

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**

Учебное пособие

Подпись руководителя ИОНЦ

Дата

**Екатеринбург
2008**

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

Л.В.АДАМОВА, А.П.САФРОНОВ

***СОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ
НАНОМАТЕРИАЛОВ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ***

Учебное пособие

Екатеринбург
2008

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава 1. Физическая адсорбция	8
1.1. Основные понятия и определения.....	8
1.2. Изотерма адсорбции	9
1.3. Адсорбционные силы	12
1.4. Пористые и непористые твердые тела с большой удельной поверхностью	13
1.5. Классификация пор по размерам.....	14
Глава 2. Определение удельной поверхности твердых тел.....	17
2.1. Теория мономолекулярной адсорбции Лангмюра.....	17
2.2. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ.....	20
2.3. Определение емкости монослоя.....	24
Глава 3. Анализ изотерм адсорбции.....	27
3.1. Стандартные изотермы адсорбции.....	27
3.2. t-Графики	28
3.3. a_s -Графики.....	31
3.4. Сравнительные графики.....	35
3.5. f-Графики	36
3.6. Точность определения удельной поверхности по адсорбционным данным.....	37
3.7. Общие требования при определении удельной поверхности по изотермам адсорбции	40
Глава 4. Оценка распределения пор по размерам.....	43
4.1. Капиллярная конденсация в порах и уравнение Кельвина.....	43
4.2. Соотношение между радиусом кривизны мениска и размером пор	46
4.3. Капиллярно-конденсационный гистерезис	47
4.4. Использование уравнения Кельвина для вычисления распределения пор по размерам	48

Глава 5. Оценка микропористости.....	52
5.1. Адсорбция в микропорах.	52
5.2. Оценка микропористости с помощью a_s -графиков	53
5.3. Оценка суммарного объема микропор по теории Дубинина- Радускевича	55
Глава 6. Использование адсорбции газов для определения удельной поверхности и распределения пор по размерам.	57
6.1. Выбор адсорбтива	57
6.2. Выбор экспериментального метода	57
6.3. Откачка адсорбента.....	58
6.4. Условия измерения изотермы адсорбции.....	58
6.5. Обратимость и воспроизводимость изотерм сорбции.	59
6.6. Тип изотермы и тип петли гистерезиса	59
6.7. Анализ методом БЭТ	60
6.8. Оценка распределения мезопор по размерам	60
6.9. Оценка микропористости	61
Литература	62

Введение

Многие процессы, в которых участвуют твердые тела, зависят не только от химической природы этих тел, но и от развитости их поверхности и структуры пор. Так, при использовании твердых тел в качестве адсорбентов газов и паров их удельная поверхность является наиболее важным параметром, характеризующим адсорбционные свойства при низких и средних относительных давлениях. Распределение пор по размерам и общий объем пор наиболее важны для характеристики адсорбционной способности при относительных давлениях $\sim 0,3$ или $0,4$.

Большинство гетерогенных катализаторов представляют собой твердые тела с большой удельной поверхностью; их эффективность определяется величиной поверхности, доступной для молекул реагентов в условиях лабораторного или промышленного проведения процессов. Эта величина составляет определенную долю общей удельной поверхности и зависит от степени доступности поверхности, определяемой скоростью транспорта молекул реагентов от внешних границ гранул катализатора к различным участкам их внутренней поверхности. Степень доступности в свою очередь зависит от распределения пор по размерам в этих гранулах.

Роль поверхности и пористости велика в процессах пропитки, горения, схватывания цемента и др. Эти характеристики в большой степени определяют также диффузионные, электрические, прочностные, термические и другие свойства материалов.

Изучение адсорбции газов твердыми телами может дать ценную информацию об их удельной поверхности и пористой структуре. Наиболее широко для этой цели в настоящее время используется адсорбция азота при температуре его кипения 77 К . Адсорбционным

методом можно определять удельные поверхности порошков с частицами размером менее 1 мкм, для которых методы оптической микроскопии непригодны. Если, как это обычно и бывает, размеры частиц порошка соответствуют некоторому интервалу величин, определив удельную поверхность, можно непосредственно оценить средний размер частиц.

Целью настоящего курса является изложение применения адсорбционных методов для определения удельной поверхности высокодисперсных, в том числе наноразмерных, материалов, и пористых твердых тел, а также распределения в них пор по размерам.

Подробно изложено явление физической адсорбции, проанализированы особенности процесса на различных системах в зависимости от их химической природы и характера пористой структуры; проведен анализ характерных типов изотерм адсорбции. Приведены существующие способы классификации адсорбентов и адсорбатов в зависимости от видов взаимодействия между ними, от характера и размера пор в твердой теле.

Описаны существующие теоретические подходы к явлению адсорбции; изложены методы, позволяющие надежно и достаточно просто определить характеристики пористой структуры и поверхности наноразмерных материалов.

Большое внимание уделено методу Брунауэра-Эметта-Теллера (БЭТ) определения удельной поверхности твердых тел. Разобрана теория полимолекулярной адсорбции БЭТ, а также теория мономолекулярной адсорбции Лангмюра, являющаяся родоначальницей теории БЭТ.

Проанализированы возможности анализа изотерм адсорбции, описано применение для этой цели $t-\alpha_s$ - и f - графиков.

Описаны условия успешного применения метода БЭТ для определения удельной поверхности твердых тел, критерии выбора

адсорбата, с помощью которого можно получить надежные результаты. Проанализированы источники ошибок и точность оценки величины удельной поверхности по адсорбционным данным.

Рассмотрена физическая адсорбция на мезопористых сорбентах, описаны явления капиллярной конденсации в мезопорах, показана связь капиллярной конденсации с представлениями Кельвина о разнице равновесного давления пара жидкости над вогнутым мениском и давления насыщенного пара при той же температуре. Проанализированы возможности и ограничения применения уравнения Кельвина для расчета распределения пор по размерам. Описано явление сорбционно-десорбционного гистерезиса; разобраны современные представления о причинах этого явления. Приведены возможности учета количества пара, адсорбированного на стенках пор, при использовании уравнения Кельвина для вычисления распределения пор по размерам.

Разобрано применение адсорбционного метода для оценки микропористости твердых тел. Показана возможность расчета объема микропор по максимальному количеству адсорбированного вещества для микропористого образца. Описана теория адсорбции в микропорах Дубинина – Радушкевича, позволяющая рассчитать суммарный объем пор микропористого сорбента. Показана возможность применения для этой цели t -и α_s - графиков. Детально проанализированы методики измерений и расчетов.

Приведены практические рекомендации по использованию адсорбции газов для определения удельной поверхности и распределения пор по размерам с точки зрения выбора экспериментального метода, выбора адсорбтива, условий подготовки адсорбента и измерения изотермы адсорбции

Глава 1. Физическая адсорбция

1.1. Основные понятия и определения

Давно известно, что пористые тела могут поглощать относительно большие объемы конденсируемых газов. Уже в 1777 г. Фонтана заметил, что свежепрокаленный уголь, охлажденный под ртутью, поглощает различные газы в объемах, в несколько раз превышающих его собственный объем. В том же году Шееле обнаружил, что «воздух», выделившийся из угля при нагревании, поглощается им вновь при охлаждении.

Вскоре выяснилось, что величина поглощенного объема зависит от типа угля и природы газа. Предположив, что способность твердого тела к поглощению зависит от величины его поверхности, доступной для газа, Соссюр в 1814 г. предвосхитил современные взгляды на сущность этого явления. А в 1843 г. Митчерлих подчеркнул роль пор в угле и оценил их средний диаметр примерно в 10^{-2} мм; он предположил, что диоксид углерода конденсируется в виде слоя толщиной $5 \cdot 10^{-3}$ мм, напоминающего по свойствам жидкую угольную кислоту. 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. Настоящий курс посвящен детальному рассмотрению методов, с помощью которых это можно сделать.

Термин *адсорбция*, первоначально означал конденсацию газов на открытых поверхностях (в отличие от *абсорбции*, в результате которой молекулы газа проникают в массу абсорбирующего твердого тела). Адсорбция (более конкретно, физическая адсорбция) в настоящее время

принята как международный термин, означающий обогащение (т. е. положительную адсорбцию, или просто адсорбцию) или обеднение (т. е. отрицательную адсорбцию) одного или более компонентов в межфазном слое. В 1909 г. Мак-Бэн предложил общий термин *сорбция* для обозначения *адсорбции* на поверхности, *абсорбции* путем проникновения молекул в решетку твердого тела и капиллярной конденсации в порах.

1.2. Изотерма адсорбции

Если твердое тело, например уголь, помещают в замкнутое пространство, заполненное газом или паром при определенном давлении, твердое тело начинает адсорбировать газ и его масса возрастает, а давление газа уменьшается. Спустя некоторое время давление становится постоянным и равным p и масса тела перестает увеличиваться. Основываясь на законах идеальных газов, если известны объемы сосуда и твердого тела, можно, по понижению давления рассчитать количество адсорбированного газа. Это - принцип объемного метода определения адсорбции. Величину адсорбции можно также определить непосредственно по увеличению массы твердого тела, если в эксперименте используются пружинные весы. Так производят определение весовым методом.

В таком эксперименте вещество, адсорбированное твердым телом (*адсорбентом*), называют *адсорбатом*, а газообразное вещество, способное адсорбироваться, получило название *адсорбтив*.

Количество поглощенного твердым телом газа пропорционально массе m образца и зависит также от температуры T давления газа p и природы как твердого тела, так и газа. Если a - количество адсорбированного газа, выраженное в молях на грамм твердого тела, то

$$a = f(p, T, \text{газ, твердое тело}) \quad (1.1)$$

Для данного газа, адсорбированного на определенном твердом

теле при какой-либо фиксированной температуре, уравнение (1.1) принимает следующий вид;

$$a = f(p)_{T, \text{газ, твердое тело}} \quad (1.2)$$

Если температура ниже критической температуры газа, то более приемлема другая форма этого уравнения

$$a = f(p/p_0)_{T, \text{газ, твердое тело}} \quad (1.3)$$

где p_0 - давление насыщенных паров адсорбата, p/p_0 - относительное давление пара.

Уравнения (1.2) и (1.3) являются уравнениями *изотерм адсорбции*, выражающих соотношение между количеством адсорбированного газа или пара и давлением или относительным давлением при постоянной температуре.

Количество адсорбированного газа можно выразить и другими способами, например, через массу газа (обычно в миллиграммах) или через объем газа, приведенный к нормальным температуре и давлению. Однако, кроме каких-либо особых случаев, целесообразнее всего выражать количество адсорбированного газа числом молей (или иногда числом молекул).

В литературе приводятся десятки тысяч изотерм адсорбции, полученных для самых различных твердых тел. Тем не менее, 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), Эти типы изотерм показаны на рис. 1.1.

Изотермы IV и V типов имеют *петлю гистерезиса*, нижнюю ветвь которой получают, измеряя адсорбцию при последовательном добавлении газа в систему, а верхнюю ветвь - при последовательном его убавлении (десорбция). Эффекты, связанные с гистерезисом, возможны также и для других типов изотерм. *Ступенчатые изотермы*, или изотермы типа VI, хотя и относительно редки, представляют

определенный теоретический интерес и поэтому включены в классификацию.

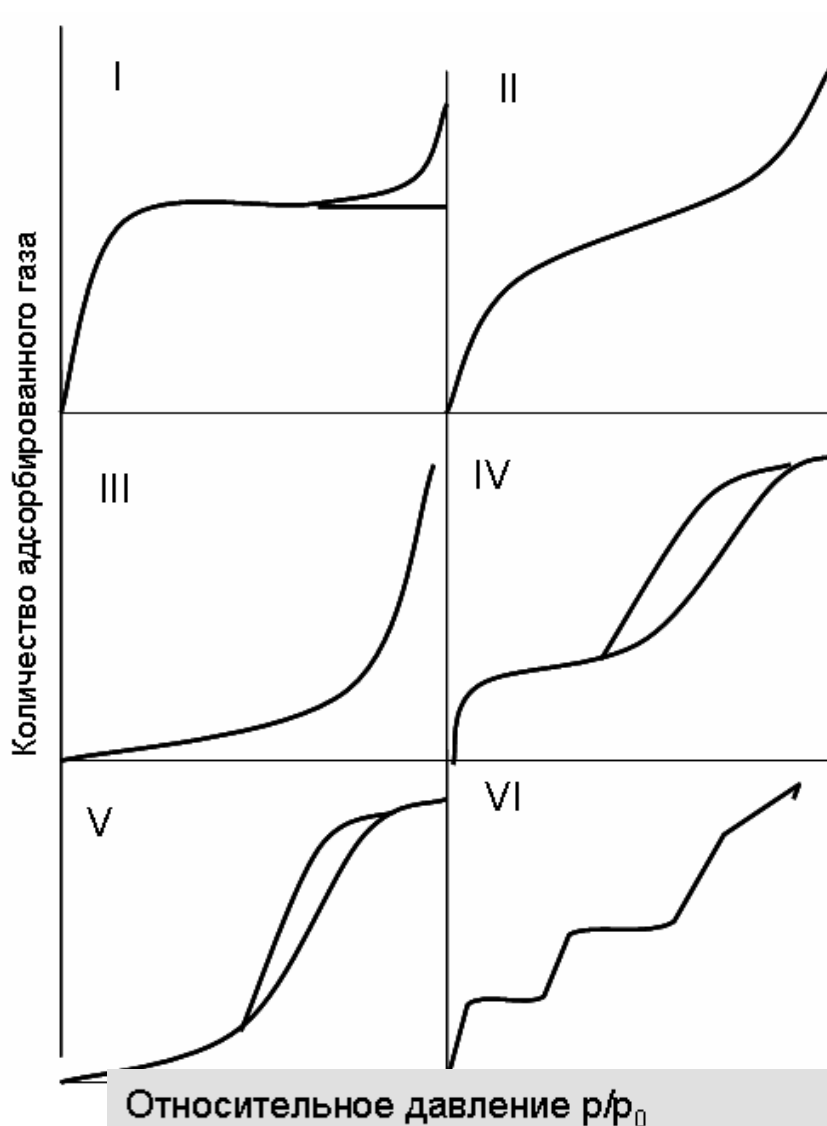


Рис. 1.1. Пять типов изотерм адсорбции (I – V) по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ) и ступенчатая изотерма (тип VI).

Кроме классических типов существуют и такие изотермы, которые трудно отнести к какому-то одному определенному типу, и таких изотерм не столь уж мало.

1.3. Адсорбционные силы

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.

Силы, ответственные за адсорбцию, всегда включают дисперсионные силы притяжения, а также короткодействующие силы отталкивания. Кроме того, если твердое тело или газ имеет полярную природу, может сказываться воздействие электростатических (кулоновских) сил, вызывающих ориентационное и индукционное взаимодействие.

В зависимости от относительной роли тех или иных взаимодействий Киселев с соавт. разделили адсорбцию на неспецифическую и специфическую. В первом случае адсорбция обусловлена соотношением только дисперсионных сил и сил отталкивания во втором - еще и действием кулоновских сил.

Киселев и соавторы разделили *адсорбенты* на три класса в соответствии со следующими признаками:

I) на поверхности не содержится никаких ионов или положительно заряженных групп, например графитированная сажа;

II) на поверхности имеются сосредоточенные положительные заряды, например группы ОН на гидроксильированных оксидах;

III) на поверхности имеются сосредоточенные отрицательные заряды, например $=O$, $=CO$.

Адсорбаты эти авторы разделили на четыре группы. Молекулы адсорбатов, входящих в эти группы имеют:

а) сферически симметричные оболочки или σ -связи, например благородные газы, насыщенные углеводороды;

б) π -связи, например ненасыщенные или ароматические

углеводороды, или свободные пары электронов, например эфиры, третичные амины;

в) положительные заряды, сосредоточенные на периферии молекул;

г) функциональные группы с электронной плотностью или положительными зарядами, сосредоточенными на периферии, например молекулы с группами -ОН или =NH.

Вид суммарного взаимодействия для каждой из возможных комбинаций перечисленных типов адсорбентов и адсорбатов приведен в табл. 1.2.

Табл.1.2. Специфическая (с) и неспецифическая (н) адсорбция.

Класс адсорбата	Класс адсорбента		
	I	II	III
а	н	н	н
б	н	н + с	н + с
в	н	н + с	н + с
г	н	н + с	н + с

1.4. Пористые и непористые твердые тела с большой удельной поверхностью

На практике методы адсорбции обычно используются для определения удельной поверхности и пористой структуры лишь высокодисперсных твердых тел или систем с развитой пористостью. Рассмотрим сначала высокодисперсные тела.

Удельная поверхность твердого тела данной массы обратно пропорциональна размеру составляющих его частиц. В идеальном случае, когда частицы имеют форму сфер одинакового диаметра d ,

удельная поверхность $S_{y\partial}$, т. е. поверхность твердого тела массой в 1 грамм, определяется выражением

$$S_{y\partial} = 6/\rho d \quad (1.4)$$

где ρ — плотность твердого тела. Если, например, $\rho = 3 \text{ г/см}^3$ и $d = 1 \text{ мкм}$, удельная поверхность $S_{y\partial} = 2 \text{ м}^2/\text{г}$. Для реальных порошков, составленных из частиц различных размеров и неправильной формы, это соотношение, конечно, имеет более сложный вид, однако уравнение (1.4) дает возможность грубо оценить порядок величины их поверхности.

Обычно частицы высокодисперсного порошка — *первичные* частицы под действием поверхностных сил слипаются в более или менее плотные *вторичные частицы*. Если контакты между соседними частицами слабые, эти ансамбли, называемые в этом случае *агрегатами*, могут снова разрушаться. При повышенных температурах или при прессовании под давлением первичные частицы соединяются в более прочные вторичные частицы — так называемые *агломераты*.

Первичные частицы могут иметь любую форму, однако чаще всего встречаются глобулы и пластинки. Так, первичные частицы соответствующим образом приготовленного силикагеля представляют собой глобулы приблизительно одинакового размера, а первичные частицы оксида железа и алюмогеля при соответствующем способе приготовления — пластинки.

Промежутки между первичными частицами внутри вторичных частиц и промежутки между вторичными частицами образуют пористую систему, в которой форма и размер индивидуальных пор зависят от формы и размеров первичных и вторичных частиц

1.5.Классификация пор по размерам.

Существует много типов пористых систем. Как в различных

образцах, так и в одном и том же образце отдельные поры 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.

Классификация пор по размерам, предложенная М. М. Дубининым, официально принята Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC). Эта классификация (табл. 1.4) основана на следующем принципе: каждый интервал размеров пор соответствует характерным адсорбционным свойствам, находящим свое выражение в изотермах адсорбции.

Табл.1.4. Классификация пор по размерам.

Название пор	Размеры пор, нм
Микропоры	<2
Мезопоры (переходные поры)	2 – 50
Макропоры	>50

В *микропорах* благодаря близости стенок пор потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами значительно больше, чем в более широких порах, и величина адсорбции при данном относительном давлении (особенно в области малых значений p/p_0) соответственно также больше. В *мезопорах* происходит капиллярная конденсация; на изотермах наблюдается характерная петля гистерезиса. *Макропоры* настолько широки, что для них невозможно детально изучить изотерму адсорбции из-за ее близости к прямой $p/p_0 = 1$.

Граница между различными классами не является жестко определенной, поскольку она зависит и от формы пор, и от природы (особенно поляризуемости) молекул адсорбтива.

Часто характерное для микропор возрастание потенциала взаимодействия и, как следствие, возрастание адсорбции прекращаются при таком относительном давлении (и соответствующем размере пор), которое еще не достигает p/p_0 начала петли гистерезиса. Поэтому в последние годы микропоры принято подразделять на очень узкие - так называемые *ультрамикропоры*, для которых характерен эффект возрастания адсорбции, и *супермикропоры*, которые находятся в интервале между ультрамикропорами и мезопорами.

Важно отметить, что обычно в твердых телах существует широкий набор размеров пор — от макропор через мезопоры и микропоры до субатомных «пор» в виде промежутков между плоскостями спайности или дислокаций и точечных дефектов.

Если адсорбция газа твердым телом описывается изотермой II типа (рис.1.1), это указывает на то, что твердое тело является непористым, а изотерма IV типа характеризует его как мезопористое. Из обоих типов изотерм можно рассчитать удельную поверхность образца. Изотермы IV типа позволяют также оценить распределение пор по размерам. Изотермы I типа характерны для микропористых адсорбентов, для которых понятие «удельная поверхность» не имеет физического смысла. Из изотерм такого типа можно определить лишь общий объем микропор; оценить распределение пор по размерам для таких адсорбентов можно лишь весьма грубо. Изотермы III и V типов характерны для систем с очень слабым взаимодействием адсорбент—адсорбат, и встречаются они реже, чем изотермы трех других типов. Изотермы III типа наблюдаются для непористых тел, а изотермы V типа указывают на наличие пористости; они редко используются как для определения удельной поверхности, так и для изучения пористой структуры.

Глава 2. Определение удельной поверхности твердых тел.

Изотермы адсорбции II и IV типа (рис.1.1), полученные для данного газа на определенном образце твердого тела, позволяют определить емкость монослоя этого образца, которую можно использовать для вычисления его удельной поверхности $S_{y\partial}$. Емкость монослоя - это количество адсорбата, которое может разместиться в полностью заполненном адсорбционном слое толщиной в 1 молекулу - *монослое* – на поверхности единицы массы (1г) твердого тела. Из емкости монослоя a_{∞} , выраженной в молях адсорбата в расчете на грамм адсорбента, удельная поверхность как поверхность 1 г твердого тела $S_{y\partial}$ вычисляется по простому уравнению

$$S_{y\partial} = a_{\infty} \omega N_A \quad (2.1)$$

Где ω – средняя площадь, занимаемая молекулой адсорбата в заполненном монослое, N_A - число Авогадро.

Возможность получения величины емкости монослоя из изотермы адсорбции дает теория адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера. Выведенное авторами уравнение, так называемое уравнение БЭТ, привело к замечательному успеху в определении удельной поверхности из изотерм адсорбции.

2.1. Теория мономолекулярной адсорбции Лангмюра.

Теория БЭТ основана на модели адсорбционного процесса, выдвинутой Лангмюром, 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. Положение об ограниченности поверхности адсорбента является основным в теории Лангмюра и уточняется следующими допущениями: 1) адсорбция локализована

(молекулы не перемещаются по поверхности) на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата; в результате образуется мономолекулярный слой; 2) адсорбционные центры энергетически эквивалентны — поверхность адсорбента эквипотенциальна; 3) адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Для получения уравнения изотермы запишем в соответствии с основным положением теории Ленгмюра уравнение квазихимической реакции между адсорбатом и адсорбционными центрами поверхности:



где \bar{A} - адсорбционные центры поверхности; B - адсорбат (распределяемое вещество); \bar{AB} - комплекс, образующийся на поверхности.

По мере увеличения давления вещества B реакция сдвигается в сторону образования комплекса, и свободных адсорбционных центров становится меньше. Константа адсорбционного равновесия

$$K = \frac{\bar{P}_{AB}}{c_A \cdot c_B} \quad (2.3)$$

В этом соотношении

$$\bar{c}_{AB} = a, \quad \bar{c}_A = a_0 = a_\infty - a \quad (2.4)$$

где a - величина адсорбции; a_∞ - емкость адсорбционного монослоя, или число адсорбционных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента; a_0 — число оставшихся свободными адсорбционных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента.

Подставляя уравнение (2.4) в уравнение (2.3), получим:

$$K = \frac{a}{(a_{\infty} - a)p} \text{ или } a = Ka_{\infty}p - Kap \quad (2.5)$$

Окончательно имеем:

$$a = a_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (2.6)$$

Выражение (2.6) называется уравнением изотермы мономолекулярной адсорбции Лангмюра. Ему отвечает изотерма адсорбции I типа (рис.1.1.).

Константа адсорбционного равновесия в уравнении Лангмюра K характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа адсорбционного равновесия

Уравнение Лангмюра позволяет определить величину a_{∞} , необходимую для расчета удельной поверхности $S_{уд}$. по ур.2.1. С этой целью экспериментальные результаты по определению изотермы адсорбции обрабатывают с помощью уравнения Лангмюра, записанного в линейной форме

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_{\infty}K} + \frac{p}{a_{\infty}} \quad (2.7)$$

Такие линейные зависимости позволяют графически определить оба постоянных параметра (a_{∞} и K). На рис. 2.2 представлена изотерма адсорбции в координатах уравнения (2.7). Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный $1/(a_{\infty}K)$, а тангенс угла наклона прямой α равен $1/a_{\infty}$.

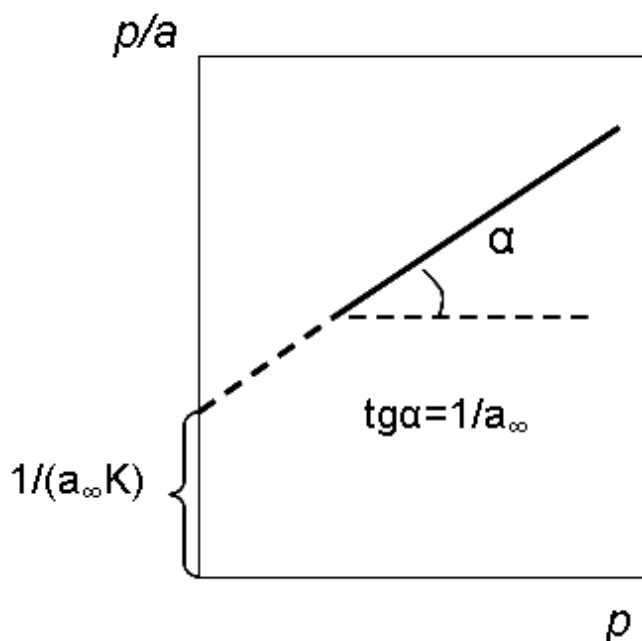


Рис.2.1. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лангмюра.

2.2 Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ.

Уравнение Лангмюра 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. Полимолекулярную адсорбцию можно представить как результат вынужденной конденсации пара под действием поверхностных сил. Если в области образования мономолекулярного слоя величина адсорбции существенно замедляет свой рост с увеличением давления пара,

то в области давлений, близкой к давлению насыщенного пара, она резко начинает возрастать и адсорбция заканчивается объемной конденсацией пара при $p=p_0$. Изотермы полимолекулярной адсорбции обычно относятся ко II типу изотерм (рис.1.1.).

Теория полимолекулярной адсорбции была предложена лишь примерно двадцать лет спустя Брунауэром, Эмметом и Теллером. В соответствии с начальными буквами фамилий авторов она получила название *теории БЭТ*. В этой теории дополнительным допущением к тем, которые были положены в основу вывода уравнения изотермы Лангмюра, является представление об образовании на поверхности адсорбента «последовательных комплексов» адсорбционных центров с одной, двумя, тремя и т. д. молекулами адсорбата. Тогда процесс адсорбции можно представить в виде последовательных квазихимических реакций:



Константы равновесия этих реакций соответственно равны

$$K_p = \frac{[AB]}{a_o p}; K_1 = \frac{[AB_2]}{[AB]p}; K_2 = \frac{[AB_3]}{[AB_2]p} \text{ и т.д.} \quad (2.9)$$

где a_o — концентрация свободных адсорбционных центров.

Из представленных уравнений получаются следующие выражения для концентрации соответствующих комплексов на поверхности адсорбента:

$$[AB] = K_p a_o p \quad (2.10)$$

$$[AB_2] = K_1 [AB] p = K_p K_1 a_o p^2 \quad (2.11)$$

$$[AB_3] = K_2 [AB_2] p = K_p K_1 K_2 a_o p^3 \quad (2.12)$$

Авторы теории БЭТ приняли, что во всех слоях, кроме первого, взаимодействуют между собой в основном молекулы адсорбата, как и при конденсации. Поэтому было принято, что

$$K_1 = K_2 = \dots = K_L = \frac{a_{жс}}{a_n} = \frac{1}{p_s} \quad (2.13)$$

где K_L – константа конденсации пара, равная отношению активностей вещества в жидком состоянии $a_{ж}$ и в состоянии насыщенного пара a_n , принято $a_{ж}=1$ (стандартное состояние), а $a_n = p_s$.

Для упрощения вывода и вида конечного уравнения полимолекулярной адсорбции введем обозначения:

$$K_p = \frac{K_p}{K_L} \cdot \frac{1}{p_s} = C \cdot \frac{1}{p_s}; \quad \frac{p}{p_s} = x \quad (2.14)$$

Постоянная C равна отношению констант равновесия адсорбции (мономолекулярной) и конденсации пара. Логарифмирование этого отношения приводит к разности логарифмов констант, а из этого следует, что постоянная C характеризует разность энергий Гиббса процессов адсорбции и конденсации, т. е. энергию Гиббса чистой адсорбции:

$$-\Delta G^o = RT \ln C = RT \ln K_p - RT \ln K_L \quad (2.15)$$

Учитывая уравнения (2.13) и (2.14), получим из уравнений (2.10) – (2.12)

$$[AB_n] = K_p K_L^{(n-1)} a_o p^n = C K_L^n a_o p^n = C a_o \left(\frac{p}{p_s} \right)^n = C a_o x^n \quad (2.16)$$

или

$$[AB] = C a_o x; [AB_2] = C a_o x^2; [AB_3] = C a_o x^3 \text{ и т.д.} \quad (2.17)$$

Общее число активных центров на адсорбенте, или емкость монослоя, будет равна

$$\begin{aligned} a_\infty &= a_o + [AB] + [AB_2] + [AB_3] + \dots = \\ &= a_o + a_o Cx + a_o Cx^2 + a_o Cx^3 + \dots = \\ &= a_o \left[1 + Cx(1 + x + x^2 + \dots) \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

Ряд в круглых скобках $(1 + x + x^2 + \dots)$ является геометрической прогрессией, сумма членов которой равна $1/(1-x)$ при условии $x < 1$.

Поэтому

$$a_\infty = a_o \left(1 + \frac{Cx}{1-x} \right) = \frac{a_o(1+Cx-x)}{(1-x)} \quad (2.19)$$

Величина адсорбции компонента В равна

$$\begin{aligned} a &= [AB] + 2[AB_2] + 3[AB_3] + \dots = \\ &= a_o Cx + 2a_o Cx^2 + 3a_o Cx^3 + \dots = \\ &= a_o Cx(1 + 2x + 3x^2 + \dots) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Ряд $(1 + 2x + 3x^2 + \dots)$ является производной по x предыдущей геометрической прогрессии, и сумма ее членов равна $1/(1-x)^2$. Поэтому

$$a = \frac{a_o Cx}{(1-x)^2} \quad (2.21)$$

Подставляя значение a_o из соотношения (2.19) и выражение для x (2.14), окончательно получим:

$$a = \frac{a_\infty C \cdot p/p_s}{(1-p/p_s)[1+(C-1)p/p_s]} \quad (2.22)$$

Соотношение (2.22) называется *уравнением полимолекулярной адсорбции БЭТ*.

При обработке экспериментальных результатов уравнение БЭТ обычно используют в линейной форме:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_\infty C} + \frac{C-1}{a_\infty C} p/p_s \quad (2.23)$$

Уравнение (2.23) позволяет графически определить оба постоянных параметра a_∞ и C (рис.2.2). Отрезок, отсекаемый на оси ординат при экстраполяции зависимости, представленной на рис. 2.2, равен $1/a_\infty C$ а $\operatorname{tg} \alpha = C - 1/a_\infty C$.

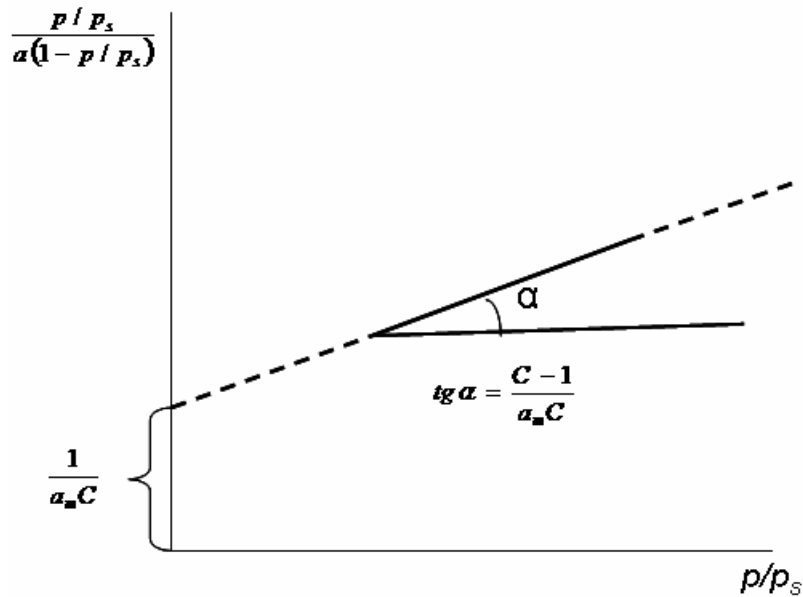


Рис.2.2. Изотерма полимолекулярной адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ

2.3. Определение емкости монослоя.

Правильность определения емкости монослоя по уравнению БЭТ была подтверждена исследованиями зависимости теплоты адсорбции от величины a/a_∞ , причем a_∞ вычислялась по уравнению БЭТ. Такие измерения были проведены на графитированных сажах для адсорбции азота, аргона, криптона и ряда углеводородов. Во всех случаях было обнаружено, что теплоты адсорбции резко уменьшаются вблизи значений $a/a_\infty = 1$ ($a = a_\infty$) до величин, лишь слегка превышающих молярную теплоту конденсации газа, в соответствии с ожидаемым завершением образования монослоя и началом образования последующих слоев.

Другим доказательством правильности определения емкости монослоя являются данные, характеризующие изменение энтропии в ходе адсорбции. Для адсорбции азота на графитированной саже было обнаружено, что молярная энтропия азота при 84 К имеет резкий минимум при $a = a_\infty$, что в рамках модели БЭТ можно объяснить

уменьшением энтропии, связанным с различными способами размещением молекул на доступных местах поверхности.,

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные убедительно подтверждают справедливость заключения о том, что величина a_{∞} , вычисленная по уравнению БЭТ из изотерм адсорбции II типа, хорошо соответствует действительной емкости монослоя.

Емкость монослоя можно определить непосредственно из изотермы адсорбции. На экспериментальных изотермах адсорбции II типа часто наблюдаются довольно длинные прямолинейные участки (отрезок BV на рис.2.3). Точка, которой соответствует начало прямолинейного участка, была названа точкой B и предполагается, что эта точка соответствует завершению образования монослоя, так что величина адсорбции в точке B (a_B) должна быть равна емкости монослоя. Действительно, для разных систем величина a_B хорошо согласуется со значением a_{∞} , вычисленным по уравнению БЭТ. Однако эксперименты показали, что эти величины могут заметно различаться, в особенности в тех случаях, когда точка B лежит за пределами интервала применимости уравнения БЭТ.

Возможность локализации точки B зависит от формы изгиба изотермы. На рис. 2.3. приведены схематические изотермы адсорбции с крутым и пологим изгибом. Если изгиб крутой, что соответствует большому значению константы $S_{БЭТ}$, точка B может быть локализована с хорошей точностью, даже если линейный участок изотермы короткий (рис.2.3, кривая 1). Если

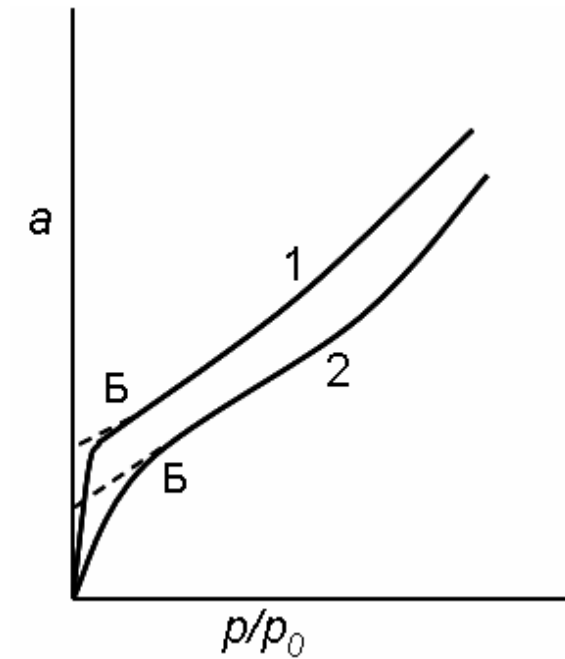


Рис. 2.3 Типичные изотермы адсорбции II типа с крутым (1) и пологим (2) изгибами.

изгиб пологий ($C_{БЭТ}$ мала) (рис.2.3, кривая 2), положение точки B бывает трудно определить, и рассчитанная из нее величина a_B может значительно отличаться от a_∞ .

Глава. 3. Анализ изотерм адсорбции.

3.1. Стандартные изотермы адсорбции

Рассмотрение природы сил физической адсорбции показывает, 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 было высказано предположение, что 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. Так, изотермы можно совместить, выражая адсорбцию в нормализованных единицах, например в виде величины адсорбции на единицу поверхности a/S_{y_0} или числа статистических монослоев a/a_{∞} , или статистической толщины адсорбционной пленки t , где $t = a/a_{\infty} \delta$ (δ - толщина одного молекулярного слоя).

Таким образом была получена единая «стандартная» изотерма 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. Позднее были построены стандартные изотермы для разных пар адсорбент – адсорбат, отвечающие различным интервалам констант $C_{БЭТ}$ в уравнении (2.22) и высказано предположение, что стандартные изотермы для любых пар адсорбент—адсорбат можно разделить, исходя лишь из величины константы $C_{БЭТ}$.

Однако позднее было установлено, что более правильным критерием при выборе подходящей t -кривой для данной системы является не совпадение величин $C_{БЭТ}$, а подобие химической природы

поверхности исследуемого и стандартного образцов.

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, имеющих в самих частицах. Обнаруживать такие отклонения от стандартных кривых можно при помощи так называемых «*t*-графиков», а также модифицированного варианта *t*-графиков - a_s -графиков. Эти графики можно использовать также для выявления микропор и оценки их объема.

3.2. *t*-Графики

Чтобы выявить отклонения анализируемой изотермы адсорбции от стандартной, необходимо сравнить эти изотермы и выяснить, можно ли их совместить простым изменением шкалы ординат. Для такой проверки удобно воспользоваться *t*-графиком. Этот график базируется на *t*-кривой, которая представляет собой такой вариант стандартной изотермы, в котором зависимой переменной, откладываемой на оси ординат, является не величина a/a_∞ , а статистическая толщина адсорбционной пленки. Чтобы перейти от первой величины ко второй, необходимо умножить число статистических монослоев в пленке a/a_∞ на толщину одного слоя δ , так что $t = (a/a_\infty) \delta$, (причем *t* представляет собой среднюю толщину; действительная толщина пленки может меняться от места к месту). Для азота при 77 К принята $\delta = 0,354$ нм в предположении плотнейшей гексагональной упаковки молекул в адсорбционной пленке.

Анализируемая изотерма перестраивается в *t*-график, т. е, кривую зависимости величины адсорбции не от p/p_0 , а от *t*. Замена независимой переменной p/p_0 на *t* позволяет провести сравнение со стандартной *t*-кривой. Если анализируемая изотерма идентична по форме стандартной,

t -график имеет вид прямой, проходящей через начало координат; тангенс угла ее наклона (обозначим его b_t) должен быть равен a_∞/δ , так как число молекулярных слоев равно как t/δ , так и a/a_∞ :

$$a/a_\infty = t/\delta \quad (3.1)$$

Поэтому $a = (t/\delta) a_\infty$ (3.2)

Или $a = b_t t$ (3.3)

где $b_t = a_\infty/\delta$ (3.4)

Поскольку $S_{уд} = a_\infty \omega N_A$ (ур.2.1), удельная поверхность выражается через b_t уравнением

$$S_{уд} = \omega \delta N_A b_t \quad (3.5)$$

Для азота при 77 К $\omega = 16,2 \cdot 10^{-20}$ м²/молекула, и если t и δ выражены в нм, причем $\delta = 0,354$ нм, то

$$S_{уд} = 3.45 \cdot 10^4 b_t \quad (3.6)$$

Где a , как обычно, выражено в моль/г. Если адсорбция выражена в других единицах, коэффициент b_t необходимо соответствующим образом изменить. Таким образом, удельная поверхность вычисляется непосредственно из t -графика. Безусловно, 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.

Следует отметить, что в уравнении (3.4) величина a_∞ определяется по методу БЭТ. Однако возможна независимая от метода БЭТ оценка удельной поверхности: в этом случае толщина адсорбционной пленки вычисляется не по выражению $t = (a/a_\infty) \delta$, а по уравнению $t = V/A$, где V — объем адсорбционного слоя, плотность которого принимается равной плотности нормальной жидкости, $S_{уд}$ — удельная поверхность стандартного образца, определенная каким-либо независимым методом.

Наличие пор в структуре адсорбента меняет форму изотерм сорбции а также t - и a_s - графиков. Это следует из рассмотрения рис. 3.1 и 3.2.

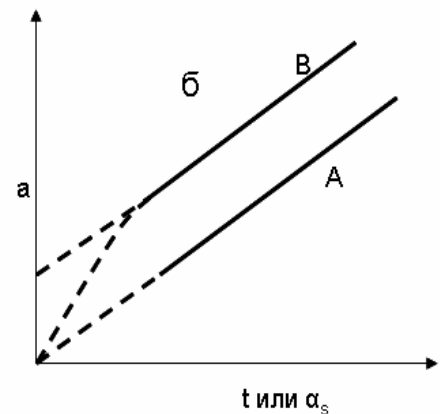
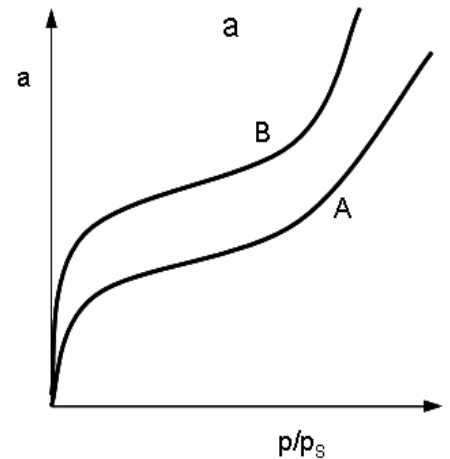
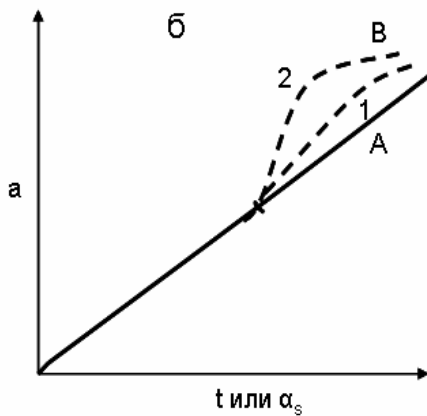
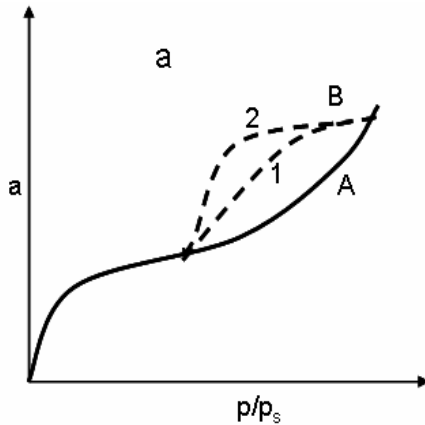


Рис. 3.1. Влияние мезопористости на форму изотермы адсорбции и t (или a_s) графика.

а – изотермы адсорбции на образце непористого адсорбента (А) и на том же образце после появления в нем дополнительно мезопор (В);

б - t (или a_s -) графики, соответствующие этим изотермам. Адсорбционная (1) и десорбционная (2) ветви изотерм.

Рис.3.2. Влияние микропористости на форму изотермы адсорбции и t (или a_s) графика.

а – изотермы адсорбции на образце непористого адсорбента (А) и на том же образце после появления в нем дополнительно микропор (В);

б - t (или a_s -) графики, соответствующие этим изотермам.

Если адсорбент содержит мезопоры, в каждой из них происходит капиллярная конденсация при том давлении, которое соответствует радиусу этой поры по уравнению Томсона (Кельвина). Количество

поглощенного адсорбата при наличии капиллярной конденсации в порах увеличивается. В результате при относительном давлении, соответствующем заполнению наиболее тонких пор, t -график начинает отклоняться вверх (рис.3.1).

Если адсорбент имеет дополнительно микропоры, то количество поглощенного адсорбата увеличивается в области малых давлений, что соответственно меняет форму изотермы, а также форму t -графика (рис.3.2). В области высоких давлений t -график по-прежнему остается линейным (если мезопоры отсутствуют), и при экстраполяции к оси ординат он отсекает на ней отрезок, эквивалентный объему микропор. Тангенс угла наклона линейного участка пропорционален *внешней* поверхности твердого тела.

3.3. a_s -Графики

t -Кривые и соответствующие им t -графики были первоначально предложены для оценки толщины адсорбированного слоя на стенках пор при расчетах распределения пор по размерам. Однако для проверки соответствия изучаемой изотермы стандартной изотерме адсорбции не требуется знать толщин адсорбционной пленки, так как в этом случае сравнивается лишь форма изотермы на изучаемом и стандартном образцах, поэтому в определении числа молекулярных слоев a/a_∞ и самой емкости монослоя нет необходимости.

В этом случае, достаточно заменить нормирующий член a_∞ на a_s , т.е. количество адсорбированного вещества при некотором выбранном относительном давлении $(p/p_0)_s$. В качестве стандартной величины было выбрано $(p/p_0)_s$ 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_0 . 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. Если прямолинейный график проходит через

начало координат, это означает, что изотерма адсорбции на изучаемом образце идентична по форме изотерме адсорбции на стандартном образце; тангенс угла наклона b_a линейной части a_s графика равен $a_{0,4}$, аналогично тому как тангенс угла наклона b_t на t -графиках равен $a_{\infty} \delta$ [см. ур. (3.4)].

a_s -Метод применим не только к азоту, что является одним из его преимуществ. Это простой, но эффективный способ проверки идентичности формы изотерм для любых адсорбатов на данном ряде образцов какого-либо вещества (полученных, например, размолот в течение различных интервалов времени). При построении a_s -кривой за эталон можно принять любой из образцов. Если образцы различаются только величиной поверхности, но не пористостью, их a_s -графики имеют вид прямых, проходящих через начало координат и имеющих определенный тангенс угла наклона (обозначим его b_a). Если в образцах имеются мезо- или микропоры, на графиках наблюдаются отклонения от линейности такого вида, как показано на рис. 3.1 и 3.2.

Чтобы оценить удельную поверхность $S_{y\delta}$ изучаемого образца по тангенсу угла наклона a_s -графика, необходимо иметь в виду, что

$$\begin{aligned} b_a(\text{изуч}) / b_a(\text{этал}) &= a_{0,4}(\text{изуч}) / a_{0,4}(\text{этал}) = \\ S_{y\delta}(\text{изуч}) / S_{y\delta}(\text{этал}); \end{aligned} \quad (3.6.)$$

$$\text{т.е.} \quad S_{y\delta}(\text{изуч}) = \frac{b_a(\text{изуч})}{b_a(\text{этал})} S_{y\delta}(\text{этал}) \quad (3.7)$$

Таким образом, если удельная поверхность эталона известна, например из изотермы адсорбции азота, удельную поверхность изучаемого образца можно вычислить из отношения тангенсов угла наклона a_s -графиков. Поэтому удельные поверхности всех образцов ряда можно вычислить, не прибегая к определению емкости монослоев a_{∞} или площади молекул адсорбата ω . Это позволяет использовать широкий набор адсорбатов для определений удельной поверхности вне зависимости от того, насколько мала константа C , насколько трудно

определима точка *B* или насколько правильна величина ω .

Поскольку при определении удельной поверхности и изучении пористости широко используются азот и аргон, ниже приведены данные, необходимые для построения стандартных a_s -кривых адсорбции азота (табл.3.1) и аргона (табл.3.2) на гидроксированном кремнеземе.

Таблица 3.1. Стандартные данные для адсорбции азота при 77 К на непористом гидроксированном кремнеземе

p/p_o	Адсорбция на единицу поверхности, мкмоль/м ²	$a_s = a/a_{0.4}$	p/p_o	Адсорбция на единицу поверхности, мкмоль/м ²	$a_s = a/a_{0.4}$
0.001	4.0	0.26	0.28	13.6	0.88
0.005	5.4	0.35	0.30	13.9	0.90
0.01	6.2	0.40	0.32	14.2	0.92
0.02	7.7	0.50	0.34	14.5	0.94
0.03	8.5	0.55	0.36	14.8	0.9
0.04	9.0	0.58	0.38	15.1	60.98
0.05	9.3	0.60	0.40	15.5	1.00
0.06	9.4	0.61	0.42	15.6	1.01
0.07	9.7	0.63	0.44	16.1	1.04
0.08	10.0	0.65	0.46	16.4	1.06
0.09	10.2	0.66	0.50	17.0	1.10
0.10	10.5	0.68	0.55	17.8	1.14
0.12	10.8	0.70	0.60	18.9	1.22
0.14	11.3	0.73	0.65	19.9	1.29
0.16	11.6	0.75	0.70	21.3	1.38
0.18	11.9	0.77	0.75	22.7	1.47
0.20	12.4	0.80	0.80	25.0	1.62
0.22	12.7	0.82	0.85	28.0	1.81
0.24	13.0	0.84	0.90	37.0	2.40

0.26	13.3	0.86			
------	------	------	--	--	--

Таблица 3.2. Стандартные данные для адсорбции аргона при 77К
на непористом гидроксिलированном кремнеземе

p/p_o	$a_s = a/a_{0.4}$	p/p_o	$a_s = a/a_{0.4}$	p/p_o	$a_s = a/a_{0.4}$
0.01	0.243	0.18	0.719	0.48	1.098
0.02	0.324	0.19	0.733	0.50	1.123
0.03	0.373	0.20	0.748	0.52	1.148
0.04	0.413	0.22	0.773	0.54	1.172
0.05	0.450	0.24	0.801	0.56	1.198
0.06	0.483	0.25	0.813	0.58	1.225
0.07	0.514	0.26	0.826	0.60	1.250
0.08	0.541	0.28	0.851	0.62	1.275
0.09	0.563	0.30	0.876	0.64	1.300
0.1	0.583	0.32	0.900	0.66	1.327
0.11	0.602	0.34	0.923	0.68	1.354
0.12	0.620	0.36	0.948	0.70	1.387
0.13	0.638	0.38	0.973	0.72	1.418
0.14	0.657	0.40	1.000	0.74	1.451
0.15	0.674	0.42	1.022	0.76	1.486
0.16	0.689	0.44	1.048	0.78	1.527
0.17	0.705	0.46	1.064		

Данные, приведенные в табл.3.1.и.3.2, можно использовать для многих оксидных адсорбентов, например для оксида алюминия, если не требуется высокая точность.

3.4. Сравнительные графики

Для сравнения формы двух изотерм адсорбции данного газа на двух различных адсорбентах можно использовать простой способ. Он 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.

На рис. 3.3 показан сравнительный график для адсорбции азота на саже до и после графитизации,

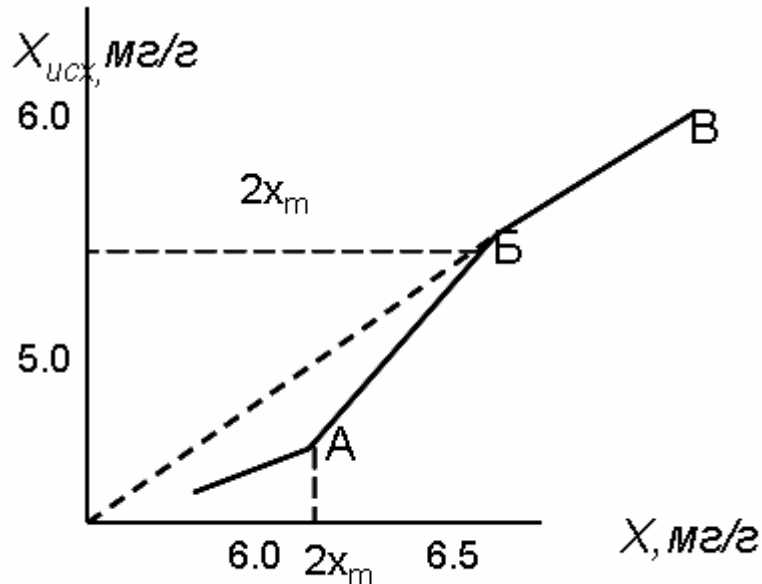


Рис. 3.3. Изотерма адсорбции азота при 77 К на саже до и после графитизации в сравнительных координатах: $x_{исх}$ – количество, адсорбированное на исходной саже; x – количество, адсорбированное на графитированной саже при одном и том же давлении.

Участок $BВ$ сравнительного графика, который соответствует адсорбции при высоких давлениях, когда образуется третий и последующие слои, является линейным, и его экстраполяция дает прямую, проходящую через начало координат. Это означает, что влияние локализации структуры монослоя на графитированной саже, наблюдаемое при низких давлениях, исчезает, если толщина адсорбционной пленки превышает два молекулярных слоя.

Пользуясь сравнительными графиками, удобно проводить непосредственное сопоставление двух изотерм; однако, если необходимо сравнить ряд образцов с самой различной удельной поверхностью, предпочтителен a_s метод. a_s -Кривые дают удобный способ графического выражения и использования эталонных изотерм .

3.5. f -Графики

Простой способ сравнения формы изотерм адсорбции на данном твердом теле и эталоне состоит в определении ординат двух изотерм через одинаковые интервалы относительного давления, вычислении их отношения f и построения f в виде функции p/p_0 . Изменение формы изотермы адсорбции на данном образце по отношению к форме изотермы на эталоне приведет к отклонению f -графика от горизонтальной прямой. Покажем, в качестве примера, как при помощи этого метода изучалось влияние прессования непористого порошка кремнезема на форму изотермы адсорбции азота (кривые 1 и 2 на рис.3.4, а). Соответствующий f -график (эталонным образцом служил не спрессованный порошок) показан на рис.3.4, б. Из него видно, что прессование мало влияет на форму адсорбционной ветви изотермы адсорбции, хотя величины адсорбции, и, соответственно, удельная поверхность для спрессованного образца значительно снижаются.

Дальнейший шаг в развитии этой группы методов заключался в том, что было предложено при построении сравнительных графиков адсорбцию на исследуемом образце откладывать как функцию удельной

адсорбции (т. е. рассчитанной на 1 м^2) на стандартном (эталонном) образце, предпочтительно непористом. В этом случае тангенс угла наклона сравнительного графика непосредственно дает удельную поверхность

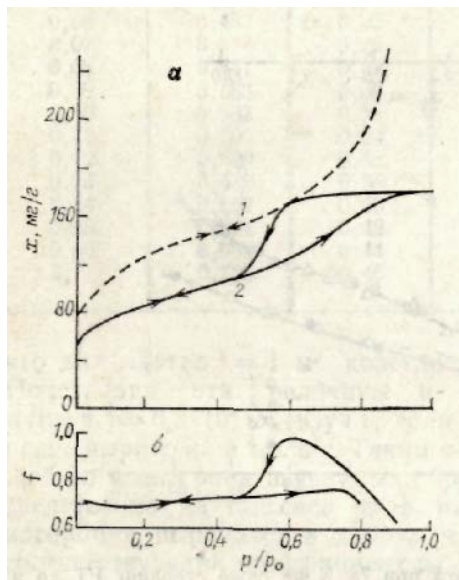


Рис.3.4. Адсорбция азота при 77 К на порошке кремнезема.

а- изотермы адсорбции на непрессованном порошке (1) и спрессованном под давлением $2 \cdot 10^3$ МПа (2). *б*- f графики. Направления стрелок указывают адсорбцию и десорбцию.

f — отношение величины адсорбции на спрессованном порошке к величине адсорбции на не спрессованном порошке при одинаковых относительных давлениях.

исследуемого образца, которая является независимой от метода БЭТ величиной, если поверхность эталона определена независимым методом. Этот метод назван сравнительным. Он широко применяется для сравнения адсорбционных свойств разных образцов, определения их поверхности, адсорбционной емкости и объема микропор, площади, занимаемой молекулой в монослое.

3.6. Точность определения удельной поверхности по адсорбционным данным.

При оценке удельной поверхности по адсорбционным данным высокая точность практически недостижима. Даже в благоприятных случаях, когда адсорбатом служит азот или аргон, несовершенство

теории приводит к отклонениям от действительной поверхности твердого тела в $\pm 10\%$. Кроме того, возникают также экспериментальные ошибки; это показал проведенный анализ результатов адсорбционных измерений на образцах, предназначенных для создания банка материалов, которые должны служить эталонами для определения удельной поверхности. В этой работе участвовало тринадцать лабораторий, имеющих большой опыт в данной области. После тщательного измерения изотерм адсорбции (часто по 30—40 точек для каждой) были определены удельная поверхность (при $\omega(N_2) = 0,162 \text{ нм}^2$) и константа $S_{\text{БЭГ}}$.

Результаты, полученные в разных лабораториях, довольно значительно различались даже в тех случаях, когда точка B на изотермах была хорошо определима. Подходящими для эталонов были признаны

Таблица 3.3.. Удельная поверхность стандартных образцов, вычисленная на основе $a_{\infty}(N_2) = 0,162 \text{ нм}^2$

Образцы	S_{y_0} , м ² /г, и стандартное отклонение	Число лабораторий, принимавших участие в работе
Графитированная сажа (вулкан 36-2700)	71.3 ± 2.7	6
Графитированная сажа (Стирлинг FT-2700)	$11.0. \pm 0.8$	5
Кремнезем (ТК-800)	165.8 ± 2.1	4
плазменного способа получения	286.2 ± 3.5	3
Мезопористый силикагель		

только четыре вещества, и даже для них величины $S_{уд}$ варьировали довольно значительно - от 267 до 289 м²/г в лучшем случае и от 144 до 174 м²/г - в худшем. После того, как были отброшены наименее надежные результаты, для рекомендации были оставлены данные для четырех образцах приведенные в табл. 3.3.

Расхождение результатов, полученных в разных лабораториях, объясняется рядом причин: несовершенством контроля условий обезгаживания образцов (длительности, температуры, конечного давления); колебаниями температуры образца в процессе измерения адсорбции; недостаточно стабильной величиной давления насыщенных паров адсорбата; примесями в азоте (например, кислорода сверх допустимой концентрации); наличием течи в аппаратуре. Кроме того, поскольку график БЭТ линеен не во всем интервале давлений, при проведении прямой линии через экспериментальные точки возможен некоторый произвол.

Погрешность в определении удельной поверхности из адсорбционных данных в $\pm 10\%$ (даже при использовании азота) может показаться недопустимо большой. В действительности, однако, такой уровень точности следует расценивать как значительное достижение в данной области, поскольку до появления метода БЭТ определение даже порядка величины удельной поверхности высокодисперсных материалов было ненадежным. Адсорбционный метод является пока единственным способом определения величины поверхности такой массы твердого тела, которая достаточно представительна для данного образца. Микроскопические исследования проводятся на мизерных количествах вещества, поэтому, чтобы более или менее надежно определить его внешнюю поверхность, необходимо изучить большое число образцов. Любые методы оценки (кроме адсорбционных) внутренней поверхности, образованной стенками пор или трещин, являются очень грубыми.

Необходимо также помнить, что при приготовлении высокодисперсных материалов трудно добиться точной воспроизводимости их поверхностных свойств как в отношении величины поверхности, так и в отношении ее химической природы. Поэтому, если в дальнейшем и будут разработаны высокоточные методы определения поверхности индивидуальных образцов, вряд ли они окажутся практически более ценными, чем определение удельной поверхности методом БЭТ по тщательно измеренным изотермам адсорбции.

3.7. Общие требования при определении удельной поверхности по изотермам адсорбции

Определение удельной поверхности $S_{y,d}$ по методу БЭТ включает две стадии: оценку по изотерме адсорбции емкости монослоя a_{∞} и расчет по a_{∞} величины $S_{y,d}$ с использованием молекулярной площади ω .

Чтобы получить надежное значение a_{∞} из изотермы адсорбции, необходимо, чтобы образование монослоя на поверхности завершилось прежде, чем начнется формирование вышележащих слоев. Это требование выполняется, если величина константы $C_{БЭТ}$ не слишком мала, что видно по крутому изгибу изотермы и хорошо определяемой точке B . Чтобы последующий расчет величины $S_{y,d}$ был наиболее точным, необходим такой адсорбат, молекулы которого имели бы сферическую форму и образовывали на поверхности только нелокализованный слой. В этом случае величина ω была бы постоянна на всех адсорбентах. Отсутствию локализации соответствует малая величина C . По мере увеличения C движение молекул адсорбата по поверхности становится все более затрудненным, а их положение все более соответствующим решетке адсорбента, так что ω во все возрастающей степени зависит от параметров решетки и во все убывающей степени - от размеров молекулы адсорбата.

Для успешного применения метода БЭТ необходимо оптимальное соотношение этих двух противоположных требований: C не должна быть ни слишком малой, ни слишком большой; на практике она должна лежать между значениями 50 и 150. Поскольку адсорбция азота наилучшим образом соответствует этому условию для очень многих твердых тел, она преимущественно и используется для определения удельной поверхности, исключая такие адсорбенты, у которых удельная поверхность не достигает $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Для большинства адсорбентов используется величина молекулярной площади $\omega (N_2) = 0,162 \text{ нм}^2$, однако в некоторых случаях требуются уточнения, например для таких адсорбентов, как графитированная сажа.

В последние годы с азотом все более успешно соперничает аргон. В зависимости от того, что принимается в расчет: давление насыщенных паров переохлажденного жидкого или твердого аргона, величина ω принимается равной $0,166$ или $0,180 \text{ нм}^2$ соответственно.

При использовании других адсорбатов необходима калибровка по азоту или аргону, если удельная поверхность превышает $1 \text{ м}^2/\text{г}$. При меньших удельных поверхностях такая калибровка становится слишком грубой; в этих случаях рекомендуется использовать другой адсорбат, обычно криптон.

Как показано на стр. 111, a_s -графики позволяют избежать трудностей с оценкой величин a_∞ или ω , если определение удельной поверхности серии образцов проводится по какому-то другому адсорбату, даже в тех случаях, когда константа C для него мала. При этом необходимо, чтобы определение поверхности эталона или одного из образцов серии было сделано по азоту или аргону.

Следует иметь в виду, что обратимая изотерма II типа может наблюдаться при наличии микропор. В этом случае изотерма искажается в области низких давлений, величина C становится аномально высокой и величина S_{y_0} получается завышенной. Вероятно, можно считать, что при

$S_{уд} > 500 \text{ м}^2/\text{г}$ в образце развита значительная микропористость. Большая, порядка нескольких сотен, величина C также указывает на наличие микропористости или на преимущественную адсорбцию на активных местах или даже на хемосорбцию. Все эти обстоятельства должны учитываться при вычислении удельной поверхности твердых тел.

Глава. 4. Оценка распределения пор по размерам.

4.1. Капиллярная конденсация в порах и уравнение Кельвина.

Изучение пористой структуры твердых тел тесно связано с интерпретацией IV типа изотерм адсорбции, который характерен для адсорбции в мезопорах. Рассмотрим рис. 4.1. В области низких давлений (участок *ЛБВ* на рис. 4.1) изотермы IV и II типа идентичны друг другу. Однако начиная с некоторой точки изотерма IV типа отклоняется вверх (*ВГД*), затем при более высоких давлениях ее наклон уменьшается (*ДЕЖ*). При приближении к давлению насыщенных паров величина адсорбции может слегка изменяться (вдоль кривой *ЕЖЗ*) или же заметно возрастать (*ЖЗ'*).

Характерным признаком изотермы IV типа является наличие петли гистерезиса. Форма петли может быть различной, однако, как видно из рис.4.1, величина адсорбции при любом относительном давлении для десорбционной ветви (*ЕИГ*) всегда больше, чем для адсорбционной (*ГДЕ*).

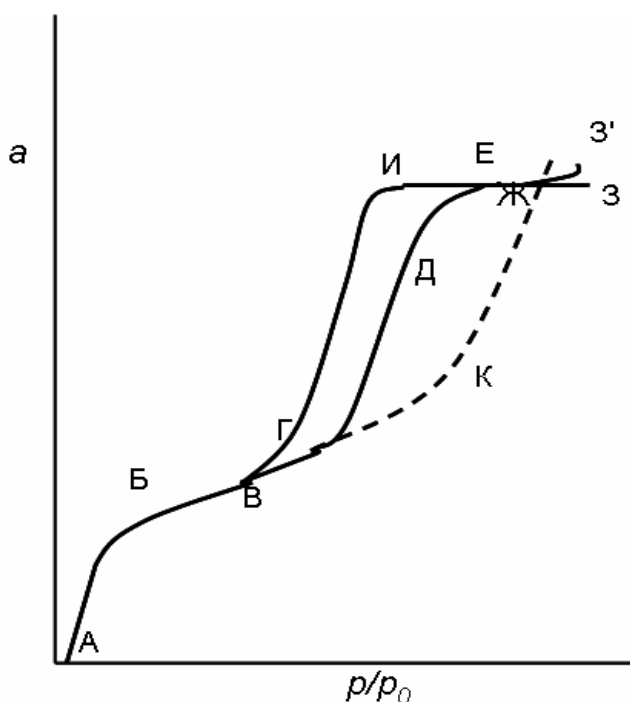


Рис.4.1.Изотерма адсорбции IV типа. Соответствующая изотерма адсорбции II типа показана штриховой кривой АБВК.

Петля гистерезиса является воспроизводимой, если десорбция начинается с точки, расположенной выше точки E , которая представляет собой верхнюю точку петли.

Изотермы адсорбции, приведенные на рис. 4.1, наблюдается для неорганических оксидов и других пористых тел. Изотермы такого типа позволяют решить две задачи: и оценить удельную поверхность, и получить характеристику распределения пор по размерам.

Для интерпретации изотерм такого типа Зигмонди предложил теорию капиллярной конденсации. Зигмонди использовал закономерность, установленную 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_0 при той же температуре. Это означает, что в порах твердого тела пар способен конденсироваться в жидкость, даже если его относительное давление меньше единицы.

Уравнение Томсона (Кельвина), модифицированное применительно к адсорбционным данным имеет следующий вид

$$\ln(p/p_0) = -\frac{2\sigma V_{\text{мол}}}{r_m RT} \quad (4.1)$$

где p/p_0 — относительное давление пара, находящегося в равновесии с мениском, имеющим радиус кривизны r_m ; σ и $V_{\text{мол}}$ - поверхностное натяжение и молярный объем жидкого адсорбтива соответственно; R и T применяются в их обычном значении.

Из уравнения Кельвина следует, что давление пара p над вогнутым мениском должно быть меньше, чем давление насыщенного пара p_0 . 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.

Модель Зигмонди подразумевает, что в начальной части изотермы (ABB на рис. 4.1) адсорбция ограничена лишь образованием тонкого слоя на стенках пор. Точка Γ (у основания петли гистерезиса) соответствует началу капиллярной конденсации в наиболее тонких порах. По мере возрастания давления заполняются все более широкие поры, до тех пор, пока при давлении насыщенного пара вся система не окажется заполненной конденсатом.

Следуя Зигмонди, все первые исследователи допускали, что поры имеют цилиндрическую форму и что краевой угол равен нулю, так что мениск является полусферическим. В этом случае средний радиус кривизны r_m , равен радиусу поры за вычетом толщины адсорбционной пленки на ее стенках. Применяя уравнение Кельвина, можно вычислить по точке Γ основания петли гистерезиса минимальный радиус пор, в которых имеет место капиллярная конденсация. Величина минимального радиуса зависит от природы изучаемого образца, однако он редко бывает меньше чем ~ 1 нм. Верхний предел применимости уравнения Кельвина составляет $r_m \sim 25$ нм; он определяется экспериментальными трудностями измерения очень малого понижения давления паров. Таким образом, корректность определения размеров мезопор в пределах от ~ 1 до ~ 25 нм определяется, применимостью в этом интервале уравнения Кельвина, описывающего капиллярные явления.

Если заполнение всех пор жидким адсорбатом заканчивается в области $EЖЗ$, количество адсорбированного вещества, соответствующее этой области и выраженное в виде объема жидкости (имеющей плотность нормальной жидкости), должно быть одинаковым для всех

адсорбтивов на данном пористом теле. Это правило было установлено Гурвичем. Оно хорошо выполняется для систем, имеющих изотермы IV типа. Даже для адсорбтивов, значительно различающихся по физическим и химическим свойствам, величины предельного объема отличаются от среднего значения не более чем на 6 %.

4.2. Соотношение между радиусом кривизны мениска и размером пор

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 (рис.4.2). Таким образом, капиллярная конденсация происходит не собственно в поре, а в ее «сердцевине» - так называемой «коре».

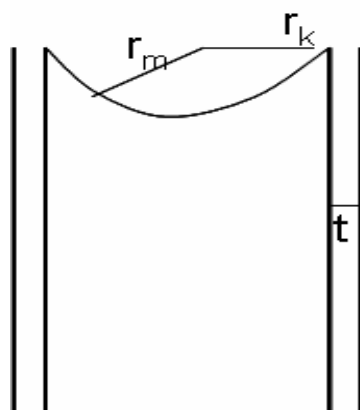


Рис.4.2. Сечение цилиндрической поры.

r_k – радиус коры, r_m – радиус мениска в уравнении Кельвина;

t – толщина адсорбционной пленки.

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.

Роль угла Θ можно оценить, исходя из модели цилиндрической поры. В цилиндрической поре мениск имеет сферическую форму, так что

оба его радиуса кривизны равны друг другу и средний радиус, следовательно, равен r_m . В этом случае соотношение между радиусом коры r_k и радиусом мениска r_m имеет следующий вид:

$$r_k = r_m \cdot \cos \Theta \quad (4.2)$$

В принципе краевой угол между жидкостью и твердой поверхностью может иметь любую величину в интервале от 0 до 180° , конкретное его значение определяется рассматриваемой системой. Поскольку на практике величину Θ трудно определить, при применении уравнения Кельвина почти всегда допускается, что $\Theta = 0$.

4.3. Капиллярно-конденсационный гистерезис

Для определения размеров пор из изотермы адсорбции IV типа с помощью уравнения Кельвина используется область изотермы, включающая петлю гистерезиса, поскольку ее наличие доказывает, что в рассматриваемой системе имеет место капиллярная конденсация. Поэтому каждой данной величине адсорбции в этой области соответствуют два значения относительного давления. В результате возникает вопрос, каков физический смысл каждой из двух величин r_m , получаемых при подстановке в уравнение (4.1) этих двух давлений. Ответ на этот вопрос требует анализа причин, вызывающих гистерезис.

Образование жидкой фазы из пара при любом давлении, меньшем давления насыщенного пара, не может происходить в отсутствие поверхности твердого тела, которое инициирует процесс конденсации. Внутри поры адсорбционная пленка играет роль зародышей, на которых происходит конденсация, когда относительное давление достигает величины, определяемой уравнением Кельвина. В обратном процессе - процессе испарения - проблемы зародышеобразования не возникает: жидкая фаза уже существует и испарение из мениска может происходить спонтанно,

как только давление оказывается достаточно низким. Гистерезис возможен именно потому, что процессы конденсации и испарения не являются в точности обратимыми друг другу.

Существует точка зрения, что 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 $p/p_0 = 1$ он практически полностью вытеснен. Поэтому обратный процесс – десорбция – уже не осложнен присутствием воздуха. Различие в смачивании поверхности пор жидким адсорбатом приводит к сорбционному гистерезису, т.е. отставанию изотерм адсорбции от изотерм десорбции и, следовательно, приводит к различному радиусу кривизны мениска сконденсированной жидкости в одних и тех же порах в процессе адсорбции и десорбции. Обе эти причины появления гистерезиса свидетельствуют о том, что изотермы десорбции являются более равновесными по сравнению с изотермами адсорбции, и именно их следует использовать для расчета величины радиусов пор,

4.4. Использование уравнения Кельвина для вычисления распределения пор по размерам

Первоначально распределение пор по размерам определяли из изотерм IV типа, пренебрегая количеством пара, адсорбированного на стенках пор. В этом случае для какой-либо точки изотермы a_i , p_i/p_0 объем v_p всех пор, имеющих размер r_{mi} и меньше, равен $a_i V_L$, где V_L — молярный объем жидкого адсорбата. Для принятой модели цилиндрических пор все значения r_m представляют собой непосредственно радиусы пор r_p . Из кривой зависимости v_p от r_p получают кривую распределения пор по размерам, т. е. dv_p/dr_p как функцию r_p . В современной интерпретации она представляет собой кривую распределения «кор» по размерам.

Для расчета распределения пор по размерам прежде всего

необходимо решить вопрос о верхней границе интервала, в котором проводятся эти расчеты. Это означает, что на изотерме необходимо выбрать точку, соответствующую точке $Ж$ на рис. 4.1, для которой можно считать заполненными все мезопоры. Если дальнейший ход изотермы соответствует отрезку $ЖЗ$, то, следовательно, никаких других пор, которые необходимо было бы рассматривать, нет. Однако, если изотерма описывается поднимающимся отрезком $ЖЗ'$, этот подъем обычно настолько крутой, что использовать уравнение Кельвина в этой области представляется нецелесообразным, поскольку результаты расчета окажутся слишком неточными.

В качестве верхнего предела часто используют относительное давление $p/p_o = 0,95$, что соответствует для модели цилиндрических пор $r_p \approx 20$ нм. Реже за верхний предел принимают величину $p_i/p_o = 0,90$ ($r_p = 10$ нм). Однако различие между этими двумя пределами не очень велико, так как во многих пористых системах объем пор радиусом выше 10 нм относительно мал.

Первые авторы при расчетах распределения пор по размерам были вынуждены пренебречь ролью адсорбционной пленки на стенках пор из-за отсутствия сколько-нибудь надежной информации об ее толщине. В настоящее время хорошо известно, что влиянием адсорбционной пленки на результаты расчетов пренебрегать недопустимо.

Насколько важно учитывать роль адсорбционной пленки, мы покажем на следующем примере. Рассмотрим, как происходит постепенное освобождение пористой системы, первоначально полностью заполненной при относительном давлении p_s/p_o , по мере того как это давление ступенчато снижается до p_1/p_o , p_2/p_o и т. д. Разделим поры на группы 1, 2 и т. д., величины r_m которых соответствуют p_1/p_o , p_2/p_o и т. д., причем r_m будем полагать постоянным в пределах каждой группы. При понижении относительного давления до p_1/p_o , первая

группа пор теряет капиллярный конденсат и на стенках пор остается пленка толщиной t .

Пусть количество капиллярно-испаренной жидкости равно $a_s - a_l$, где a_s и a_l , — адсорбированное количество в начале и в конце первой ступени соответственно, тогда объем δv_{kl} первой группы *кор* составляет $(a_s - a_l)V_L$, V_L , — молярный объем жидкого адсорбтива. Соответствующий объем *пор* δv_{pl} равен $Q \delta v_{kl}$ где Q — множитель для пересчета объема *кор* в объем *пор*. Он зависит как от формы пор, так и от толщины пленки.

При понижении относительного давления до p_2/p_0 вторая группа пор теряет капиллярный конденсат и, кроме того, адсорбционная пленка на стенках первой группы пор теряет некоторое количество адсорбата вследствие уменьшения ее толщины от t_1 до t_2 . При дальнейшем понижении относительного давления до p_3/p_0 общая величина десорбции $a_2 - a_3$ складывается, во-первых, из десорбции со стенок пор обеих групп (первой и второй — в результате дальнейшего уменьшения толщины адсорбционной пленки от t_2 до t_3) и, во-вторых, из потери капиллярного конденсата *корами* третьей группы. Эта двоякая природа десорбируемого на каждой ступени адсорбата осложняет вычисление распределения пор по размерам.

В настоящее время предложено несколько методов вычисления распределения пор по размерам, в которых учитывается толщина адсорбционной пленки на стенках пор.

Процедура расчетов предполагает воображаемое освобождение пор при ступенчатом понижении относительного давления, начиная от той точки изотермы, которая, соответствует полностью заполненной мезопористой системе.

Ступени можно выбрать таким образом, чтобы они соответствовали последовательным точкам на экспериментальной изотерме. На практике десорбционный процесс удобнее разделить на

ряд одинаковых ступеней либо относительного давления, либо радиуса пор, который является функцией относительного давления. Количество адсорбата, теряемого адсорбентом на каждой ступени i , следует пересчитать в объемы жидкости δv_i (используя плотность нормальной жидкости). Последующий расчет состоит в *a*) вычислении вклада δv_f , обусловленного уменьшением толщины адсорбционной пленки, что позволяет по разности $\delta v_i - \delta v_f$ определить объем коры δv_k , относящийся к среднему ее радиусу r_k *b*) пересчете объема коры в соответствующий объем поры δv_p и радиуса коры в соответствующий средний радиус поры r_p .

Оба этапа расчета (*a* и *b*) требуют обращения к конкретной модели пор. Обычно, чтобы упростить расчеты, выбирают модель цилиндрических пор; однако все чаще используется и модель щелевидных пор, а также модель пор как промежутков между соприкасающимися глобулами.

Предложены различные способы введения поправки δv_f в расчетах распределения пор по размерам. Ряд авторов используют длину пор и площадь поверхности их стенок (Баррет, Джойнер, Халенду; Кренстон и Инкли; Доллимор и Хилл), другие — только площадь поверхности стенок (метод Пирса), иногда вообще не проводится прямых вычислений ни того, ни другого, как это сделано Робертсом. В методе расчета, предложенном Брунауером, Михаилом и Бодором в отличие от предыдущих подходов, использующих модель цилиндрических пор, не делается никаких предположений об их структуре.

Глава 5. Оценка микропористости.

Если твердое тело содержит микропоры, т.е. поры, ширина которых не превышает нескольких диаметров молекулы, 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.

5.1. Адсорбция в микропорах.

Адсорбция в микропорах описывается изотермой I типа (рис.1.1), для которой характерно наличие почти горизонтального плато. Изотерма может подходить к оси $p/p_0 = 1$ или иметь вблизи нее резкий подъем. 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.

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.

На рис.5.1. кривая 1 - изотерм адсорбции на порошкообразном образце, состоящем из непористых частиц, кривая 2 –на микропористом образце. Если частицы порошка имеют микропоры, причем их объем

соответствует плато на кривой 2, изотерма имеет форму кривой 3, которая

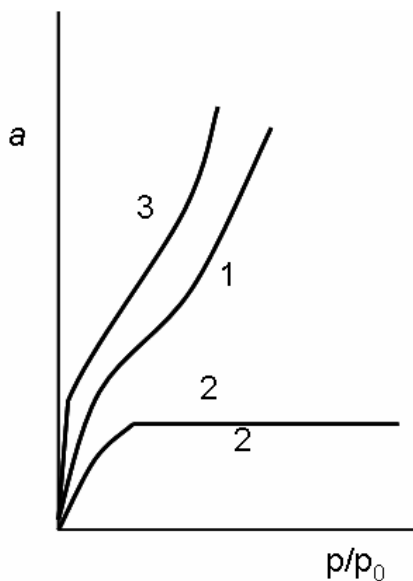


Рис.5.1. Изотермы адсорбции на порошке из непористых частиц (1), целиком микропористом образце (2) и порошке, имеющем такую же внешнюю поверхность, как и у 1, но состоящем из микропористых частиц (3).

получена суммированием кривых 1 и 2. Также как и кривая 1, суммарная изотерма относится ко II типу. Но благодаря вкладу микропористости она в начальной области поднимается более круто. Это влияет на величину константы $S_{БЭТ}$ – она значительно больше обычной.

Таким образом, следует иметь в виду, что хотя изотерма адсорбции на порошке, состоящем из непористых частиц, всегда относится ко II типу, обратное заключение справедливо не всегда: 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.

5.2. Оценка микропористости с помощью a_s -графиков

Оценить объем микропор можно при помощи t - или a_s -методов, описанных в главе 3.

На рис. 5.2 приведены t -графики, соответствующие изотермам адсорбции на порошках рис. 5.1. для случая, когда поверхность исследуемого образца обладает стандартными свойствами. Это означает, что удельная адсорбция (адсорбция в расчета на единицу поверхности) на исследуемом образце и стандартном эталоне одинакова. a_s -Графики аналогичны t - графикам, только имеют другую шкалу абсцисс. t - График или a_s -график, соответствующий изотерме 1 рис.5.1. на непористом образце, имеет вид прямой, проходящей через начало координат (прямая 1 на рис.5.2). Ее наклон пропорционален удельной поверхности порошка. Для микропористого порошка (изотерма 3 рис.5.1) t - график или a_s - график имеет форму кривой 3 рис.5.2. Линейная часть этой кривой параллельна кривой 1, так как это соответствует равенству внешней поверхности пористых и непористых частиц.

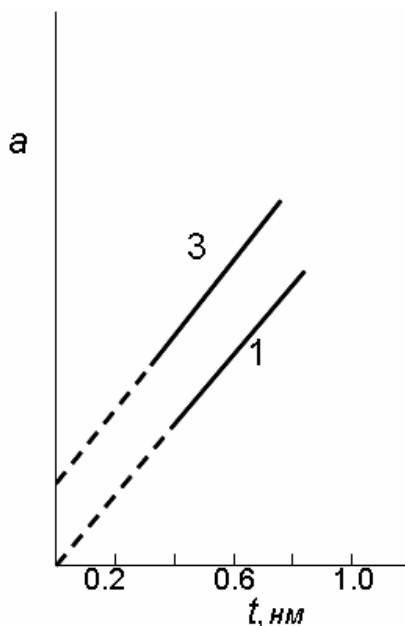


Рис.5.2. t -Графики, соответствующие изотермам адсорбции рис.5.1.
 1 - на порошке, состоящем из непористых частиц .
 3 - на порошке с такой же удельной поверхностью, но состоящем из микропористых частиц.

Отрезок, отсекаемый на оси ординат при экстраполяции линейной части графика, дает вклад микропор в адсорбцию, который после пересчета в объем жидкости можно принять равным объему микропор.

При использовании t - или a_s -графиков для изучения микропористости очень важен корректный выбор t - или a_s -кривых. Они должны строиться на основе изотерм адсорбции на непористых эталонах той же химической природы.

5.3. Оценка суммарного объема микропор по теории Дубинина-Радушкевича

Дубининым и Радушкевичем была разработана теория адсорбции в микропорах, основанная на механизме объемного заполнения пор. Ими было выведено уравнение, описывающее изотерму адсорбции для микропористых сорбентов, имеющую вид кривой с насыщением (изотерма I типа на рис.1.1). Уравнение Дубинина-Радушкевича позволяет оценить объем микропор по областям изотермы адсорбции, относящимся к малым и средним давлениям. Оно имеет вид

$$a = \frac{W_0}{V_{\text{мол}}} e^{-B \left(\lg \frac{P_s}{p} \right)^2} \quad (5.1)$$

где W_0 - суммарный объем микропор,

$V_{\text{мол}}$ - мольный объем сорбата.

Для расчета величины W_0 ур. 5.1. логарифмируют

$$\ln a = \ln \frac{W_0}{V_{\text{мол}}} - B \left(\lg \frac{P_s}{p} \right)^2 \quad (5.2)$$

Графически в координатах $\ln a = f \left(\lg \frac{P_s}{p} \right)^2$ – это уравнение

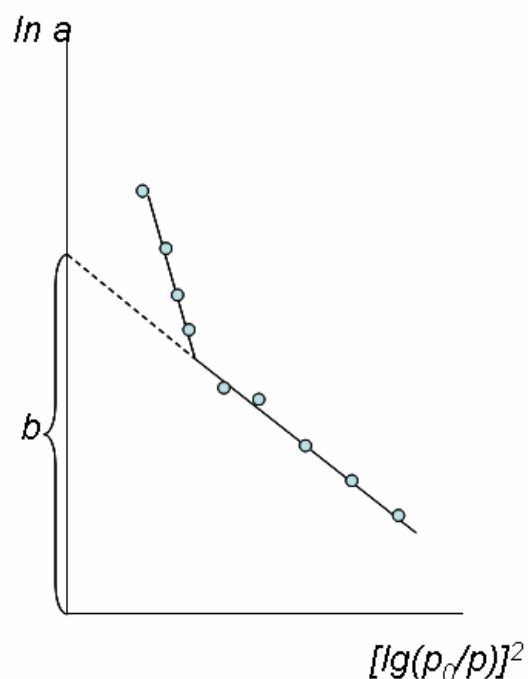


Рис.5.3 .Изотерма сорбции в координатах линейной формы уравнения Дубинина-Радушкевича.

сорбции в линейной форме На рис 5.3, представлен типичный график изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Дубинина-Радушкевича. Прямолинейная зависимость соблюдается в области p/p_s до $\approx 0.2 - 0.3$. Отрезок b , отсекаемый прямой на оси ординат, равен

$$b = \ln \frac{W_0}{V_{\text{мол.}}} \quad (5.3)$$

Зная b и объем одного моля сорбата $V_{\text{мол}} = M/\rho$ (M -молекулярная масса, ρ - плотность), можно вычислить величину W_0 .

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

Приведенные ниже рекомендации базируются на материале, изложенном в гл.1 - 5. Чтобы лучше понять суть какой-либо конкретной рекомендации, следует обратиться к соответствующим разделам этих глав.

6.1. Выбор адсорбтива

Для определения удельной поверхности образца и распределения в нем пор по размерам из одной и той же изотермы адсорбции наиболее подходящим адсорбтивом является азот. Для определения только удельной поверхности вместо азота можно использовать аргон, Если удельная поверхность твердого тела относительно мала ($<5 \text{ м}^2/\text{г}$), можно с высокой точностью измерить адсорбцию криптона также при $\sim 77 \text{ К}$, однако точность определения удельной поверхности при этом будет примерно такой же, как и при применении азота или аргона. Пользоваться другими адсорбтивами не рекомендуется, если только не проводится исследование структуры поверхности (в этом случае могут быть полезны такие адсорбтивы, как вода или спирты) или оценка размеров микропор методом молекулярных щупов, т. е. с помощью молекул различной формы и размера.

6.2. Выбор экспериментального метода

В общем случае для измерения адсорбции предпочтителен объемный статический метод, особенно если требуется достаточно высокая точность измерений в области высоких относительных давлений при оценке распределения пор по размерам. Весовой метод (например, вакуумные микровесы или весы с кварцевыми спиральями) также может быть полезен, особенно в тех случаях, когда требуется регистрировать изменение массы самого адсорбента (вызываемое,

например, окислением, восстановлением или термическим разложением) в ходе адсорбционных опытов. Использование сорбционных весов при низких температурах для определения распределения пор по размерам требует учета влияния разности температур образца адсорбента и низкотемпературной бани. Это можно сделать сравнением со стандартной изотермой, измеренной при идентичных условиях на подходящем непористом образце. Подобным образом следует проверить надежность данных, полученных с помощью автоматических приборов.

6.3. Откачка адсорбента

Перед измерением изотермы адсорбции с поверхности адсорбента необходимо удалить все ранее физически адсорбированные вещества. Это достигается наилучшим образом откачкой в высоком вакууме, при этом условия откачки (температура, остаточное давление) зависят от природы конкретной системы. При рутинных измерениях удельной поверхности, как правило, не требуется удалять хемосорбированные вещества, которые могут присутствовать на поверхности, поэтому гидроксिलированные оксиды обычно обезгаживают при $\sim 150^{\circ}\text{C}$. Однако для полного удаления физически адсорбированных веществ из наиболее узких пор микропористых адсорбентов, например цеолитов или активных углей, необходимы более высокие температуры ($350\text{—}400^{\circ}\text{C}$). Чтобы снизить остаточное давление до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па, обычно достаточно 6—10-часового обезгаживания. Не менее эффективно обезгаживание образца в потоке гелия в интервале температур $150 - 300^{\circ}$ в течение 0.5-1 часа.

6.4. Условия измерения изотермы адсорбции

Необходимо учитывать потенциальную возможность различных ошибок. При использовании объемного метода необходимо следить за:

- а) постоянством уровня жидкого азота,
- б) глубиной погружения адсорбционного сосуда (> 5 см),

в) температурой образца (измеряемой термометром, расположенным вблизи адсорбционного сосуда);

г) чистотой адсорбтива (предпочтительно 99,9%),

д) постоянством температуры объемов измерительной системы (дозированных объемов, мертвого объема) в пределах $\sim 0,1^\circ\text{C}$.

При использовании весового метода следует оценить поправку на плавучесть. Особое внимание должно быть уделено постоянству температуры адсорбента ввиду неизбежной ее разности между образцом и пространством, в котором находятся весы.

6.5. Обратимость и воспроизводимость изотерм сорбции.

Для данной системы и данной температуры изотерма должна быть воспроизводимой, однако всегда необходимо учитывать возможность изменения характеристик адсорбента, например из-за присутствия или, наоборот, удаления воды. Всякий раз, когда это возможно, следует проверять воспроизводимость адсорбции измерением изотермы на другой порции данного образца (т. е. другой его навески). Адсорбционный гистерезис может быть двух видов: а) обычно связываемый с наличием капиллярной конденсации и б) простирающийся в область низких давлений, причина которого состоит либо в «активированном проникновении» молекул в поры, либо в изменения самого адсорбента вследствие, например, его набухания из-за нежесткой структуры.

6.6. Тип изотермы и тип петли гистерезиса

Первый этап анализа изотермы физической адсорбции состоит в ее отнесении к определенному типу, который зависит от природы адсорбционного процесса. Это может быть моно- или полимолекулярная адсорбция, капиллярная конденсация, заполнение микропор. Если петля гистерезиса расположена в области низких давлений (например, при $p/p_0 < 0,4$ для азота при 77 K), необходимо

проверить надежность и исправность аппаратуры в отношении точности и воспроизводимости измерений. В некоторых случаях наличие петли гистерезиса можно связать с морфологией адсорбента, в частности, с присутствием щелевидных пор или пластинчатых частиц.

6.7. Анализ методом БЭТ

Метод БЭТ не позволяет оценить истинную величину удельной поверхности, если изотерма адсорбции может быть отнесена к I или III типу (рис.1.1). В то же время изотермы II и IV типов в общем случае пригодны для анализа методом БЭТ, если константа C не слишком велика и график в координатах линейного уравнения БЭТ (ур. 2.23) является прямой в области давлений, включающих точку B (рис.2.3.). При публикациях следует указывать как величину C , так и интервал линейности графика БЭТ. Если величина C больше, чем нормальное ее значение для данной системы газ - твердое тело, возможно, что в исследуемом образце имеются микропоры, если даже изотерма принадлежит к II или IV типу. В этом случае следует проверить правильность определения удельной поверхности, например a_s -методом, и установить степень совпадения изучаемой и стандартной изотерм в мономолекулярной области.

6.8. Оценка распределения мезопор по размерам

Расчет распределения мезопор по размерам возможен только в том случае, если изотерма относится к IV типу. Из-за приближенности этого расчета с помощью уравнения Кельвина и сложности большинства пористых систем нет необходимости повышать точность методов расчета, и в большинстве случаев, особенно для сравнительных определений, вполне пригоден любой приближенный метод. Для расчетов следует выбирать десорбционную ветвь петли гистерезиса. В качестве верхнего предела следует использовать относительное давление $p/p_0 = 0,95$, десорбционный процесс необходимо разделить на

ряд одинаковых ступеней относительного давления.

6.9. Оценка микропористости

Если для изотермы I типа величина адсорбции приблизительно постоянна при высоком относительном давлении, объем микропор можно оценить по величине адсорбции (пересчитанной на объем жидкого адсорбата) в области плато на изотерме, так как в этом случае объем мезопор и внешняя поверхность относительно малы.

Для более точного расчета объема микропор следует воспользоваться уравнением Дубинина-Радушкевича, представив данные по адсорбции в координатах линейного уравнения теории.

Однако обычно изотерма I типа имеет наклон при высоком относительном давлении. Тогда внешнюю поверхность и объем микропор можно оценить a_s -методом, если имеется подходящая стандартная изотерма адсорбции на непористом эталонном образце. Если микропоры имеют молекулярные размеры, можно применить метод молекулярных шупов с использованием молекул адсорбтива разных размеров.

Литература

1. С. Грег. К. Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., Мир.1984.
2. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М., Наука. 1985.
3. Сергеев Г.Б. Нанохимия. Учебное пособие. М.,КДУ. 2006.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М., изд. МГУ. 2003.
5. Современные физические методы исследования полимеров.// под.ред. Г.Л.Слонимского.М.: химия.1982.
6. Экспериментальные методы в адсорбции и газовой хроматографии. Под. ред. А.В.Киселева, В.П.Древинга. М., изд-во МГУ, 1983.
7. А.А.Малыгин. Химия поверхности и нанотехнология: взаимосвязь и перспективы. СОЖ. 2004г. Т.8, N 1, С.32.
8. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979.
9. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. М., Наука. 1978.
10. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М., ИЛ, 1948.
11. Межфазная граница газ – твердое тело. Под. Ред. Э.Флада. М., «Мир». 1970.