Лангмюра. Следует проанализировать линейную форму уравнения Лангмюра, которая позволяет графически определить емкость монослоя. Следует понимать ограниченность теории Лангмюра, которую можно использовать только при условии, что адсорбция вещества сопровождается образованием мономолекулярного слоя. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической (в отсутствие конденсации на поверхности адсорбента), а также при адсорбции из растворов.

В большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию, и влияние поверхностных сил может распространяться на второй, третий и последующие адсорбционные слои. Эта возможность реализуется, когда газы и пары адсорбируются при температурах ниже критической. В этом случае образуются полимолекулярные слои вещества на поверхности адсорбента. Необходимо внимательно изучить теорию полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (теорию БЭТ) Следует разобрать допущения, которые были положены в основу вывода уравнения изотермы адсорбции и уметь вывести само уравнение. Нужно обратить внимание на физический смысл констант уравнения БЭТ и рассмотреть его линейную форму. Необходимо показать, как это уравнение позволяет графически определить постоянные параметры теории БЭТ, в том числе емкость монослоя a_∞ . Нужно уметь доказать, что величина a_∞, вычисленная по уравнению БЭТ из изотерм адсорбции II типа, хорошо соответствует действительной емкости монослоя. Следует обратить внимание на возможность непосредственного определения емкости монослоя из изотермы адсорбции (точка Б на изотерме)

и представлять, что возможность локализации точки *Б* зависит от формы изгиба изотермы.

Тема 3. Анализ изотерм адсорбции

При рассмотрении природы сил физической адсорбции следует иметь в виду, что форма изотермы адсорбции данного газа на каком-либо определенном адсорбенте при данной температуре зависит как от природы газа, так и от природы твердого тела, т. е. для каждой системы адсорбент—адсорбат характерна своя собственная изотерма. Тем не менее, изотермы адсорбции данного газа, например азота, на ряде веществ, например оксидах металлов, имеющих различные величины поверхности, но не слишком различающихся по другим свойствам, должны отличаться по форме лишь незначительно. В первом приближении различные изотермы можно совместить простым изменением масштаба оси ординат, например, выражая адсорбцию в нормализованных единицах, например в виде величины адсорбции на единицу поверхности $a/S_{уд}$ или числа статистических монослоев a/a_∞, или статистической толщины адсорбционной пленки t, где $t = a/a_\infty\ \delta$ (δ - толщина одного молекулярного слоя). Необходимо представлять, каким образом были получены стандартнаяе изотермы адсорбции азота при 77 К на большом числе образцов в виде зависимости a/a_∞ от p/p_0, а также единая t-кривая» (зависимость $t = f\,(p/p_0)$) адсорбции азота на ряде оксидов металлов и других веществ. Важно подчеркнуть, что стандартные изотермы должны основываться на данных, полученных на непористых твердых телах, не имеющих микропор. Отклонения от стандартных изотерм в области высоких давлений позволяют выявить наличие капиллярной конденсации как в промежутках между частицами твердого тела, так и в мезопорах, имеющихся в самих частицах. Необходимо уметь перестроить анализируемую изотерму в t-график и знать, каким образом удельная поверхность вычисляется непосредственно из t-графика. Важно подчеркнуть, что, этот метод нельзя рассматривать как метод независимой оценки величины удельной поверхности, однако он позволяет другим, иногда более удобным, способом

получить ту же, что и методом БЭТ, величину поверхности. Необходимо обратить внимание на то, каким образом наличие пор в структуре адсорбента меняет форму *t*- графиков. Следует рассмотреть возможность использования a_s-графика для проверки соответствия изучаемой изотермы стандартной изотерме адсорбции, В этом случае следует использовать нормирующий член a_s, т.е. количество адсорбированного вещества при некотором выбранном относительном давлении $(p/p_o)_s$. В качестве стандартной величины было выбрано $(p/p_o)_s$ равное 0,4. Нормализованная величина адсорбции $a/a_{0.4} = a_s$, полученная из изотермы адсорбции на стандартном образце, строится затем в виде функции p/p_o. Эту a_s-кривую можно далее использовать для построения a_s-графиков из изотермы адсорбции на изучаемом образце подобно тому, как *t*-кривую можно использовать для построения *t*-графиков. Необходимо обратить внимание на преимущества a_s-метода, который применим не только к азоту. Это простой, но эффективный способ проверки идентичности формы изотерм для любых адсорбатов на данном ряде образцов какого-либо вещества (полученных, например, размолом в течение различных интервалов времени). Нужно уметь определить удельную поверхность изучаемого образца с помощью a_s-кривой, если удельная поверхность эталона известна. Следует показать, как для сравнения формы двух изотерм адсорбции данного газа на двух различных адсорбентах можно использовать сравнительные графики. Метод состоит в построении зависимости адсорбции на одном адсорбенте от адсорбции на другом при том же абсолютном или относительном давлении. Если исследуемые изотермы имеют одинаковую форму во всей области давлений, сравнительный график представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат, тангенс угла наклона которой равен отношению удельных поверхностей двух адсорбентов. Необходимо обратить внимание на простой способ сравнения формы изотерм адсорбции на данном твердом теле и эталоне, который состоит в определении ординат двух изотерм через одинаковые интервалы относительного давления, вычислении их отношения *f* и построения *f* в виде функции p/p_o. Изменение формы изотермы

адсорбции на данном образце по отношению к форме изотермы на эталоне приведет к отклонению *f*-графика от горизонтальной прямой.

Необходимо уметь проанализировать погрешности, возникаюшие при оценке удельной поверхности по адсорбционным данным. Это и несовершенство теории, и экспериментальные ошибки; связанные с несовершенством контроля условий обезгаживания образцов, колебаниями температуры образца в процессе измерения адсорбции; недостаточно стабильной величиной давления насыщенных паров адсорбата; примесями в азоте, наличием течи в аппаратуре. Кроме того, поскольку график БЭТ прямолинеен не во всем интервале давлений, при проведении прямой линии через экспериментальные точки возможен некоторый произвол. Следует представлять, какие условия необходимо соблюдать для получения корректных результатов по удельной поверхности. Это относится к выбору адсорбата с точки зрения оптимального значения константы ,Покажите, почему адсорбция азота наилучшим образом соответствует этому условию., и как избежать ошибок при использовании других газов. Следует понимать, как искажение формы изотем может повлиять на рассчитанную величину удельной поверхности твердых тел.

Тема 4. Оценка распределения пор по размерам.

Для оценки распределения пор по размерам необходимо проанализировать IV типа изотермы адсорбции IV типа, который характерен для адсорбции в мезопорах. Характерным признаком изотермы IV типа является наличие петли гистерезиса. Форма петли может быть различной, однако величина адсорбции при любом относительном давлении для десорбционной ветви всегда больше, чем для адсорбционной. Изотермы такого типа позволяют решить две задачи: и оценить удельную поверхность, и получить характеристику распределения пор по размерам.

Следует понимать, что для интерпретации изотерм такого типа была предложена теория капиллярной конденсации. Она основана на закономерности, установленной Томсоном (лордом Кельвином). Исходя из

термодинамических соотношений, Томсон пришел к выводу, что равновесное давление пара p над вогнутым мениском жидкости должно быть меньше, чем давление насыщенного пара p_o при той же температуре. Это означает, что в порах твердого тела пар способен конденсироваться в жидкость, даже если его относительное давление меньше единицы. Необходимо уметь вывести уравнение Томсона-Кельвина и провести его анализ применительно к адсорбционным данным, т.е. показать, что давление пара p над вогнутым мениском должно быть меньше, чем давление насыщенного пара p_o. Следовательно, капиллярная конденсация пара в жидкость должна происходить в порах при некотором давлении, определяемом величиной r_m для жидкого мениска в них. При условии, что мениск всегда вогнутый (т. е. краевой угол менее 90°) это давление должно быть меньше, чем давление насыщенного пара. Важно понимать, что применяя уравнение Кельвина, можно вычислить по точке основания петли гистерезиса минимальный радиус пор, в которых имеет место капиллярная конденсация. Верхний предел применимости уравнения Кельвина составляет r_m~25 нм и определяется экспериментальными трудностями измерения очень малого понижения давления паров. Необходимо связать механизм заполнения мезопор и правило Гурвича о предельном объеме адсорбированного вещества, которое должно быть одинаковым для всех адсорбтивов на данном пористом теле. Необходимо всегда иметь в виду, что если в ходе измерения изотермы адсорбции происходит капиллярная конденсация, стенки пор уже покрыты адсорбционной пленкой, толщина t которой определяется величиной относительного давления Таким образом, капиллярная конденсация происходит не собственно в поре, а в ее «сердцевине» - так называемой «коре». Это означает, что уравнение Кельвина позволяет в первом приближении определить не размер самой поры, а размер ее «коры». Чтобы перейти от величины радиуса кривизны мениска r_m к размеру поры, необходимо знать ее форму и краевой угол Θ между капиллярным конденсатом и адсорбционной пленкой. Поскольку для

определения размеров пор из изотермы адсорбции IV типа с помощью уравнения Кельвина используется область изотермы, включающая петлю гистерезиса, каждой данной величине адсорбции в этой области соответствуют два значения относительного давления. Необходимо ответить на вопрос, какое из этих давлений необходимо поставлять в уравнение Кельвина. Ответ на этот вопрос требует анализа причин, вызывающих гистерезис. Следует понимать, что гистерезис возможен именно потому, что процессы конденсации и испарения адсорбата не являются в точности обратимыми друг другу. Нужно иметь в виду, что существует точка зрения, согласно которой возможной причиной гистерезиса является присутствие на стенках пор молекул воздуха, затрудняющих смачивание стенок пор адсорбатом в прямом процессе – адсорбции. Воздух постепенно вытесняется из пор адсорбируемой жидкостью, и при $p/p_o = 1$ он практически полностью вытеснен. Поэтому обратный процесс – десорбция – уже не осложнен присутствием воздуха. Это свидетельствуют о том, что изотермы десорбции являются более равновесными по сравнению с изотермами адсорбции, и именно их следует использовать для расчета величины радиусов пор. Необходимо представлять, что при использовании уравнения Кельвина для вычисления распределения пор по размерам необходимо учитывать наличие адсорбционной пленки на стенках пор. Нужно уметь показать двойственную природу десорбируемого адсорбата, когда поры теряют капиллярный конденсат и, кроме того, адсорбционная пленка на стенках пор теряет некоторое количество адсорбата что приводит к уменьшению ее толщины. Необходимо иметь представление о методах вычисления распределения пор по размерам, в которых учитывается толщина адсорбционной пленки на стенках пор.

Тема 5. Оценка микропористости.

При рассмотрении адсорбции в микропорах необходимо исходить из того, что в микропорах силовые поля соседних стенок пор перекрываются, и энергия взаимодействия твердого тела с газом возрастает. Это увеличивает

адсорбцию, особенно в области малых относительных давлений. Такого рода взаимодействие является достаточно сильным, чтобы полное заполнение пор происходило при очень низких относительных давлениях. Адсорбция в микропорах описывается изотермой I типа для которой характерно наличие почти горизонтального плато. Изотермы I типа описывают адсорбцию на углеродных сорбентах (углях) и многих твердых телах, приготовленных соответствующим образом. Такие изотермы получены для ксерогелей кремнезема, диоксида титана, оксидов алюминия и олова и др. особенно четкие изотермы этого типа получены для цеолитов.

Следует обратить внимание, что согласно современным представлениям о механизме процесса в микропорах при адсорбции происходит не покрытие поверхности пор, а их объемное заполнение. В соответствии с этими представлениями величина адсорбции в точке, близкой к насыщению является мерой объема микропор. После пересчета в объем жидкости с использованием плотности жидкого адсорбтива ее можно расценивать как объем микропор. Однако микропористые образцы часто имеют большую внешнюю поверхность или значительную мезопористость, или и то и другое, и это меняет форму изотерм и может исказить результаты. Следует иметь в виду, что если для образца получена изотерма II типа, это не означает, что он не имеет микропор. И несмотря на то, что изотерма IV типа свидетельствует о наличии мезопористости, это не означает, что в адсорбенте, на котором она изучена, отсутствуют микропоры. Нужно уметь оценить объем микропор при помощи t- или a_s -методов, и показать, как из графиков оценить вклад микропор в адсорбцию, который после пересчета в объем жидкости можно принять равным объему микропор. Необходимо уметь применять для оценки микропористости теорию адсорбции в микропорах, развитую Дубининым и Радушкевичем и основанную на механизме объемного заполнения пор. Следует проанализировать уравнение Дубинина и Радушкевича, описывающее изотерму адсорбции для микропористых сорбентов, имеющую вид кривой с насыщением и показать, как уравнение Дубинина-Радушкевича

позволяет оценить объем микропор. С этой целью необходимо представить изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Дубинина-Радушкевича и из графика оценить величину суммарного объема пор.

Тема 6. Использование адсорбции газов для определения удельной поверхности и распределения пор по размерам.

Основываясь на материале, изложенном в темах 1 – 5, следует рассмотреть основные особенности каждого этапа экспериментального сорбционного метода, а также применения расчетов для определения удельной поверхности материала и распределения пор по размерам. Это относится к выбору адсорбтива, выбору экспериментального метода (весового или объемного), способам откачки адсорбента и удалению из него летучих и хемосорбированных примесей, условиям измерения изотермы адсорбции. ледует с большой серьезностью отнестись к проверке обратимости и воспроизводимости изотерм. Необходимо тщательно проанализировать тип изотермы и тип петли гистерезиса. Необходимо грамотно провести анализ с помощью метода БЭТ, оценку распределения мезопор по размерам и оценку микропористости.