

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров

АНАЛИЗ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ АДСОРБЦИОННЫХ ДАННЫХ

Допущено Учебно-методическим объединением по
образованию в области химической технологии и
биотехнологии в качестве учебного пособия для
студентов высших учебных заведений, обучающихся по
направлению подготовки «Химическая технология»

Москва
2015

УДК 541.18; 544.72 (075)

ББК 24.6:30.36

Г124

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор Московского государственного
университета им. М. В. Ломоносова

В. Н. Матвеев

Доктор химических наук, профессор Российского химико-
технологического университета им. Д. И. Менделеева

В. В. Щербаков

Гаврилова Н. Н.

Г124

Анализ пористой структуры на основе адсорбционных
данных: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – М. :
РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.

ISBN 978-5-7237-1305-5

Приведены классификации пористых материалов и параметры,
их характеризующие. Кратко рассмотрены основы анализа и обработки
адсорбционных данных. Приведены наиболее часто используемые
теории и модели для расчёта основных характеристик пористой
структуры: удельной поверхности, объёма пор, распределения объёма
пор по размерам. Рассмотрен алгоритм их проведения на примере
работы автоматического адсорбционного анализатора GEMINI
(Micromeritics).

Предназначено для студентов, аспирантов, научных
сотрудников, занимающихся определением характеристик пористой
структуры различных материалов.

УДК 541.18; 544.72 (075)

ББК 24.6:30.36

ISBN 978-5-7237-1305-5

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2015

© Гаврилова Н. Н., Назаров В. В., 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Основные обозначения.....	6
1. Основные характеристики высокодисперсных и пористых материалов	8
2. Основы анализа и обработки адсорбционных данных.....	12
2.1. Адсорбция как явление.....	12
2.2. Связь формы изотермы с механизмом адсорбции.....	14
3. Экспериментальные методы измерения величин адсорбции.....	17
3.1. Статические методы измерения адсорбции.....	17
3.1.1. Объёмный (волюмометрический) метод.....	17
3.1.2. Весовой метод.....	19
3.2. Динамические методы.....	20
3.2.1. Метод тепловой десорбции.....	21
3.2.2. Импульсный метод.....	12
4. Уравнения и модели физической адсорбции газов и паров на твёрдых телах.....	22
4.1. Адсорбция на высокодисперсных непористых и макропористых материалах.....	22
4.1.1. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.....	22
4.1.2. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ.....	25
4.1.3. Уравнение Гаркинса–Юра.....	30
4.1.4. Уравнение Френкеля–Хелси–Хилла.....	30
4.1.5. Уравнения, описывающие адсорбцию на неоднородной поверхности	31
4.2. Адсорбция на мезопористых материалах. Теория капиллярной конденсации.....	33
4.3. Адсорбция на микропористых материалах. Теория объёмного заполнения микропор Дубинина.....	39
5. Расчёт основных характеристик высокодисперсных и пористых материалов	42
5.1. Определение удельной поверхности твёрдых тел.....	42
5.1.1. Метод БЭТ.....	42
5.1.2. Использование уравнения Ленгмюра.....	45
5.1.3. Использование других уравнений для определения удельной поверхности твёрдых тел.....	47
5.1.4. Общие рекомендации по проведению измерений для	

определения удельной поверхности материалов.....	50
5.2 Определение характеристик мезопор.....	52
5.2.1. Методы расчёта распределения объема пор по размерам.....	52
5.2.2. Определение удельной поверхности мезопористых материалов.....	69
5.2.3. Общие рекомендации по определению характеристик мезопор.....	71
5.3. Оценка параметров микропор..... 3	72
5.3.1. Определение объёма микропор.....	72
5.3.2. Определение размеров микропор и распределения объёма микропор по размерам.....	74
5.3.3. Сравнительные методы анализа.....	75
5.3.4. Общие рекомендации по определению характеристик микропор.....	79
6. Примеры расчётов характеристик пористой структуры дисперсных материалов	79
6.1. Определение удельной поверхности.....	79
6.2. Расчёт характеристик мезопор.....	83
6.3. Определение объёма микропор.....	93
6.4. Проведение полного анализа характеристик пористой структуры...	95
7. Получение и обработка адсорбционных данных с использованием автоматического волюмометрического анализатора GEMINI.....	100
7.1. Общая характеристика анализатора.....	100
7.2. Подготовка образцов.....	102
7.3. Запуск программы управления и измерения.....	107
7.4. Выбор уравнений и моделей для расчётов характеристик пористой структуры.....	114
7.5. Проведение измерений.....	121
Заключение.....	126
Приложение.....	127
Литература.....	131

ВВЕДЕНИЕ

В различных областях науки и промышленности широко применяются разнообразные дисперсные материалы: высокодисперсные порошки, адсорбенты, катализаторы и др. Определение удельной поверхности и других характеристик пористой структуры этих дисперсных систем имеет первостепенное значение, поскольку именно эти характеристики определяют многие свойства, а следовательно, и области применения таких материалов.

Методы определения удельной поверхности и других характеристик пористой структуры очень разнообразны. Особое место среди них занимает метод низкотемпературной адсорбции, относящийся к статическому волюмометрическому методу анализа. Данный метод отличается высокой точностью, относительной простотой аппаратного оформления и хорошей воспроизводимостью результатов.

В данном пособии рассмотрены основы анализа и обработки адсорбционных данных, приведены наиболее часто используемые теории и модели для расчётов характеристик пористой структуры, а также рассмотрены основы волюмометрического метода измерения адсорбции на примере работы автоматического анализатора Gemini фирмы Micromeritics.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A – величина адсорбции
 A_k – величина адсорбции, соответствующая давлению p_k , при котором начинается капиллярная конденсация
 A_{max} – величина адсорбции, соответствующая максимально возможному значению относительного давления
 A_∞ – ёмкость адсорбционного монослоя
 A_0 – предельная адсорбция в микропорах
 a – определяющий размер частиц; параметр, характеризующий интенсивность взаимодействия адсорбат-адсорбат
 B – константа уравнения Тёмкина
 B_Φ – константа уравнения Френкеля–Хелси–Хилла
 C – константа уравнения БЭТ; константа уравнения Гаркинса–Юра; константа уравнения Тёмкина
 G – энергия Гиббса
 d_k – ширина щелевой поры
 E – характеристическая свободная энергия адсорбции в микропорах
 K – константа уравнения Ленгмюра
 K_L – константа конденсации
 $K_{ГЮ}$ – константа Гаркинса–Юра
 k – коэффициент формы частиц, константа уравнения Фрейндлиха
 L – ширина поры
 m – масса образца
 N_A – число Авогадро
 n – показатель степени в уравнении Дубинина–Астахова, константа уравнения Фрейндлиха
 p – давление адсорбата
 p_s – давление насыщенных паров адсорбата
 $\frac{p}{p_s}$ – относительное давление паров адсорбата
 R – универсальная газовая постоянная
 r_k – радиус поры
 r_m – равновесный радиус кривизны мениска жидкости
 r_p – радиус поры
 r_h – гидравлический радиус
 S – площадь поверхности
 S_m – площадь, занимаемая 1 моль адсорбата
 S_p – площадь поверхности мезопор
 $S_{уд}$ – удельная поверхность
 T – температура
 t – толщина адсорбционной плёнки

V – объём
 V_m – молярный объём
 V_0 – объём микропор
 V_p – объём мезопор
 θ – степень заполнения
 Π – пористость
 α – коэффициент сжимаемости жидкого адсорбата
 ε – дифференциальная свободная энергия адсорбции
 μ – химический потенциал
 ρ – плотность
 σ – поверхностное натяжение
 ω – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата.

1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Дисперсные материалы широко используются в различных областях химической технологии. В зависимости от способа их получения возможно формирование как непористых частиц, так и материалов с развитой пористой структурой, содержащей каналы или пустоты.

Одной из основных характеристик дисперсных материалов является величина удельной поверхности $S_{уд}$, которая представляет собой площадь межфазной поверхности, отнесённую к единице объёма дисперсной фазы (объёма пористого материала) V или массы дисперсной фазы (массы пористого материала) m :

$$S'_{уд} = \frac{S}{V}, \text{ м}^{-1} \quad \text{или} \quad S_{уд} = \frac{S}{m} = \frac{S}{V\rho} = \frac{S'_{уд}}{\rho}, \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}, \quad (1.1)$$

где ρ – плотность дисперсной фазы (пористого материала).

Применительно к свободнодисперсным системам данная характеристика непосредственно связана с размером частиц следующим соотношением:

$$S_{уд} = \frac{k}{a\rho}, \frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \quad (1.2)$$

где a – определяющий (минимальный) размер частиц, ρ – плотность частиц, k – коэффициент формы частиц (для частиц в форме куба или сферы $k = 6$, для стержнеобразных частиц $k = 4$, для частиц в форме пластин $k = 2$ [1]).

Как следует из соотношения (1.2), величина удельной поверхности обратно пропорциональна размеру частиц: чем меньше их размер, тем выше величина удельной поверхности.

Высокой удельной поверхностью могут обладать пористые материалы, т.е. материалы, в объёме которых имеются полости, каналы или пустоты.

Для описания свойств пористых материалов помимо удельной поверхности часто используют такие параметры как пористость и удельный объём пор [2].

Пористость Π определяется как объём всех пор V_p , отнесённый к объёму пористого тела $V_{общ}$ и представляет собой долю объёма тела, занимаемую порами:

$$\Pi = \frac{V_p}{V_{\text{общ}}} \quad (1.3)$$

Удельный суммарный объём рассчитывается как объём всех пор, отнесенный к массе пористого тела m :

$$V_{\text{уд}} = \frac{V_p}{m}, \frac{\text{м}^3}{\text{кг}} \quad (1.4)$$

Не менее важными характеристиками являются размер пор и распределение пор по размерам. Для их расчёта требуется введение определённых модельных представлений, касающихся формы пор, которая, в свою очередь, зависит от структуры пористого материала.

Типы структур пористых материалов. Структура пористого материала зависит от способа его получения. Различают пористые тела с корпускулярной, кристаллической и губчатой структурами [3].

Корпускулярная структура относится к структурам сложения и образуется за счёт срастания большого числа отдельных элементов – первичных частиц (корпускул). Порами в данном случае являются промежутки между сросшимися частицами.

В качестве исходных веществ для получения пористых материалов корпускулярной структуры используют золи и высокодисперсные порошки.

Размер пор в материале с корпускулярной структурой определяется размерами исходных частиц, плотностью их упаковки и степенью их срастания (спекания), а форма пор в основном определяется формой частиц и плотностью их упаковки.

Глобулярная структура образуется в том случае, когда исходные частицы имеют форму, близкую к сферической. При использовании пластинчатых частиц образуется слоистая структура, а в случае иглообразных или нитевидных частиц – волокнистая пористая структура.

Губчатая пористая структура относится к структурам вычитания. Для её получения используется непористый материал, в котором посредством какой-либо обработки (агрессивными газами или жидкостями), в результате происходящих топохимических превращений формируется пористая структура. Поры в данном случае представляют собой полости, каналы или щели в сплошной твёрдой матрице.

К материалам с губчатой пористой структурой относятся пористые стекла, активированные угли, скелетные катализаторы, целлюлозные фильтры и др.

Пористые материалы с *кристаллической* структурой представлены

цеолитами – нестехиометрическими соединениями класса алюмосиликатов с общей формулой $(\text{MeO})_n(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Поры в этих материалах являются частью кристаллической решётки и их отличительной особенностью является то, что эти каналы имеют правильную геометрическую форму и строго определённый размер.

Классификация пор по размерам. Данная классификация была предложена М. М. Дубининым, а затем официально принята Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC). Согласно данной классификации все поры подразделяются на три класса: макро-, мезо- и микропоры [4]. Каждому классу пор соответствует свой механизм адсорбции.

Макропоры – поры, размеры которых превышают 50 нм (в некоторых литературных источниках указывается граница в области 150–200 нм). Удельная поверхность данных материалов не велика и составляет порядка 0,5 – 2,0 м²/г. При таком значительном размере пор кривизной поверхности можно пренебречь по сравнению с размерами молекул большинства адсорбатов, что позволяет рассматривать поверхность стенок пор как плоскую (рис. 1.1).

Адсорбция протекает с образованием адсорбционной пленки на поверхности материала. Для описания адсорбции на макропористых материалах могут быть использованы, например, теории Ленгмюра или БЭТ. Как правило, основной характеристикой данного класса материалов является удельная поверхность.

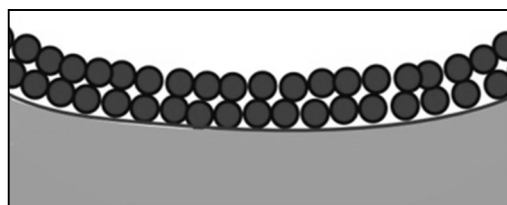


Рис. 1.1. Схематичное изображение макропоры

Мезопоры – поры, размеры которых лежат в интервале от 2 до 50 нм. Удельная поверхность данного класса материалов составляет от 10 до 500 м²/г. В данном случае размеры пор значительно меньше, поэтому пренебречь кривизной поверхности не представляется возможным (рис. 1.2). Образование полимолекулярной пленки на стенках таких пор заканчивается капиллярной конденсацией.

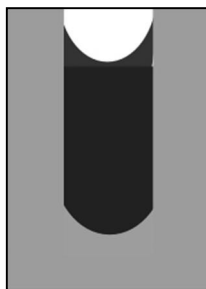


Рис. 1.2. Схематичное изображение мезопоры

Для описания адсорбции в мезопорах используется теория капиллярной конденсации. Помимо значения $S_{уд}$, мезопористые материалы, как правило, характеризуются распределением объема или поверхности пор по их размерам.

Микропоры – поры, размеры которых меньше 2 нм. Удельная поверхность таких материалов может достигать 1000–2000 м²/г. Из-за столь малых размеров пор при адсорбции наблюдается усиленное взаимодействие адсорбат-адсорбент. Адсорбция протекает во всём объёме микропор без образования адсорбционной плёнки на стенках пор (рис. 1.3).

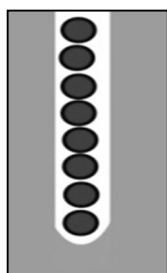


Рис. 1.3. Схематичное изображение микропоры

Для описания адсорбции на микропористых материалах используется теория объёмного заполнения микропор (теория Дубинина). В качестве основных характеристик выступают размер и объём микропор.

Помимо размеров, поры могут иметь и разную форму. Для моделирования свойств пористых материалов используют *модельные формы пор*, наиболее часто встречающиеся в пористых материалах. Поры могут быть коническими, цилиндрическими тупиковыми и сквозными, щелевидными и бутылкообразными.

Как правило, реальные твёрдые тела обладают широким распределением пор по размерам и содержат поры разной формы.

Из названных выше характеристик, для пористых материалов используются следующие:

- удельная поверхность – $S_{уд}$,
- пористость – Π ,
- удельный объём пор – $V_{уд}$,
- размер пор – r_p (радиус пор), d_p (ширина щелевидной поры),
- распределение пор по размерам

Между этими характеристиками существует взаимосвязь, которая определяется формой пор:

- для сферических (конических/бутылкообразных):

$$S_{уд} = \frac{3V_p}{r_p} \quad (1.5)$$

- для цилиндрических:

$$S_{уд} = \frac{2V_p}{r_p} \quad (1.6)$$

для щелевидных:

$$S_{уд} = \frac{2V_p}{d_p} \quad (1.7)$$

Все названные характеристики можно определить из экспериментально измеренных данных по адсорбции газов или паров на исследуемом материале.

2. ОСНОВЫ АНАЛИЗА И ОБРАБОТКИ АДсорбЦИОННЫХ ДАННЫХ

2.1. Адсорбция как явление

Адсорбция представляет собой явление перераспределения компонентов между объёмной фазой и поверхностным слоем. Адсорбция относится к самопроизвольным процессам, протекающим в гетерогенных системах на границе раздела фаз. Схематично процесс адсорбции представлен на рис. 2.1 (на примере мономолекулярной адсорбции).

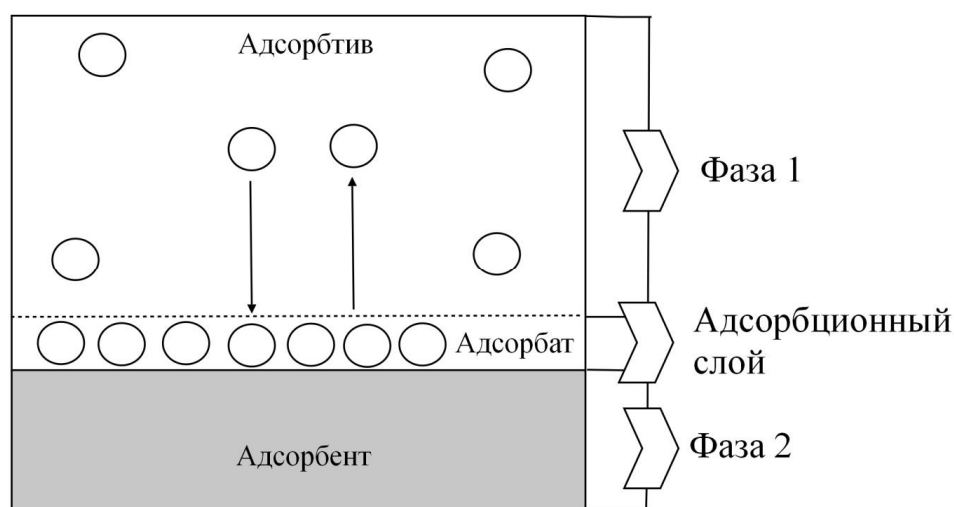


Рис. 2.1. Схематичное представление адсорбции из газовой фазы на твёрдом адсорбенте

Согласно рекомендациям IUPAC [4] в адсорбции принята следующая терминология. Фаза, на которой протекает адсорбция (фаза, формирующая поверхность), называется *адсорбентом*. Вещество, которое адсорбируется, называется *адсорбатом*. Пока данное вещество находится в объёмной (например, в газовой) фазе и еще не адсорбировалось на поверхности

твёрдого тела, оно носит название *адсорбтив* (однако, данной разницей достаточно часто пренебрегают и используют во всех случаях один термин – адсорбат). Слой адсорбата на поверхности называется адсорбционным слоем. Всё вместе называется адсорбционной системой.

Помимо адсорбции – перехода компонента из объёма фазы на межфазную поверхность – существует и обратный процесс – десорбция – переход компонента с поверхности в объём фазы. Если скорости этих процессов одинаковы, наступает адсорбционное равновесие.

Существует три типа взаимодействия, которые могут привести к адсорбции: физическое взаимодействие, химическое взаимодействие и ионный обмен. При физическом взаимодействии адсорбция протекает за счёт действия сил Ван-дер-Ваальса. Физическое взаимодействие относится к слабым взаимодействиям, при котором адсорбированные молекулы не изменяют свою химическую природу. Физическая адсорбция, как правило, является обратимой.

При химической адсорбции (хемосорбции) образуется новая химическая связь между адсорбатом и адсорбентом. Как, правило, химическая адсорбция относится к необратимым процессам.

Ионообменная адсорбция протекает за счёт обмена ионами между адсорбентом и раствором.

В данном пособии будут рассмотрены уравнения и теории, описывающие физическую адсорбцию газов и паров на твёрдых телах.

Величину адсорбции характеризуют количеством адсорбированного вещества (числом молей n), отнесённым к единице массы (m) или площади поверхности адсорбента (S):

$$A = \frac{n}{S}, \frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \quad (2.1)$$

$$A = \frac{n}{m}, \frac{\text{моль}}{\text{кг}} \quad (2.2)$$

Основным уравнением, описывающим равновесие в адсорбционной системе, является термическое уравнение адсорбции [5]:

$$A = f(p, T), \quad (2.3)$$

из которого следует, что при установившемся равновесии количество адсорбированного вещества является функцией двух переменных – равновесного давления (p) и температуры (T). Для удобства при изучении адсорбции одну из этих трёх величин (A , p , T) поддерживают постоянной и исследуют взаимосвязь двух других.

Если поддерживать постоянной величину давления, то получают *изобару* – зависимость величины адсорбции от температуры при постоянном давлении:

$$A = f(T)_p \quad (2.4)$$

При постоянстве величины адсорбции получают *изостеру* – зависимость давления от температуры:

$$p = f(T)_A \quad (2.5)$$

Но наиболее часто используемой адсорбционной зависимостью является *изотерма* адсорбции – зависимость величины адсорбции от давления адсорбата при постоянной температуре:

$$A = f(p)_T \quad (2.6)$$

Достаточно часто давление выражают в относительных единицах, как долю от давления насыщенного пара адсорбата p_s . Такая величина называется относительным давлением и обозначается $\frac{p}{p_s}$.

В зависимости от механизма адсорбции и характера взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента форма изотермы может существенно изменяться.

Поскольку при адсорбции происходит взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью адсорбента, то это позволяет использовать данный процесс для изучения, как адсорбционного взаимодействия, так и характеристик твёрдого тела, важнейшими из которых являются удельная поверхность, объём пор и распределение пор по размерам.

2.2. Связь формы изотермы с механизмом адсорбции

Для качественного анализа изотерм используется классификация изотерм по Брунауэру (или классификация по Брунауэру – Демингу–Демингу–Теллеру, см. рис. 2.2) [5], в основе которой лежит взаимосвязь формы изотермы с механизмом адсорбции. Следовательно, сопоставление экспериментально полученных данных с формой изотермы данной классификации позволяет сделать предположение о механизме адсорбции и размере пор в исследуемом материале.

Согласно данной классификации существует несколько типов изотерм адсорбции:

I тип – изотерма «ленгмюровского типа», для неё характерно прекращение роста величины адсорбции при малых и средних значениях относительного давления. Такой тип изотерм встречается в двух случаях:

- при протекании мономолекулярной адсорбции на макропористых адсорбентах, когда наблюдается сильное взаимодействие адсорбат-адсорбент;

- при адсорбции на микропористых адсорбентах.

В отличие от первого случая, при наличии микропор на изотерме будет наблюдаться крутой подъём в области малых значений относительного давления ($\frac{p}{p_s} < 0,1$), что обусловлено высоким адсорбционным потенциалом. Кроме того, удельная поверхность микропористых образцов значительно превышает удельную поверхность макропористых или непористых тел.

II тип – «S-образная изотерма». Такая форма изотермы свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции. Как правило, такая форма изотермы характерна для дисперсных макропористых и непористых материалов.

III тип – «вогнутая изотерма». Характерна для адсорбции веществ со слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент на непористых материалах. На начальном участке изотермы из-за слабого взаимодействия адсорбат-адсорбент наблюдается незначительная адсорбция. По мере заполнения поверхности адсорбированными молекулами адсорбция возрастает, так как молекулы адсорбата взаимодействуют друг с другом значительно сильнее, чем с поверхностью адсорбента.

IV тип имеет начальный участок, схожий со II типом, что свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции и участок, свидетельствующий о наличии капиллярной конденсации в мезопорах.

V тип также имеет два характерных участка – сначала изотерма является вогнутой (тип III), затем появляется участок, характерный для протекания капиллярной конденсации на мезопористых материалах.

VI тип – «ступенчатая изотерма» характерна для протекания полимолекулярной адсорбции адсорбата со слабым межмолекулярным взаимодействием на однородной поверхности непористых материалов.. Данный тип изотермы встречается крайне редко и характерен для адсорбции инертных газов при 77 К на однородной поверхности графитизированных саж или монокристаллов.

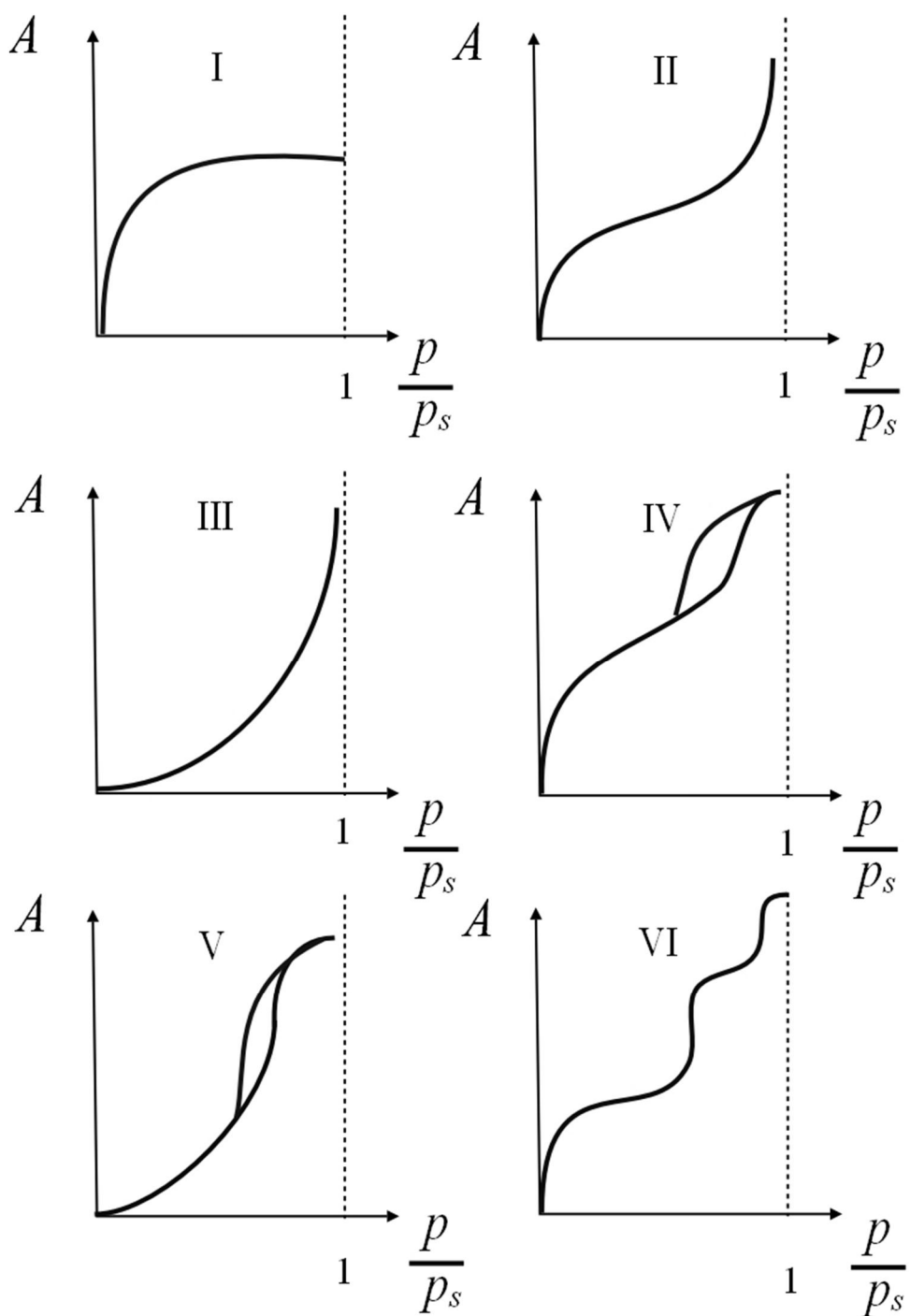


Рис. 2.2. Типы изотерм адсорбции по классификации Брунауэра [5]

Для характеристики пористой структуры исследуемого материала необходимо экспериментально получить изотерму адсорбции, идентифицировать её, выбрать соответствующие теории и уравнения для расчётов основных характеристик адсорбента.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЕЛИЧИН АДсорбЦИИ

Экспериментальные методы измерения величин адсорбции подразделяются на статические и динамические [3,5].

При использовании статических методов адсорбент помещается в замкнутую систему и измеряется либо убыль адсорбата из газовой фазы, либо его прирост на адсорбенте.

В динамических методах адсорбент находится в колонке, включённой в проточную систему. Через колонку проходит газ-носитель, содержащий адсорбат. Измеряют изменение концентрации адсорбата в газе-носителе до и после колонки.

3.1 Статические методы измерения адсорбции

Измерение величин адсорбции статическим методом осуществляется в вакуумных установках. В зависимости от фиксируемого параметра различают объёмный (волюмометрический) метод и весовой (гравиметрический).

3.1.1. Объёмный (волюмометрический) метод

Как уже отмечалось выше, объёмный метод заключается в измерении убыли адсорбата из газовой фазы. Принципиальная схема волюмометрической установки представлена на рис. 3.1. Измерительная система в простейшем случае состоит из ампулы (А) объёмом V_1 , калиброванного объёма - ампула (С) и объём соединительных трубок объёмом V_2 , кранами (В, D), прибора для измерения давления (F), системы для измерения и дозирования объёма газа, а также сосуда Дьюара (Е).

Адсорбент с известной массой помещается в ампулу А, которая отделена от измерительной системы краном В. Перед началом измерений проводится калибровка объёмов V_1 и V_2 по гелию, далее после дегазации гелия, осуществляется подача определенной порции адсорбата (n_0 , при соответствующем давлении p_0) в дозирочный объём V_2 , при этом кран В закрыт. При открытии крана В, адсорбат перераспределяется между объёмами V_1 и V_2 , часть его адсорбируется на исследуемом образце. Через некоторое время устанавливается адсорбционное равновесие и измеряется равновесное давление p_1 . Затем проводят аналогичные измерения, дозируя следующие порции адсорбата.

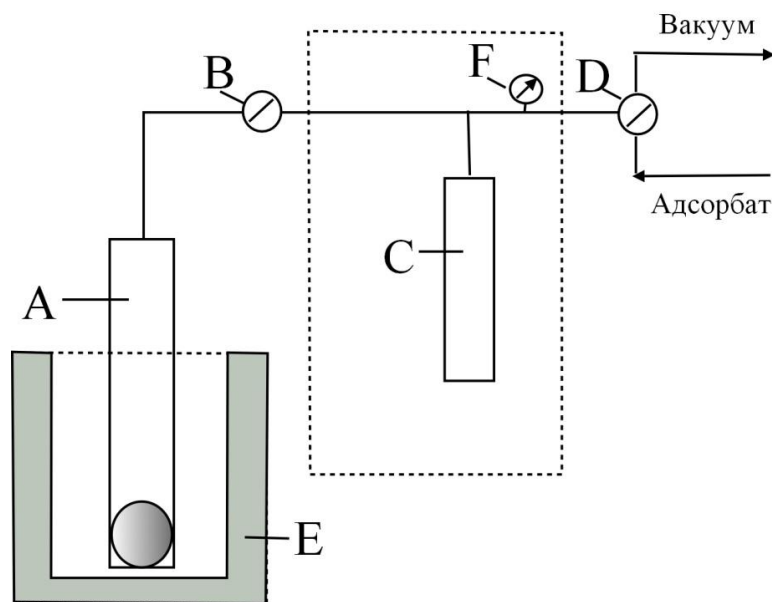


Рис. 3.1. Принципиальная схема волюмометрической установки:
 А, С – ампулы, В, D – краны, F – прибор для измерения давления, E – сосуд Дьюара

Количество адсорбированного вещества рассчитывают по уравнениям состояния из соответствующих объёмов ёмкостей, содержащих газ, и его давления. Так, например, после установления адсорбционного равновесия количество адсорбата в газовой фазе n_r находится следующим образом:

$$n_r = \frac{p_1(V_1 + V_2)}{RT} = \frac{p_1 V_1}{RT} + \frac{p_1 V_2}{RT}, \quad (3.1)$$

где p_1 – давление после установления адсорбционного равновесия, V_1 – объём ампулы, V_2 – калиброванный объём, T – температура.

Величина адсорбции будет рассчитываться согласно соотношению:

$$A = n_0 - n_r = \frac{p_0 V_1}{RT} - \frac{p_1 V_1}{RT} - \frac{p_1 V_2}{RT} \quad (3.2)$$

Следует отметить, что в большинстве случаев адсорбция проводится при низких температурах и ампула находится в сосуде Дьюара с температурой $T_{\text{адс}}$, которая отличается от температуры измерительной части установки. В таких случаях в расчётах используется приведение к нормальным условиям с введением при необходимости поправок на неидеальность газа.

Величина V_1 , используемая в расчётах по уравнениям (3.1), (3.2) должна содержать поправку на свободный объём. Значение свободного

объёма определяют калибровкой измерительной ампулы с адсорбентом инертным газом. Как правило, для этих целей используется гелий. В измерительную систему подаётся гелий при комнатной температуре и измеряется равновесное давление. Аналогичное измерение проводят при температуре проведения адсорбции. По разнице давлений гелия при различных температурах рассчитывается величина свободного объёма.

Точность измерений величин адсорбции объёмным методом определяется точностью измерения объёма, давления, точностью термостатирования, а также точностью определения свободного объёма.

В настоящее время ряд зарубежных фирм осуществляет выпуск высокоточных автоматических установок с компьютерным управлением и обработкой данных, основанных на объёмном методе измерения адсорбции. Это приборы фирм Micromeritics (США), Quantochrome (США), Beckman Coulter, Carlo Erba (Италия), Porotec (Германия), Coultronics (Франция), Hiden Analytica (Великобритания), Bel Japan (Япония), Ohkura (Япония) и др.

3.1.2. Весовой метод

Весовой метод основан на определении изменения массы адсорбента в процессе адсорбции. Принципиальная схема установки представлена на рис. 3.2. Измерительная система включает в себя ампулу с исследуемым образцом (А), весы, кран (D), сосуд Дьюара (Е) и систему дозирования газа.

В ранних установках для измерения массы образца использовались весы Мак-Бена, основным элементом которых являлась кварцевая спираль (В) – пружина с прикреплённой чашечкой с адсорбентом, которая растягивалась пропорционально изменению его массы. Растяжение спирали фиксировалось катетометром.

В настоящее время вместо весов Мак-Бена используются высокочувствительные микровесы, позволяющие проводить автоматизированные измерения.

Процесс измерения адсорбции заключался в периодическом изменении давления адсорбата. С помощью крана D в ампулу осуществляется подача порции адсорбата. После установления равновесия, фиксируется масса образца. Для получения изотермы адсорбции в ампулу подаются последующие порции адсорбата и измерения повторяются.

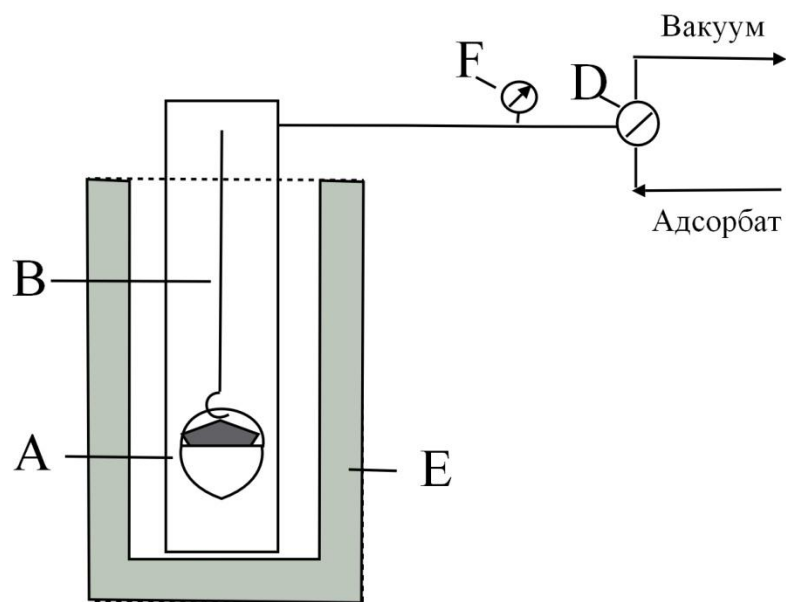


Рис. 3.2. Принципиальная схема весовой установки:
 А – ампула, В – пружина, D – кран, Е – сосуд Дьюара,
 F – прибор для измерения давления

Автоматизированные установки, основанные на весовом методе, также серийно выпускаются рядом зарубежных фирм: Hiden Analytical (Великобритания), Rubotherm (Германия), Sartorius (Германия) и др.

В весовом методе точность измерений величины адсорбции определяется точностью измерения массы и давления. Современные микровесы имеют достаточно высокую чувствительность (порядка 10^{-7} г), однако измерения ограничены со стороны максимально допустимой величины навески (доли грамма).

3.2. Динамические методы

Среди динамических методов наибольшее распространение получили газохроматографические методы: фронтальный, импульсный и метод термической десорбции. Для исследования адсорбции адсорбент помещается в колонку. Основным элементом измерительной системы является детектор, регистрирующий концентрацию адсорбата в газе-носителе до и после адсорбции. В зависимости от типа детектора фиксируются различные свойства газовой смеси: теплопроводность, ионизация газа и т.д. В отличие от статических, динамические методы не требуют применения специальной вакуумной аппаратуры.

3.2.1. Метод тепловой десорбции

Принципиальная схема установки включает в себя узел подготовки газовой смеси, колонку с адсорбентом, анализатор концентрации адсорбата в газовой смеси (детектор) и измеритель расхода газа.

Газовую смесь (газ-носитель и адсорбат) пропускают через колонку с адсорбентом при постоянной скорости. В качестве газа-носителя, как правило, используется гелий, в качестве адсорбата – азот или аргон.

При пропускании газовой смеси при комнатной температуре адсорбция практически не происходит и состав газовой смеси до и после колонки одинаков. При охлаждении колонки до температуры кипения жидкого азота происходит изменение состава газовой смеси за счёт адсорбции на адсорбенте, что фиксируется прибором. После установления равновесия адсорбция прекращается и состав смеси на входе и выходе вновь станет одинаковым.

Затем, повышая температуру, десорбируют поглощённый адсорбат в поток газовой смеси. После удаления с поверхности всего адсорбата состав смеси восстанавливается.

Изменения концентрации смеси при адсорбции и десорбции регистрируются детектором по теплопроводности. Выходные данные регистрируются в виде хроматографического пика на ленте автоматического потенциометра или на экране персонального компьютера.

Величину адсорбции или десорбции находят по площади соответствующего пика, используя калибровочные данные.

Для калибровки в поток газа-носителя вводят известную порцию адсорбата и сопоставляют её с площадью зарегистрированного пика.

Несмотря на то что описанным методом получают только одну точку на изотерме при использовании газовой смеси данного состава, из-за простоты аппаратного оформления и высокой производительности этот метод широко используется для экспрессных измерений удельной поверхности.

На основе метода тепловой десорбции серийно производятся установки, как в России (Цвет-211, ГХ-1, Сорбтомер), так и за рубежом (FlowSorb Micromeritics, Quantosorb Quantochrome).

3.2.2. Импульсный метод

В поток газа-носителя вводится определённое количество (так называемый импульс) адсорбата. При прохождении газовой смеси через колонку с адсорбентом происходит вначале полное поглощение адсорбата. Затем (если адсорбция обратима) непрерывно поступающий газ-носитель

вымывает адсорбированное вещество. Изменение концентрации регистрируется на выходе детектором и отражается на хроматограмме в виде пика, площадь которого пропорциональна введённому количеству адсорбата.

Форма пика определённым образом связана с изотермой адсорбции, математическая его обработка позволяет по одному пику рассчитать всю изотерму адсорбции.

4. УРАВНЕНИЯ И МОДЕЛИ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ НА ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

4.1. Адсорбция на высокодисперсных непористых и макропористых материалах

4.1.1. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

В теории, разработанной Ирвингом Ленгмюром, предполагается, что молекула адсорбата может адсорбироваться на определённых свободных центрах адсорбции, имеющихся на поверхности твёрдого тела. При этом должны выполняться следующие допущения:

- на одном центре может адсорбироваться только одна молекула, т.е. адсорбция является мономолекулярной;
- адсорбирующиеся молекулы не перемещаются по поверхности, адсорбция является локализованной;
- энергия взаимодействия молекулы адсорбата с адсорбционным центром одинакова, т.е. поверхность адсорбента – эквипотенциальна;
- отсутствует боковое (латеральное) взаимодействие между адсорбированными молекулами.

Существуют различные подходы к выводу уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра (кинетический, термодинамический, статистический). Сам Ленгмюр использовал при выводе кинетический подход, рассматривая зависимость скоростей адсорбции и десорбции от степени заполнения поверхности, предположив равенство скоростей при наступлении адсорбционного равновесия [3].

В простейшем случае (данный вариант вывода был предложен Киселевым) уравнение можно получить, рассматривая адсорбцию как квазихимическую реакцию между молекулами адсорбата и адсорбционными центрами поверхности:



где $\bar{A}$ – адсорбционный центр; В – молекула адсорбата; $\overline{AB}$ – адсорбционный комплекс, образующийся на поверхности адсорбента, K – константа адсорбционного равновесия.

Схематично данный процесс представлен на рис. 4.1. Молекулы адсорбата из газовой фазы приближаются к поверхности адсорбента и адсорбируются на ней. На каждом адсорбционном центре, согласно положениям теории, адсорбируется только одна молекула адсорбата.

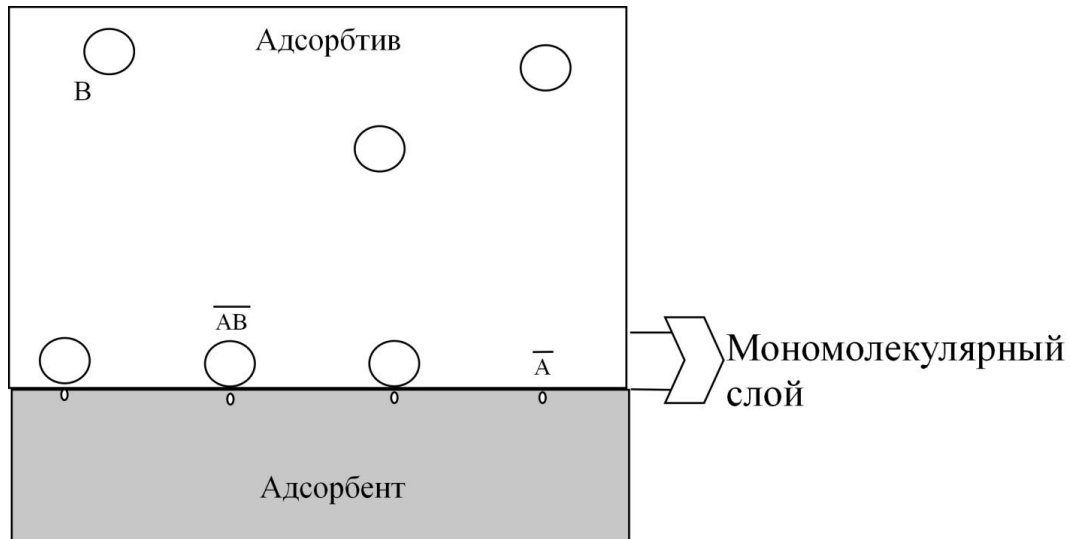


Рис. 4.1. Схематичное представление образования мономолекулярного адсорбционного слоя согласно теории Ленгмюра

Константу адсорбционного равновесия в данном случае можно записать, следуя закону действия масс, следующим образом (пренебрегая коэффициентами активности):

$$K = \frac{[\overline{AB}]}{[\bar{A}][B]} \quad (4.2)$$

Поскольку поверхностная концентрация адсорбционных комплексов ($[\overline{AB}]$) представляет собой величину адсорбции A , а концентрация свободных адсорбционных центров ($[\bar{A}]$) определяется разностью между их общим количеством (A_∞) и текущей величиной адсорбции, то предыдущее уравнение можно записать в следующем виде:

$$K = \frac{A}{(A_\infty - A)p}, \quad (4.3)$$

где p – равновесное давление адсорбата.

Выразив из этого соотношения величину адсорбции, получаем уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (4.4)$$

Константа уравнения K характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем сильнее это взаимодействие, тем выше значение константы K .

Вторая константа этого уравнения A_{∞} представляет собой ёмкость мономолекулярного слоя - общее количество адсорбционных центров, отнесённое к единице поверхности или массы адсорбента.

Типичная изотерма мономолекулярной адсорбции приведена на рис. 4.2. Из рис. 4.2 видно, что на изотерме адсорбции Ленгмюра можно выделить три характерных участка.

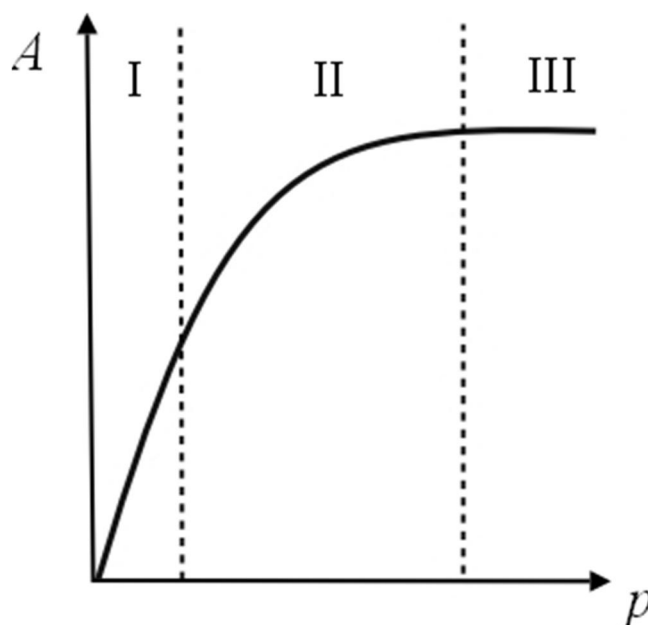


Рис. 4.2. Изотерма адсорбции Ленгмюра

В области низких давлений, произведение $Kp \ll 1$. В таком случае величиной Kp можно пренебречь по сравнению с 1 в знаменателе уравнения Ленгмюра (4.4), что позволяет записать уравнение в виде:

$$A = A_{\infty} Kp = K_{\Gamma} p, \quad (4.5)$$

где K_{Γ} — константа Генри, которая определяется энергией взаимодействия адсорбат-адсорбент и ёмкостью монослоя.

Таким образом, в области низких давлений уравнение Ленгмюра трансформируется в уравнение Генри, в соответствии с которым величина

адсорбции линейно зависит от давления адсорбата (участок I).

Затем, по мере заполнения адсорбционных центров, рост величины адсорбции замедляется (участок II).

При более высоких давлениях (участок III), $Kp \gg 1$ и в знаменателе уравнения Ленгмюра (4.4) можно пренебречь единицей, тогда

$$A \approx A_{\infty}, \quad (4.6)$$

что указывает на полное заполнение мономолекулярного слоя.

Рассматриваемая форма изотермы достаточно часто наблюдается при протекании хемосорбции. При физической адсорбции такая изотерма наблюдается лишь при невысоких давлениях или при адсорбции в микропорах. Поэтому уравнение Ленгмюра широко применяется и для описания хемосорбции на однородной поверхности, а также для формального описания адсорбции на микропористых материалах.

Применимость уравнения Ленгмюра для описания изотермы адсорбции можно проверить, представив экспериментальные данные в координатах линейной формы этого уравнения (более подробно об этом см. в разделе 5.1).

4.1.2. Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Теория БЭТ, разработанная Брунауэром, Эмметом и Теллером, предназначена для описания полимолекулярной адсорбции паров на твёрдых телах. Теория БЭТ базируется на тех же исходных положениях, что и теория Ленгмюра и фактически является дальнейшим её развитием.

Основным отличием данной теории является то, что она допускает возможность формирования на поверхности адсорбента второго и последующих слоёв адсорбата. Образование первого слоя, как и в теории Ленгмюра, рассматривается как результат взаимодействия молекулы адсорбата со свободным адсорбционным центром на поверхности. Но при этом принимается, что каждая адсорбированная молекула является центром для дальнейшей адсорбции. В соответствии с теорией БЭТ адсорбцию можно рассматривать как серию квазихимических реакций образования комплексов из одной, двух и т.д. молекул адсорбата (рис. 4.3).

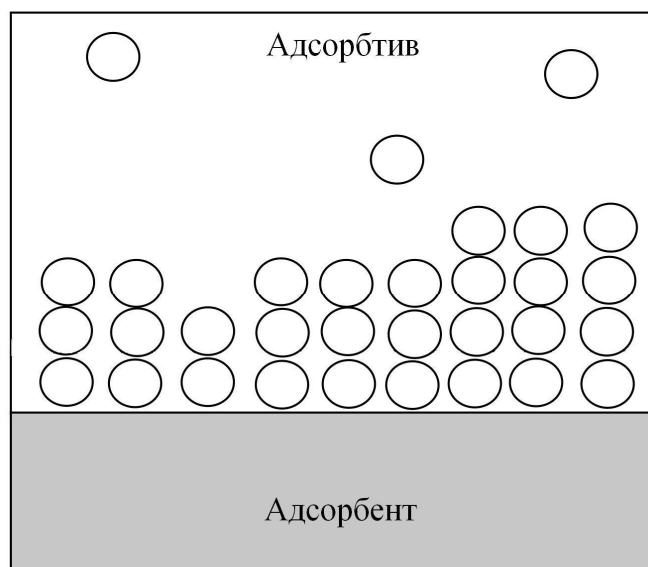
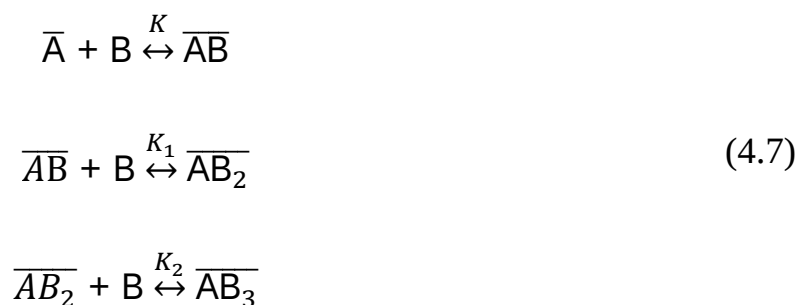


Рис. 4.3. Схематичное представление образования полимолекулярного адсорбционного слоя согласно теории БЭТ

Для вывода уравнения изотермы адсорбции БЭТ воспользуемся тем же подходом, что был использован при выводе уравнения Ленгмюра. Образование полимолекулярного слоя представим как результат протекания последовательных квазихимических реакций, характеризующихся соответствующими константам равновесия:



Константы равновесия этих реакций соответственно равны:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\overline{AB}]}{A_0 \cdot p} \\ K_1 &= \frac{[\overline{AB_2}]}{[\overline{AB}] \cdot p} \\ K_2 &= \frac{[\overline{AB_3}]}{[\overline{AB_2}] \cdot p}, \end{aligned} \tag{4.8}$$

где A_0 – поверхностная концентрация свободных адсорбционных центров;
 p – равновесное давление.

Из представленных уравнений выразим концентрации соответствующих адсорбционных комплексов на поверхности адсорбента:

$$[AB] = K \cdot A_0 \cdot p$$

$$[AB_2] = K_1 \cdot [AB] \cdot p = K_1 \cdot K \cdot A_0 \cdot p^2 \quad (4.9)$$

$$[AB_3] = K_2 \cdot [AB_2] \cdot p = K_1 \cdot K_2 \cdot K \cdot A_0 \cdot p^3$$

Далее в соответствии с теорией БЭТ принимается, что взаимодействие между всеми слоями адсорбата, начиная со второго слоя, одинаковое и такое же, как в чистом жидком адсорбате. Это означает, что все константы равновесия, начиная с константы K_1 , равны между собой и одновременно равны константе конденсации K_L , которая характеризует равновесие между жидкостью и насыщенным паром чистого адсорбата (пар « жидкость»):

$$K_1 = K_2 = \dots = K_L = \frac{1}{p_s}, \quad (4.10)$$

где K_L – константа конденсации.

Для сокращения записи и упрощения вывода уравнения изотермы адсорбции БЭТ вводим новую константу C , которая равна отношению константы адсорбционного равновесия для первого слоя K к константе конденсации K_L :

$$C = \frac{K}{K_L} = K p_s, \quad (4.11)$$

и в дальнейшем вместо константы K будем использовать $\frac{C}{p_s}$.

Проводим расчёт общего количества адсорбционных центров:

$$\begin{aligned} A_\infty &= A_0 + [AB] + [AB_2] + [AB_3] + \dots = \\ &= A_0 + A_0 \cdot C \cdot x + A_0 \cdot C \cdot x^2 + A_0 \cdot C \cdot x^3 + \dots = \\ &= A_0 [1 + C \cdot x (1 + x + x^2 + x^3 + \dots)] \end{aligned} \quad (4.12)$$

Выражение в круглых скобках $(1 + x + x^2 + x^3 + \dots)$ является геометрической прогрессией, сумма которой равна $\frac{1}{1-x}$ при $x < 1$ и

бесконечном числе слагаемых (бесконечном числе слоёв адсорбата). Поэтому

$$A_{\infty} = A_0 \left(1 + \frac{C \cdot x}{1 - x} \right) = \frac{A_0(1 + C \cdot x - x)}{(1 - x)}, \quad (4.13)$$

где $x = \frac{p}{p_s}$.

Действуя аналогично, рассчитываем суммарную адсорбцию:

$$\begin{aligned} A &= [AB] + 2 \cdot [AB_2] + 3 \cdot [AB_3] + \dots = \\ &= A_0 \cdot C \cdot x + 2 \cdot A_0 \cdot C \cdot x^2 + 3 \cdot A_0 \cdot C \cdot x^3 + \dots = \\ &= A_0 \cdot C \cdot x(1 + 2x + 3x^2 + \dots) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Выражение в круглых скобках $(1 + 2x + 3x^2 + \dots)$ является производной по x от предыдущей геометрической прогрессии. Сумма членов этой прогрессии равна производной по x от суммы предыдущей прогрессии, т.е. $(1 + 2x + 3x^2 + \dots) = \frac{1}{(1-x)^2}$. Поэтому

$$A = \frac{A_0 \cdot C \cdot x}{(1-x)^2} \quad (4.15)$$

После подстановки A_0 из уравнения (4.13) в уравнение (4.15) окончательно получаем:

$$A = \frac{A_{\infty} C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right]}, \quad (4.16)$$

где A_{∞} – ёмкость монослоя, C – константа уравнения БЭТ, p – равновесное давление паров адсорбата над поверхностью адсорбента, p_s – давление насыщенных паров над поверхностью чистого жидкого адсорбата.

Уравнение (4.16) является уравнением полимолекулярной адсорбции БЭТ. Графический вид изотермы полимолекулярной адсорбции в значительной степени зависит от величины константы C , которая определяется соотношением энергии межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат, которые характеризуются значениями констант K и K_L .

Если в системе превалирует взаимодействие адсорбат-адсорбент, то сначала на поверхности адсорбента формируется практически заполненный монослой, а затем идет формирование последующих слоёв, что приводит к появлению S-образной изотермы адсорбции, (рис. 4.4, кривая 1). Такая форма изотермы наблюдается при $C > 20$.

При значениях $C \notin 1$ ещё до завершения образования монослоя начинается формирование полимолекулярного слоя на адсорбированных молекулах, при этом наблюдается вогнутая изотерма (рис. 4.4, кривая 3). В тех случаях, когда значение константы C лежит в интервале от 1 до 20, изотерма адсорбции занимает промежуточное положение (рис. 4.4, кривая 2).

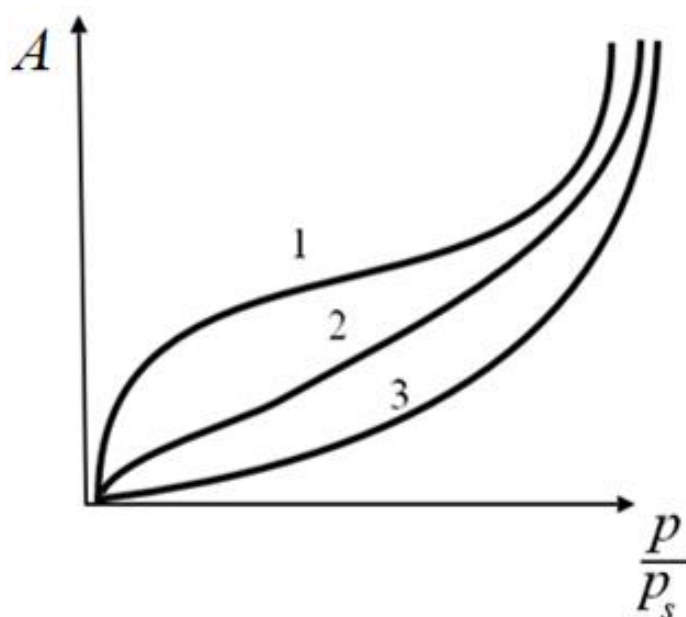


Рис. 4.4. Изотермы полимолекулярной адсорбции при различных величинах константы C

В области невысоких давлений (при $\frac{p}{p_s} \ll 0,1$), уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра:

$$A = \frac{A_{\infty} C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right]} = \frac{A_{\infty} C \frac{p}{p_s}}{1 + C \frac{p}{p_s}} = \frac{A_{\infty} K p_s \frac{p}{p_s}}{1 + K p_s \frac{p}{p_s}} = A_{\infty} \frac{K p}{1 + K p} \quad (4.17)$$

при дальнейшем уменьшении давления (при $K p \ll 1$) трансформируется в закон Генри:

$$A = A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp} = A_{\infty} Kp = K_{\Gamma} p \quad (4.18)$$

Применимость уравнения БЭТ для описания изотермы полимолекулярной адсорбции можно проверить, представив экспериментальные данные в координатах линейной формы этого уравнения (более подробно см. в разделе 5.1).

4.1.3. Уравнение Гаркинса–Юра

Для описания полимолекулярной адсорбции возможно использование и других уравнений, в частности уравнения Гаркинса–Юра, имеющего термодинамическую природу. Это уравнение получено на основе объединения уравнения состояния конденсированной плёнки адсорбата на поверхности адсорбента (состояние которой аналогично состоянию адсорбционных плёнок поверхностно-активных веществ на поверхности жидкости) и адсорбционного уравнения Гиббса.

Уравнение изотермы адсорбции Гаркинса–Юра имеет вид:

$$\ln \frac{p}{p_s} = B - \frac{C}{A^2}, \quad (4.19)$$

где B и C – константы уравнения. Для их нахождения экспериментальные данные представляются в координатах $\ln \frac{p}{p_s} = f(\frac{1}{A^2})$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует константе B . По тангенсу угла наклона прямой определяют константу C . Значение этой константы зависит от величины удельной поверхности:

$$C = \frac{\alpha S_{\text{уд}}^2}{2RT}, \quad (4.20)$$

где α – константа уравнения, характеризующая латеральное взаимодействие.

Область применимости данного уравнения лежит в интервале значений $\frac{p}{p_s}$ от 0,08 до 0,8. Однако в зависимости от рассматриваемой адсорбционной пары адсорбат-адсорбент границы данного интервала могут изменяться.

4.1.4. Уравнение Френкеля–Хелси–Хилла

Для описания изотермы полимолекулярной адсорбции также возможно использование уравнения Френкеля–Хелси–Хилла [4].

Уравнение изотермы было получено независимо тремя разными авторами на основании различных предпосылок. Френкель и Хилл вывели данное уравнение путём интегрирования уравнения Леннарда-Джонса для дисперсионного потенциала (пренебрегая электростатическим отталкиванием), действие которого во втором и последующих слоях становится малым.

В таком случае изотерма адсорбции описывается уравнением:

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{B_\phi}{A^3}, \quad (4.21)$$

где B_ϕ константа уравнения.

$$B_\phi = \frac{\varepsilon_0}{RT} A_\infty^3, \quad (4.22)$$

где ε_0 – дисперсионный потенциал при заполненном монослое, A_∞ – ёмкость монослоя.

Хелси получил подобное уравнение эмпирически, анализируя изотермы адсорбции азота на непористых материалах. Показатель степени n оказался равным 2,75.

В настоящее время наиболее часто используется уравнение в общем виде, где показатель степени равен n :

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{B_\phi}{A^n}, \quad (4.23)$$

Для подтверждения применимости уравнения Френкеля–Хелси–Хилла экспериментальные данные представляют в координатах $\ln \ln \frac{p_s}{p} = f(\ln A)$. По значению тангенса угла наклона определяют величину n , которая в большинстве случаев лежит в интервале от 2 до 3 (допустимо дробное значение). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, представляет собой константу B_ϕ . Область применимости уравнения Френкеля–Хелси–Хилла лежит в интервале $0,3 < \frac{p}{p_s} < 0,7$.

Таким образом, для описания полимолекулярной адсорбции можно использовать несколько уравнений, но при их выборе необходимо учитывать области их применимости для конкретной адсорбционной

системы.

4.1.5. Уравнения, описывающие адсорбцию на неоднородной поверхности

Все вышеупомянутые теории применяются в случаях адсорбции на однородной поверхности, когда энергия взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом одинакова на всех участках поверхности. Однако такая ситуация наблюдается далеко не всегда, так как многие материалы обладают различной степенью и характером неоднородности поверхности.

Для описания адсорбции на неоднородной поверхности используется следующий подход. Поверхность адсорбента разбивается на большое количество участков, которые можно рассматривать как однородные. В таком случае реальная изотерма адсорбции рассматривается как сумма вкладов адсорбции, протекающей на этих участках:

$$\theta_p = \sum \theta_{p,q} F_q, \quad (4.24)$$

где θ_p – суммарная изотерма на неоднородной поверхности, $\theta_{p,q}$ – локальная изотерма на участке поверхности, F_q – функция, характеризующая распределение теплоты адсорбции (или другого параметра). Степень заполнения микропор θ , представляет собой величину, равную отношению текущей величины адсорбции A к величине ёмкости монослоя A_∞ .

При непрерывном распределении таких участков сумма заменяется интегралом:

$$\theta_p = \int \theta_{p,q} f_q dq, \quad (4.25)$$

где f_q – плотность распределения участков пор с различным значением теплоты адсорбции q .

Для решения данного уравнения необходимо задаться уравнением локальной изотермы и функцией распределения теплоты адсорбции. В качестве уравнений локальных изотерм чаще всего используют уравнения Ленгмюра, Дубинина или Хилла-де-Бура.

Предположение о том, что локальная изотерма описывается уравнением Ленгмюра и присутствует экспоненциальное распределение теплот адсорбции, приводит к уравнению Фрейндлиха (в отечественной литературе Зельдовича–Фрейндлиха) [1]. Оно имеет следующий вид:

$$A = Kp^n \quad (4.26)$$

или

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln p, \quad (4.27)$$

где K – константа адсорбционного взаимодействия, n – постоянная, характеризующая распределение центров адсорбции по энергиям.

Уравнение Тёмкина применяется при линейном распределении адсорбционных центров по энергиям, при этом локальная изотерма так же как и в предыдущем случае описывается уравнением Ленгмюра. Наиболее часто уравнение Тёмкина записывается в полулогарифмической форме:

$$A = B \ln p + C, \quad (4.28)$$

где B и C – константы уравнения Тёмкина.

Обработка экспериментально измеренной изотермы адсорбции в координатах данного уравнения позволяет определить его константы, а затем получить уравнение изотермы адсорбции, описывающее адсорбцию на неоднородной поверхности.

В настоящее время при помощи современных быстродействующих ПК появилась возможность прямого расчёта функции локальной изотермы на основании данных о молекулярных свойствах адсорбата и адсорбента. В основе таких расчётов лежат потенциалы, описывающие взаимодействие молекул адсорбата с адсорбентом и друг с другом, а также воздействие адсорбата на состояние адсорбента. Такие расчеты базируются на статической термодинамике и механике и позволяют связать величину адсорбцию с пористой структурой адсорбента, температурой и энергетическими параметрами взаимодействия [7].

4.2. Адсорбция на мезопористых материалах. Теория капиллярной конденсации

Как уже отмечалось, диаметр мезопор составляет от 2 до 50 нм. Отличительной особенностью адсорбции в мезопорах является протекание капиллярной конденсации. Данное явление заключается в том, что конденсация (объёмное заполнение пор) наблюдается при значительно меньших давлениях, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости.

Обязательным условием протекания капиллярной конденсации

является наличие на стенках пор плёнки жидкого адсорбата с отрицательной кривизной, т.е. жидкий адсорбат должен смачивать стенки пор. Начальным этапом заполнения мезопор является образование слоя за счёт полимолекулярной адсорбции. Из-за геометрии пор или смыкании полимолекулярных плёнок, растущих на поверхности стенок пор, возникает искривлённая поверхность.

Равновесное давление пара над искривлённой поверхностью с отрицательной кривизной описывается уравнением Кельвина:

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \frac{2\sigma V_m}{RT r_m}, \quad (4.29)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкого адсорбата; V_m – молярный объём жидкого адсорбата; r_m – равновесный (кельвиновский) радиус кривизны.

Равновесный радиус кривизны связан с размером пор следующим соотношением:

$$r_m = \frac{r_k}{\cos\theta}, \quad (4.30)$$

где r_k – радиус коры, θ – краевой угол.

При применении уравнения Кельвина для расчётов размеров мезопор принимают допущение, что жидкий адсорбат полностью смачивает поверхность пор, т.е. $\theta = 0$ и $\cos\theta = 1$. Поэтому равновесный радиус кривизны принимается равным радиусу коры ($r_m = r_k$).

Кора представляет собой пространство поры, ограниченное поверхностью адсорбционной плёнки (рис. 4.5). Её величина может быть рассчитана как разность между радиусом поры r_p и толщиной адсорбционной плёнки t :

$$r_k = r_p - t \quad (4.31)$$

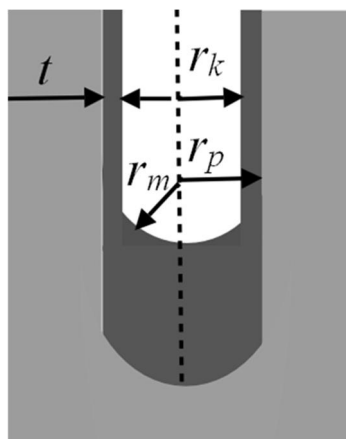


Рис. 4.5. Схематичное изображение мезопоры и параметров, характеризующих её размеры: r_p – радиус поры, r_k – радиус коры, r_m – равновесный радиус кривизны мениска жидкости, t – толщина адсорбционной плёнки

С учётом приведённых обозначений и допущений уравнение Кельвина может быть записано в виде:

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \frac{2\sigma V_m}{RT(r_p - t)}, \quad (4.32)$$

Капиллярная конденсация может протекать обратимо или необратимо. Различие заключается в том, что необратимая капиллярная конденсация сопровождается гистерезисом. При обратимой капиллярной конденсации ветви адсорбции и десорбции совпадают.

На рис. 4.6 представлены модельные формы пор (коническая, цилиндрическая тупиковая, цилиндрическая сквозная, щелевая и бутылкообразная) и изотермы капиллярной конденсации в них.

Существует различные теории, объясняющие возникновение гистерезиса. Одной из первых теорий была теория Зигмонди, основанная на изменении краевого угла смачивания. Позже Фостер предложил объяснить появление гистерезиса эффектом запаздывания образования мениска при адсорбции.

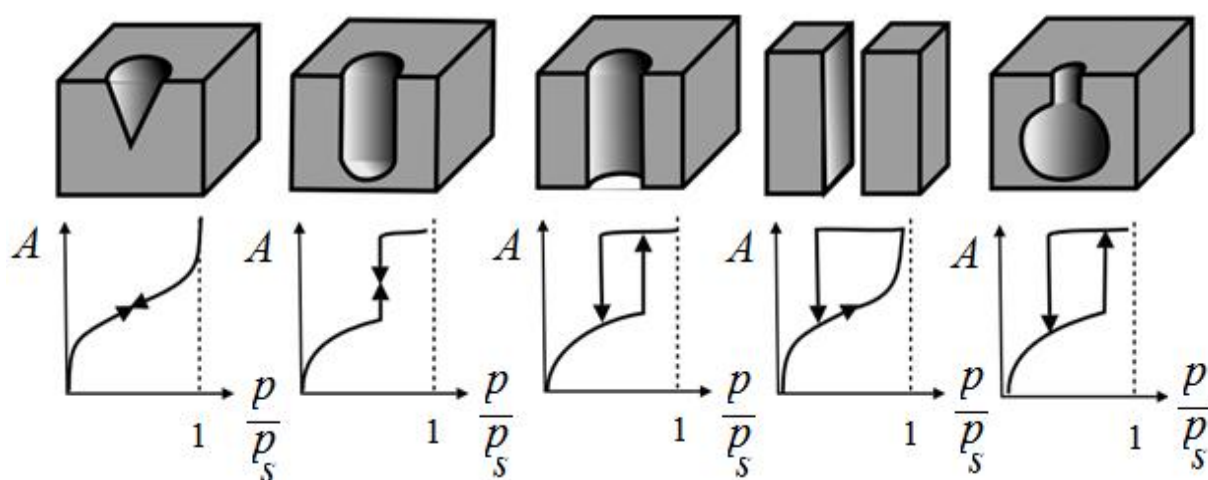


Рис. 4.6. Модельные формы пор и изотермы адсорбции в них [3]

Наибольшее распространение получили теории, связанные с возникновением различных форм мениска в моделях пор постоянного сечения (Коган, Келинг и др.) и модели бутылкообразных пор (Кремер, Тейлор). Несмотря на то, что они рассматривают протекание капиллярной конденсации в индивидуальных порах, исключая их взаимосвязь, эти модельные представления остаются основой анализа и расчёта распределения пор по размерам.

Рассмотрим протекание капиллярной конденсации в порах различной формы. При низких давлениях на стенках конической поры образуется полимолекулярная плёнка толщиной t . На дне поры образуется мениск жидкости сферической формы с минимальным радиусом кривизны r_{min} . Данная величина может быть рассчитана как радиус сферы R , вписанной в конус, с учетом толщины адсорбционной плёнки:

$$r_{min} = R - t \quad (4.33)$$

Поскольку равновесное давление определяется кельвиновским радиусом кривизны r_k , то в данных условиях $r_{min} < r_k$, что приведет к конденсации и заполнению некоторого объема поры до образования мениска равновесной кривизны r_k . Увеличение относительного давления $\frac{p}{p_s}$ сопровождается дальнейшей конденсацией адсорбата в количествах, обеспечивающих равновесное значение радиуса кривизны r_k .

При снижении относительного давления будет происходить обратный процесс – десорбция (испарение) части адсорбата. При этом образуется мениск с меньшим равновесным радиусом кривизны.

Поскольку форма мениска не изменяется на изотерме будет наблюдаться совпадение кривых адсорбции и десорбции (рис. 4.6).

Капиллярная конденсация в цилиндрических тупиковых порах начнётся при относительном давлении, соответствующем радиусу кривизны сферического мениска, который образуется на дне поры при формировании полимолекулярного слоя. При увеличении толщины адсорбционной плёнки радиус кривизны будет уменьшаться и равновесное давление над искривлённой поверхностью станет более низким по сравнению с действительным давлением паров. Это приведет к спонтанному заполнению поры, что отразится на изотерме вертикальным скачком.

Десорбция из полностью заполненной цилиндрической поры будет протекать при наличии сферического мениска при том же самом давлении, что и капиллярная конденсация.

В случае цилиндрических открытых пор начальный участок изотермы адсорбции также связан с образованием полимолекулярного слоя на стенках поры. Однако в данном случае форма мениска будет цилиндрической с радиусом, равным $2R$. И капиллярная конденсация начнётся при давлении, соответствующем радиусу кривизны этого мениска. При этом уменьшение радиуса кривизны будет приводит к уменьшению равновесного давления и, как следствие, спонтанному заполнению поры.

Десорбция будет протекать из полностью заполненной поры при наличии сферического мениска жидкости радиусом R . Это означает, что десорбция будет протекать при более низком давлении, что отразится на изотерме появлением капиллярно-конденсационного гистерезиса.

Т.е. причиной гистерезиса в поре с постоянным сечением является то, что ее заполнение на адсорбционной ветви определяется кривизной цилиндрического мениска, а десорбция – кривизной сферического мениска.

При использовании модели щелевых пор рассматривается простейший случай, когда пора представляет собой щель между двумя плоскими параллельными пластинами. В таком случае поверхность пленки, образованной при полимолекулярной адсорбции, является плоской, т.е. кривизна поверхности отсутствует и капиллярная конденсация при $\frac{p}{p_s} < 1$ происходить не будет. По мере увеличения давления происходит утолщение адсорбционной плёнки до тех пор, пока противоположные слои не сомкнутся. Это может привести к образованию искривленного мениска в виде полуцилиндрической поверхности или профилей более сложной формы.

Когда пора заполнена полностью, у её краёв образуется мениск цилиндрической формы. Десорбция начнётся при давлении, соответствующем радиусу его кривизны, и будет продолжаться до полного её опустошения. Таким образом, прямой и обратный процессы протекают по различным механизмам, что отражается на изотерме наличием петли гистерезиса.

При адсорбции в бутылкообразных порах также будет наблюдаться несовпадение кривых адсорбции и десорбции, но по иным причинам. Бутылкообразную пору можно представить как комбинацию из сферической полости с радиусом r_n и цилиндрического горла с радиусом r_r . При этом процесс капиллярной конденсации в порах такой геометрии будет происходить различно в зависимости от соотношения размеров полости и горла. Различают широкогорлую ($\frac{r_n}{r_r} < 2$) и узкогорлую ($\frac{r_n}{r_r} > 2$) бутылкообразные поры.

В случае, когда радиус полости меньше удвоенного радиуса горла, т.е. пора широкогорлая, капиллярная конденсация начнется при давлении, соответствующем радиусу кривизны сферического мениска на дне поры, поскольку радиус кривизны полости будет меньше радиуса кривизны горла. Уменьшение радиуса горла приведёт к уменьшению равновесного давления и спонтанному заполнению всей поры.

Десорбция начнётся при давлении, соответствующем радиусу кривизны сферического мениска в горле поры. При этом же давлении

будет происходить и десорбция из полости, поскольку достигнутое давление будет ниже равновесного, требуемого для опустошения полости. Таким образом адсорбционная ветвь будет соответствовать радиусу коры полости, а десорбционная – радиусу коры горла.

В том случае, когда радиус полости больше удвоенного радиуса горла ($\frac{r_p}{r_r} > 2$), капиллярная конденсация начнется при давлениях, соответствующих радиусу кривизны цилиндрического мениска горла, и продолжится в полости только при увеличении давления.

Десорбция начнётся при давлении, соответствующем радиусу кривизны сферического мениска в горле. При этом же давлении будет происходить и десорбция из полости (как и в предыдущем случае) за счёт несоответствия действительного давления равновесному.

В случае, когда $r_p = 2r_r$, значения кривизны адсорбционных плёнок в полости и горле будут равны, поэтому капиллярная конденсация начнётся одновременно в обеих частях поры и закончится их спонтанным заполнением.

Десорбция начнётся при давлении, соответствующем радиусу кривизны сферического мениска в горле, и при этом же давлении произойдёт полное опустошение всей поры.

Существуют также и другие, более сложные формы пор, образованные между частицами различной формы (сферическими, цилиндрическими и т.д.), с закономерностями протекания капиллярной конденсации в которых можно ознакомиться в работах [4, 5, 7].

Поскольку в реальных пористых телах поры имеют различные размеры и форму, то изотермы адсорбции отличаются от идеализированных изотерм, представленных на рис. 4.6.

На рис. 4.7 приведена классификация характерных типов формы петель гистерезиса, предложенная комиссией ИЮПАК.

Данная классификация включает в себя 4 петли гистерезиса: H1– H4. Эта классификация основана на анализе де Буром экспериментальных данных по адсорбции в индивидуальных порах простейшей формы. Предполагается, что каждый тип петли гистерезиса связан с определённым типом пористой структуры. Петли типа H1 характерны для корпускулярной пористой структуры, образованной сферическими частицами близкого размера с однородной упаковкой. Тип H2 наблюдается при адсорбции на материалах с корпускулярной структурой, но распределение и форма пор в этом случае неоднородны. Типы H3 и H4 встречаются у материалов с щелевидной формой пор. Наличие петли H4 указывает на наличие микропор в исследуемом материале.

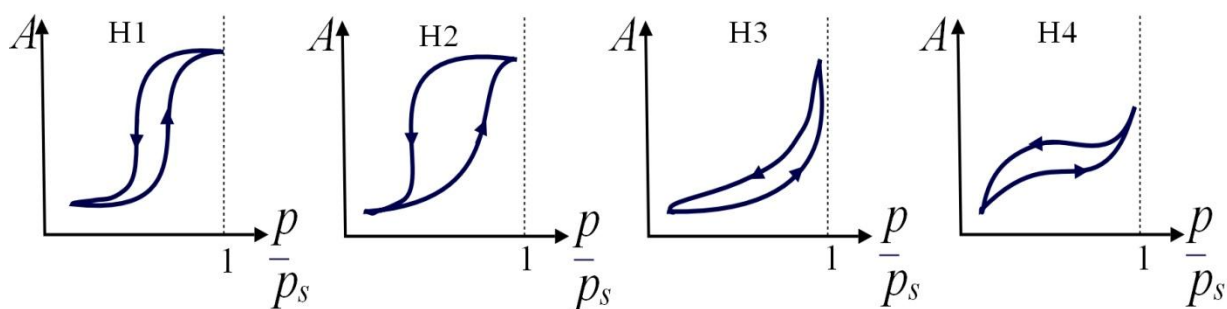


Рис. 4.7. Классификация петель гистерезиса [3]

Данная классификация носит рекомендательный характер, поскольку рассматривает адсорбцию в индивидуальной поре простейшей формы. Реальные пористые тела представляют собой сложную комбинацию чередующихся и взаимосвязанных участков с постоянными или изменяющимися размерами пор и изотерма капиллярной конденсации в них будут значительно отличаться от приведённых в классификации [7].

4.3. Адсорбция на микропористых материалах.

Теория объёмного заполнения микропор Дубинина

Микропоры имеют размеры менее 2 нм. Из-за столь малых размеров адсорбция в микропорах имеет свои особенности. Она протекает не на поверхности пор, а во всём их объёме. Из-за близости стенок пор происходит резкое увеличение энергии взаимодействия адсорбата с адсорбентом за счёт перекрывания полей адсорбционных сил. Это сказывается на изотерме – при малых относительных давлениях ($\frac{p}{p_s} < 0,1$) наблюдается резкий рост величины адсорбции (рис. 4.8), а затем она практически не меняется.

Из-за такого объёмного заполнения пор для описания адсорбции нельзя использовать вышеупомянутые теории: Ленгмюра, БЭТ или капиллярной конденсации. Для описания адсорбции в микропорах М. М. Дубининым была разработана теория, которая получила название теории объёмного заполнения микропор [1].

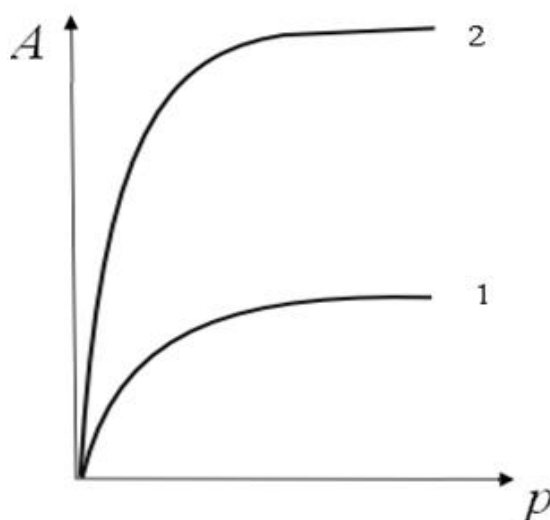


Рис. 4.8. Изотермы адсорбции на макро- (кривая 1) и микропористом материалах (кривая 2)

Теория объёмного заполнения микропор предполагает не послойную адсорбцию на стенках пор, а объёмное заполнение. Одним из параметров, характеризующих адсорбцию в микропорах, является дифференциальная свободная энергия адсорбции ε , которая определяется выражением:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p} \quad (4.34)$$

Степень заполнения микропор θ представляет собой величину, равную отношению текущей величины адсорбции A к максимальной величине адсорбции A_0 или отношению заполненного адсорбционного объёма V к предельному объёму адсорбционного пространства V_0 , т.е.:

$$\theta = \frac{A}{A_0} = \frac{V}{V_0} \quad (4.35)$$

Предположив, что распределение степени заполнения микропор по дифференциальной свободной энергии адсорбции описывается гауссовой кривой, Дубининым и Радужкевичем было получено выражение:

$$\theta = \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^2 \right], \quad (4.36)$$

где ε – дифференциальная свободная энергия адсорбции; E – характеристическая свободная энергия адсорбции.

С учётом значения q уравнение (4.36) принимает вид:

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^n \right] \quad (4.37)$$

или

$$A = A_0 \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^n \right] \quad (4.38)$$

Если известна величина адсорбции A (из изотермы адсорбции), то заполненный адсорбционный объём V может быть рассчитан по очевидному соотношению:

$$V = V_m A, \quad (4.39)$$

где V_m – молярный объём жидкого адсорбата.

После подстановки ε в соотношение (4.38) получаем уравнение:

$$A = A_0 \exp \frac{R^2 T^2}{E^2} \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^2 \quad (4.40)$$

Чаще данное уравнение используется в логарифмической форме:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^2 T^2}{E^2} \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^2 \quad (4.41)$$

Полученное соотношение носит название уравнения Дубинина–Радushкевича. Согласно данному уравнению зависимость $\ln A$ от $\left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^2$ носит линейный характер. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, позволяет определить величину предельной адсорбции в микропорах A_0 , по тангенсу угла наклона этой прямой – характеристическую свободную энергию E . Для многих микропористых адсорбентов (например, активированных углей) изотерма адсорбции линеаризуется в координатах этого уравнения.

Однако для других адсорбентов нередко наблюдается отклонения от линейности. Для их описания Дубининым и Астаховым было предложено более общее уравнение:

$$A = A_0 \exp \frac{R^n T^n}{E^n} \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^n \quad (4.42)$$

или

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^n T^n}{E^n} \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^n \quad (4.43)$$

где n – параметр распределения, зависящий от структуры адсорбента.

При выводе данного уравнения, было сделано предположение, что распределение степени заполнения микропор по дифференциальной свободной энергии адсорбции определяется не гауссовой кривой, а распределением Вейбула.

Таким образом, уравнение Дубинина–Радушкевича является частным случаем уравнения Дубинина–Астахова, когда $n = 2$.

5. РАСЧЁТ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1. Определение удельной поверхности твёрдых тел

Величина адсорбция на твёрдых телах сильно зависит от развитости их поверхности. Чем выше удельная поверхность тела, тем больше величина адсорбции.

Определение удельной поверхности из адсорбционных данных в большинстве случаев сводится к нахождению величины ёмкости монослоя A_∞ [1, 3, 5], которая позволяет рассчитать удельную поверхность твёрдого тела:

$$S_{уд} = A_\infty N_A \cdot \omega, \quad (5.1)$$

где N_A – число Авогадро; ω – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в сформированном монослое.

Чтобы определить величину A_∞ из изотермы адсорбции, необходимо задаться определённой моделью для её описания.

5.1.1. Метод БЭТ

В настоящее время стандартным методом определения удельной поверхности является *метод БЭТ*. Для подтверждения применимости уравнения БЭТ и нахождения его констант удобно использовать линейную форму уравнения:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{A\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{A_{\infty}C} + \frac{C-1}{A_{\infty}C} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (5.2)$$

или

$$\frac{1}{A\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{C-1}{A_{\infty}C} + \frac{1}{A_{\infty}C} \cdot \frac{p_s}{p} \quad (5.3)$$

По экспериментально полученным данным рассчитывают значения $\frac{\frac{p}{p_s}}{A\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)}$ и $\frac{p}{p_s}$ и строят график в координатах линейной формы уравнения (рис. 5.1). Величина отрезка, отсекаемого на оси ординат, соответствует величине $\frac{1}{A_{\infty}C}$, а тангенс угла наклона прямой – величине $\frac{C-1}{A_{\infty}C}$. Из этих данных находят константы A_{∞} и C с последующим расчётом удельной поверхности по уравнению (5.1).

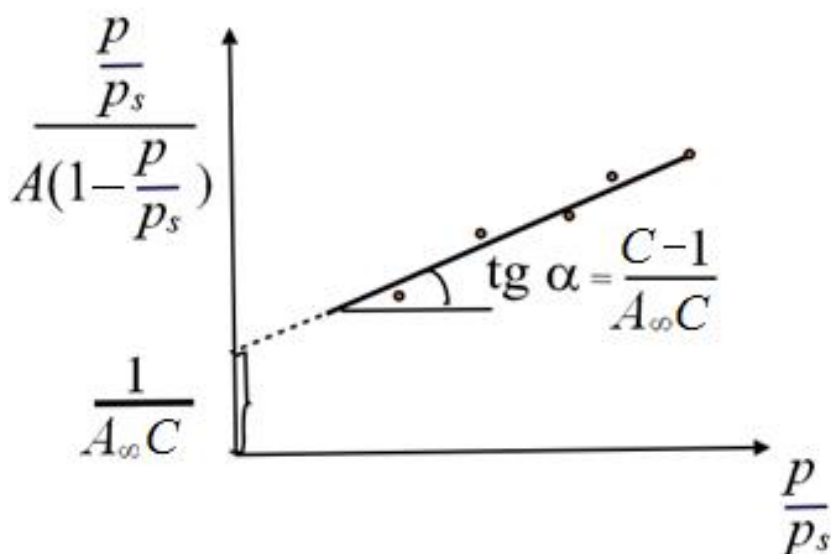


Рис. 5.1. Изотерма полимолекулярной адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Следует отметить, что прямая, как правило, наблюдается в ограниченном интервале относительных давлений: $0,05 < \frac{p}{p_s} < 0,20 - 0,35$ [3].

При меньших относительных давлениях оказывает влияние энергетическая неоднородность поверхности адсорбента, при больших – начинает проявлять себя взаимодействие соседних молекул адсорбата между собой в пределах одного слоя. Оба фактора приводят к нарушению положений теории БЭТ и, следовательно, отклонению от линейности.

Необходимо отметить, что указанный интервал относительных давлений характерен не для всех адсорбционных систем. В ряде случаев данный интервал может смещаться в ту или иную сторону.

На рис. 5.2 в качестве примера, представлены экспериментальные изотермы адсорбции N_2 на Al_2O_3 и углеродном материале в координатах линейной формы уравнения БЭТ (5.2).

Как видно из представленных данных, при адсорбции азота на оксиде алюминия во всём исследуемом интервале относительных давлений наблюдается прямая линия, что свидетельствует о применимости уравнения БЭТ.

В случае адсорбции азота на углеродном материале, наблюдается два прямолинейных участка. Один из них находится в области рекомендуемых относительных давлений 0,10 – 0,25. Однако его экстраполяция на ось ординат приводит к отсечению отрезка в отрицательной области, что не соответствует физическому смыслу констант уравнения БЭТ. В таком случае следует рассматривать прямую в области более низких давлений (0,03 – 0,08).

Такое расхождение может быть связано с несколькими причинами. Область заполнения монослоя определяется величиной константы C . В том случае, если ее значение лежит в интервале 60-150, то прямолинейный участок наблюдается в интервале относительных давлений $0,05 < \frac{p}{p_s} < 0,20$ – 0,35. Если константа C имеет меньшее значение, то заполнение монослоя будет происходить в интервале меньших относительных давлений.

Второй причиной может являться наличие микропор в образце, адсорбция в которых будет вносить существенный вклад в области невысоких относительных давлений.

Необходимо также отметить, что проведение расчётов по теории БЭТ позволяет получить достоверные результаты, если изотерма адсорбции относится ко II или IV типу. В том случае, когда наблюдается вогнутый участок на изотерме (тип III или V), расчётные значения не будут соответствовать истинным.

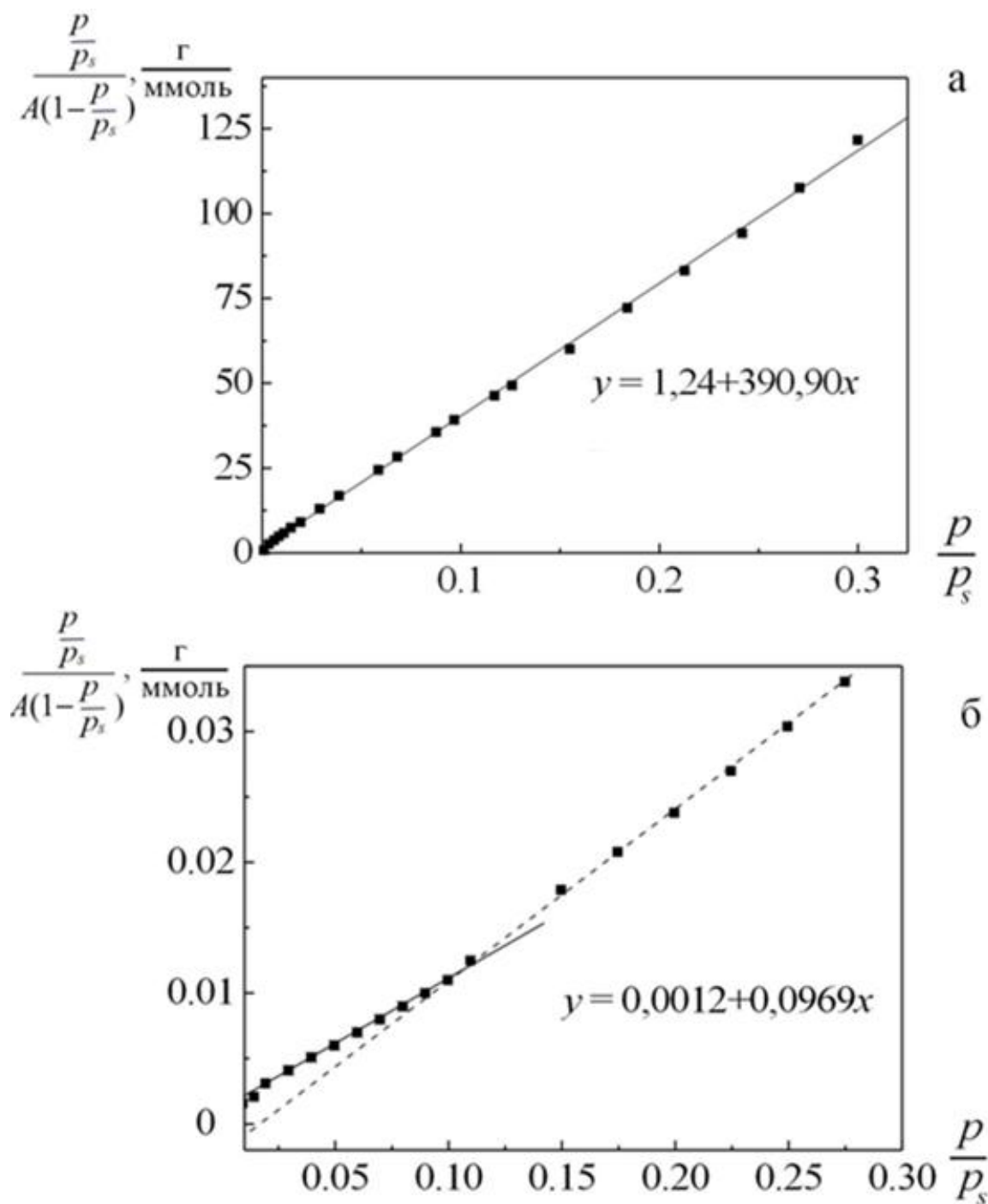


Рис. 5.2. Изотермы адсорбции N_2 на Al_2O_3 (а) и углеродном материале (б) в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Ещё одним вариантом расчёта удельной поверхности является *одноточечный метод БЭТ*. Данный метод является упрощённым вариантом расчёта величины удельной поверхности и подходит для оценочных экспресс измерений, где важна скорость анализа.

Суть одноточечного метода БЭТ сводится к тому, что измерение адсорбции проводится при одном значении относительного давления (предпочтительно вблизи $\frac{p}{p_s} = 0,2 - 0,3$). Если адсорбция характеризуется достаточно большим значением константы C (более 60), то в этих условиях можно принять, что первое слагаемое в правой части уравнения (5.2) равно нулю, а во втором слагаемом $C - 1 \approx C$. Тогда из уравнения (5.2) получаем соотношение, которое позволяет определить ёмкость монослоя:

$$A_{\infty} = A \left(1 - \frac{p}{p_s} \right) \quad (5.4)$$

5.1.2. Использование уравнения Ленгмюра

В том случае, если наблюдается протекание мономолекулярной адсорбции (тип I изотермы), т.е. образуется слой в одну молекулу, применима другая теория – теория Ленгмюра. Определение удельной поверхности по уравнению Ленгмюра также сводится к определению величины ёмкости монослоя A_{∞} с последующим использованием уравнения (5.1).

Для подтверждения применимости уравнения Ленгмюра и нахождения его констант используют линейные формы:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{p} \quad (5.5)$$

или

$$\frac{p}{A} = \frac{1}{KA_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}} \cdot p \quad (5.6)$$

Если экспериментальные данные обработать в координатах одного из представленных уравнений, то в случае применимости уравнения, экспериментальные точки будут лежать на прямой. Её обработка позволяет определить константы уравнения (рис. 5.3).

В первом варианте (рис.5.3а) A_{∞} определяется через тангенс угла наклона прямой, во втором случае (рис. 5.3б) – через отрезок, отсекаемый на оси ординат. На рис. 5.4 представлен пример такой обработки данных.

Как уже отмечалось, уравнение Ленгмюра используется, если изотерма адсорбции относится к I типу. Следует обратить внимание на то, что первый тип изотермы адсорбции характерен и для адсорбции в микропорах, поэтому перед проведением расчётов необходимо исключить влияние адсорбции в микропорах на получаемые результаты. Подробнее

об этом – в разделе 5.3.3 (Сравнительные методы расчётов).

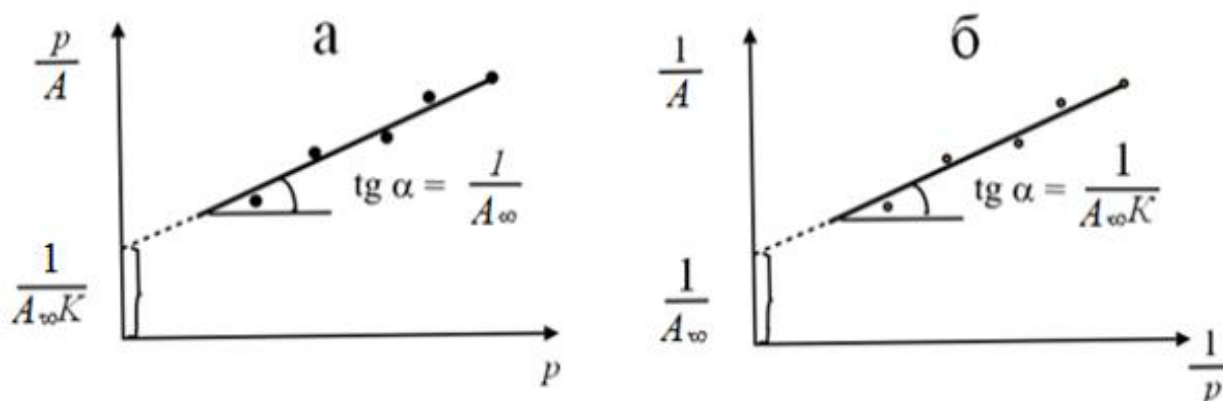


Рис. 5.3. К определению емкости монослоя по уравнениям Ленгмюра: а – с использованием уравнения 5.6, б – с использованием уравнения 5.5

Согласно теориям Ленгмюра и БЭТ адсорбция протекает не на всей поверхности твёрдого тела, а на определённых адсорбционных центрах. Если это происходит в действительности, то использование справочной величины площади, занимаемой одной молекулой адсорбата, ω может привести к значительным погрешностям в расчётах, поскольку в рассматриваемом случае эта величина является не площадью, занимаемой молекулой, а фактически определяется концентрацией адсорбционных центров.

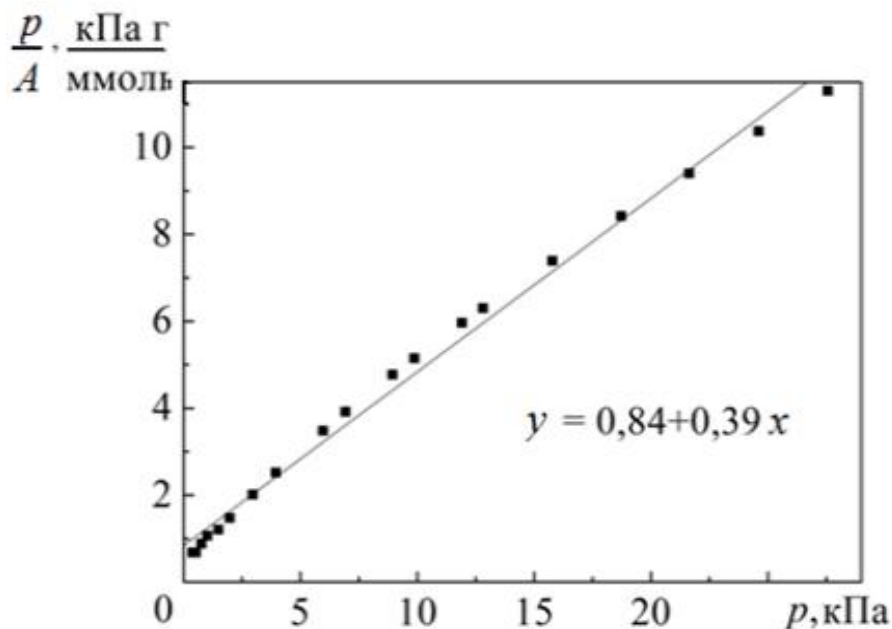


Рис. 5.4. Изотерма адсорбции N_2 на MgO при 77 К в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Поэтому достаточно часто перед определением удельной поверхности вначале определяют ω адсорбата на адсорбенте той же химической природы, что и исследуемый образец, для которого известна удельная поверхность. Затем переходят к определению удельной поверхности исследуемого образца, принимая ω неизменной.

5.1.3. Использование других уравнений для определения удельной поверхности твёрдых тел

Для расчёта удельной поверхности твердых тел также могут быть использованы уравнения Гаркинса–Юра или Френкеля–Хелси–Хилла, описывающие полимолекулярную адсорбцию. При этом в расчётах не используются величины A_∞ и ω .

Расчёт удельной поверхности с использованием уравнения Гаркинса–Юра (4.19) основан на том, что одна из констант этого уравнения связана с удельной поверхностью следующим соотношением (4.20):

$$\ln \frac{p}{p_s} = B - \frac{C}{A^2},$$

где

$$C = \frac{\alpha}{2RT} S_{уд}^2 = \frac{S_{уд}^2}{K_{ГЮ}^2} \quad (5.7)$$

откуда:

$$S_{уд} = K_{ГЮ} \sqrt{C}, \quad (5.8)$$

где $K_{ГЮ}$ – константа уравнения Гаркинса–Юра, которая определяется по данным адсорбции на адсорбенте с известной удельной поверхностью. Так, например, для N_2 она составляет $9,09 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{моль}$.

Для определения величины константы C , экспериментальные данные представляются в координатах уравнения Гаркинса–Юра (4.19), и по тангенсу угла наклона прямой определяют величину C . Пример обработки данных по этому уравнению представлен на рис. 5.5.

Расчёт удельной поверхности с использованием уравнения Френкеля–Хелси–Хилла (4.23) производится следующим образом. Вначале экспериментальные данные представляются в координатах

$\ln \ln \frac{p_s}{p} = f(\ln A)$ (рис. 5.6).

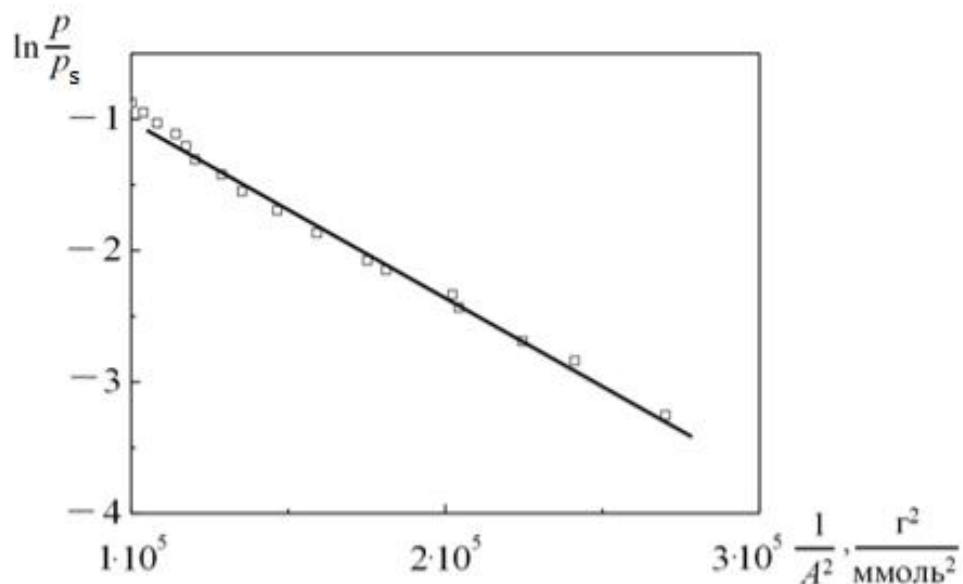


Рис. 5.5. Изотерма адсорбции N_2 на Al_2O_3 при 77 К в координатах уравнения Гаркинса–Юра

Показатель степени n определяется по значению тангенса угла наклона прямой, а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, определяется величина $\ln B$.

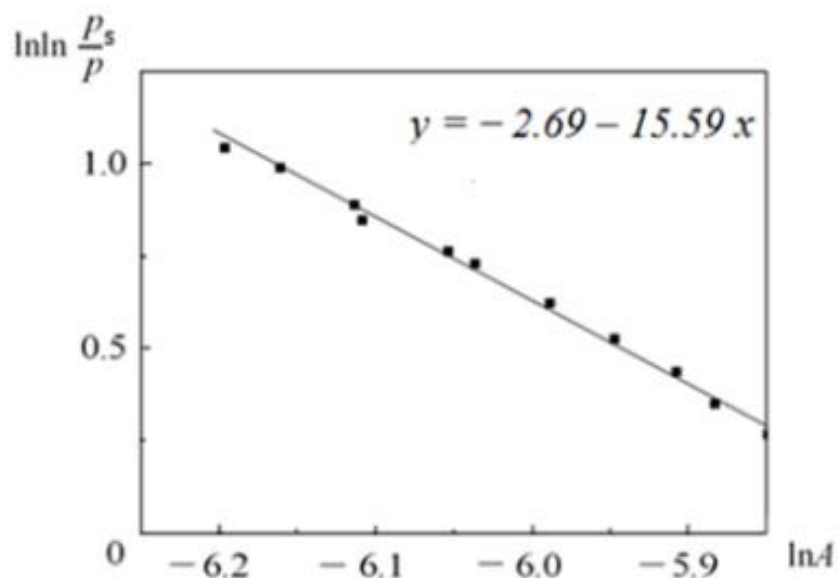


Рис. 5.6. Изотерма адсорбции N_2 на Al_2O_3 при 77 К в координатах уравнения Френкеля–Хелси–Хилла

Константа B включает целый комплекс величин:

$$B = \frac{\varepsilon_0}{RT} A_{\infty}^n \quad (5.9)$$

и связана с удельной поверхностью следующим соотношением:

$$S_{\text{уд}} = K_{\text{ФХХ}}(B)^{1/n}, \quad (5.10)$$

где $K_{\text{ФХХ}}$ – константа Френкеля–Хелси–Хилла, которая также определяется по данным адсорбции на непористом материале.

В том случае, если значение показателя степени n известно, то определить константу B можно осуществить, построив экспериментальные данные в координатах уравнения (4.23). В таком случае, тангенс угла наклона прямой даёт значение константы B .

Определение удельной поверхности можно также осуществить с использованием сравнительных методов анализа, более подробно с ними можно ознакомиться в разделе 5.3.3.

5.1.4. Общие рекомендации по проведению измерений для определения удельной поверхности материалов

Выбор адсорбата. Для определения удельной поверхности необходимо, чтобы адсорбат был химически инертным по отношению к поверхности твёрдого тела. Давление насыщенных паров адсорбата при температуре проведения адсорбции должно быть достаточно большим, что позволяет измерить адсорбцию с необходимой точностью в широком интервале относительных давлений ($\frac{p}{p_s} = 0,01 - 0,6$). Желательно, чтобы форма молекул адсорбата была близка к сферической. Это позволяет избежать ошибки в определении величины площади, занимаемой его молекулой.

Этим требованиям удовлетворяет азот, однако возможно использование и других адсорбатов. В частности, для определения удельной поверхности часто применяется аргон. Он химически инертен и его физические свойства близки к свойствам азота. Как правило, величину адсорбции измеряют при температуре кипения жидкого азота (77 К).

Криптон в качестве адсорбата рекомендуется использовать в тех случаях, когда образцы имеют низкие значения удельной поверхности (менее 1 м²/г), так как криптон обладает довольно низким давлением насыщенных паров при 77 К ($p_s = 260$ Па), что позволяет обеспечить

измерение очень малых величин адсорбции с достаточной точностью [3]. Адсорбцию криптона также проводят при температуре 77 К.

Несмотря на то, что адсорбцию диоксида углерода можно измерять при более высоких температурах (~273 К), его использование в качестве стандартного адсорбата не столь распространено. Это связано с тем, что молекула CO_2 очень чувствительна к наличию полярных групп или ионов на поверхности твёрдых тел, что особенно характерно для ряда силикагелей. Взаимодействие с полярными группами приводит к изменению изотермы адсорбции и некорректному определению величины емкости монослоя A_∞ , что может привести к значительному искажению результатов расчёта удельной поверхности [5]. Также возможна различная ориентация молекулы CO_2 на поверхности адсорбента, что может привести к ошибочному выбору значения площади, занимаемой одной молекулой.

Иногда возникают ситуации, когда необходимо проводить исследования при комнатной температуре. В таком случае в качестве адсорбата могут использоваться алканы ($\text{C}_2 - \text{C}_7$). По отношению к большинству адсорбентов они являются инертными. А значения давления насыщенных паров позволяют проводить адсорбцию при комнатных температурах. Существенным недостатком их использования является несимметричность молекул. Это приводит к тому, что площадь, занимаемая одной молекулой, существенно зависит от ориентации молекул на поверхности адсорбента.

С аналогичными затруднениями сталкиваются при использовании бензола в качестве адсорбата. Площадь, занимаемая его молекулой, сильно зависит от расположения на поверхности. Так, например, при ориентации параллельно поверхности она составляет $0,4 \text{ нм}^2$, а для ориентированной вертикально – $0,25 \text{ нм}^2$. Однако стоит отметить, что алканы и другие органические вещества достаточно редко используются для определения удельной поверхности твердых тел.

Независимо от того, какие вещества используются в качестве адсорбата, необходимо использовать чистые вещества (не ниже 99,9 %).

Выбор метода измерения. Для определения удельной поверхности можно использовать как оценочный метод тепловой десорбции (одноточечный метод БЭТ), так и статические методы измерений (объёмный и гравиметрический). В настоящее время выпускаются автоматические анализаторы, которые позволяют измерять величины адсорбции с достаточно высокой точностью.

Дегазация образца. Большое значение для точного измерения величин адсорбции имеет удаление с поверхности исследуемого образца всех физически адсорбированных веществ. Такую подготовку можно осуществить либо в вакууме, либо в токе инертного газа (чаще всего используется азот). Температура проведения дегазации зависит от

исследуемого вещества. Она не должна вызывать каких-либо изменений в образце – не должно происходить фазовых переходов, возгонки или химических превращений. В среднем для дегазации оксидных материалов достаточно 4–6 ч при температуре 250–350 °С. В случае наличия микро- или мезопор время дегазации значительно увеличивается.

5.2 Определение характеристик мезопор

5.2.1. Методы расчёта распределения объёма пор по размерам

Традиционные методы расчёта распределения пор по размерам основаны на моделях индивидуальных пор простейшей формы (цилиндрические с постоянным сечением тупиковые или открытые, щелевые и поры между элементами из регулярно упакованных сферических частиц).

Принимается, что поры представляют собой непересекающиеся капилляры с постоянным сечением и отличающиеся по размерам. Плотность адсорбата приравняется плотности нормальной жидкости, а равновесное давление пара определяется уравнением Кельвина.

Расчёты во всех случаях начинаются от предельных величин адсорбции при максимально достигнутых величин $\frac{p}{p_s}$. Обычно предполагается, что при этом все пористое пространство заполнено сконденсированным адсорбатом.

Для расчёта распределения объёма пор по размерам возможно использование как адсорбционной, так и десорбционной ветвей. Однако, как правило, расчёт распределения объёма пор по размерам ведётся по десорбционной ветви, поскольку независимо от преобладающей формы пор в материале, эта ветвь будет однозначно связана с капиллярной конденсацией. При этом в большинстве случаев десорбционная ветвь будет соответствовать сферической форме мениска (см. раздел 4.2). Предполагается, что форма мениска не искажена действием силового поля стенок пор.

Таким образом, для проведения корректного расчёта распределения пор по размерам необходимо обладать информацией о форме пор, что позволит сделать правильный выбор уравнения для расчётов. Такая информация может быть получена на основании данных электронной микроскопии (сканирующей или просвечивающей) или из предыстории получения материала (см. раздел 1, типы пористой структуры). Так, например, в большинстве случаев, активированные угли и глины обладают щелевидными порами, цеолиты – цилиндрическими.

В случае отсутствия такой информации модель пор можно выбрать исходя из формы петли гистерезиса. Существующая классификация петель гистерезиса включает в себя 4 типа [3], которые представлены на рис. 4.7 в разделе 4.2.

Метод Фостера

В простейшем варианте расчёта распределения пор размерам после выбора формы пор и ветви изотермы рассчитывается радиус пор по уравнению Кельвина (4.29), принимая равенство радиуса мениска и радиуса поры, а объём пор по уравнению:

$$V_p = V_m \cdot A, \quad (5.11)$$

где A – величина адсорбции, V_m – молярный объём.

Зная объём пор и соответствующее значение радиуса (диаметра) строят интегральную кривую распределения пор по размерам. Максимальное значение объёма соответствует объёму всех мезопор в исследуемом материале. Во избежание случайных погрешностей интегральную кривую (рис. 5.7а) сглаживают и проводят дифференцирование. Зависимость $\frac{dV_p}{dr_p} = f(r_p)$ называется дифференциальной кривой распределения пор по размерам (рис. 5.7б).

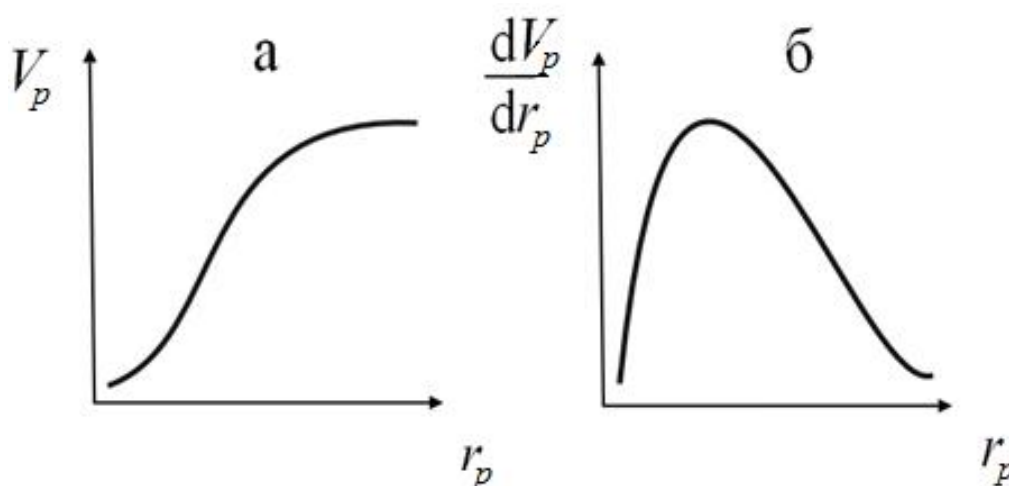


Рис. 5.7. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения объёма пор по размерам

Однако такой подход не является достаточно точным, поскольку не учитывает толщину жидкой адсорбционной плёнки на стенках пор, которая формируется до начала капиллярной конденсации в результате

полимолекулярной адсорбции. Поэтому метод Фостера достаточно редко используется для расчёта распределения пор по размерам.

Учёт толщины адсорбционной плёнки при расчёте распределения объёма пор по размерам

Алгоритм современных методов расчёта распределения объёма пор по размерам, учитывающих вклад толщины плёнки, основан на решении уравнения Уилера – уравнения баланса объёма адсорбата в порах при адсорбции или десорбции:

$$V(r) = V_{cum} - \int_R^{\infty} \pi(r-t)^2 L(r) dr, \quad (5.12)$$

где $V(r)$ – объём пор с размерами $r \geq R$, R – радиус, определяемый по уравнению Кельвина при определённом давлении, V_{cum} – суммарный (кумулятивный) объём пор, определяемый по максимальному значению адсорбции, $L(r)$ – суммарная длина пор с радиусами $r + dr$, t – толщина адсорбционной плёнки.

Уравнение (5.12) и его решение можно применить как к процессу адсорбции, так и десорбции, но чаще всего расчёты проводят по ветви десорбции.

Основная идея расчёта заключается в следующем. При максимальном относительном давлении вся пористая структура заполнена адсорбатом (рис. 5.8а). При снижении относительного давления происходит ступенчатое освобождение пористой системы. При снижении относительного давления на некоторую величину в первой группе пор (наибольшего радиуса) начинается испарение адсорбата, и на стенках пор остаётся плёнка толщиной t (рис. 5.8б). При дальнейшем уменьшении относительного давления, освобождается следующая фракция пор меньшего радиуса (рис. 5.8в). При этом адсорбат также удаляется из плёнки на стенках первой фракции пор. Таким образом, при расчёте объёма и размера пор необходимо поэтапно учитывать объём адсорбата, удаляемый как из объёма поры, так и из адсорбционной плёнки.

Как видим, процедура расчёта распределения объёма пор по размерам заключается в поэтапных вычислениях освобождаемого объёма. Объём адсорбата, освобождающегося во время десорбции, рассчитывается как сумма объёмов, теряемых из объёма поры и из адсорбционной плёнки. По разности этих объёмов определяется объём коры, отнесённый к её среднему радиусу. Затем производится пересчёт объёма коры в объём поры, а радиус коры – в соответствующий радиус поры.

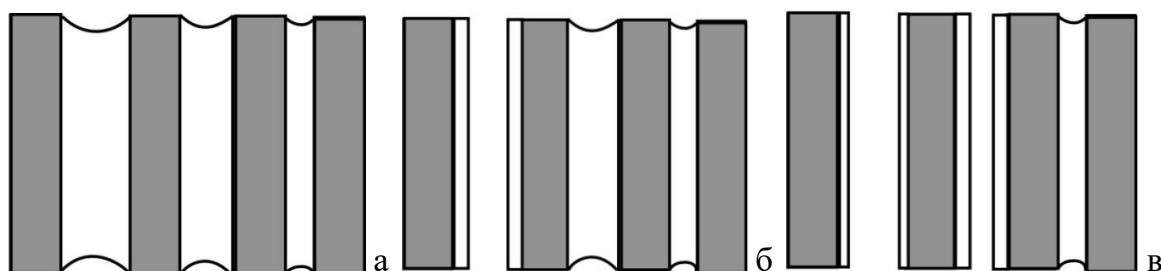


Рис. 5.8. Схематичное изображение десорбции при ступенчатом снижении относительного давления

Для проведения расчётов требуется учёт формы пор. Основное отличие предложенных методов расчёта заключается в вычислении величины объёма адсорбционной плёнки. Эту величину можно рассчитать на основании данных о длине поры, площади поверхности её стенок, или обоих параметров.

Ниже будут приведены алгоритмы расчётов распределения объема пор по размерам нескольких разработанных методов.

Для расчёта распределения объёма пор по размерам необходимо ввести величину толщины адсорбционной плёнки t . Если известна величина адсорбции на непористом материале той же химической природы, то её значение можно рассчитать по следующему уравнению [1]:

$$t = \frac{A_n V_m}{S_{уд}}, \quad (5.13)$$

где A_n — величина адсорбции на непористом адсорбенте при соответствующем давлении, $S_{уд}$ — удельная поверхность непористого адсорбента.

Для таких расчётов в области относительных давлений $0,3 < \frac{p}{p_s} < 0,7$ чаще всего используются уравнение Хелси (в отечественной литературе Френкеля–Хелси–Хилла):

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{B}{t^3}, \quad (5.14)$$

Откуда:

$$t = \frac{B^{0,333}}{\left(\ln \frac{p_s}{p}\right)^{0,333}} \quad (5.15)$$

Для азота данное уравнение принимает вид:

$$t = 3,540 \left(\frac{-5}{\left(\ln \frac{p_s}{p} \right)} \right)^{0,333} \quad (5.16)$$

Расчёт толщины адсорбционной плёнки в области относительных давлений $0,08 < \frac{p}{p_s} < 0,8$ может быть осуществлен на основании уравнения Гаркинса–Юра:

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{C}{t^2}, \quad (5.17)$$

откуда:

$$t = \frac{C^{0,5}}{\left(\ln \frac{p}{p_s} \right)^{0,5}} \quad (5.18)$$

Для азота данное уравнение принимает вид:

$$t = \left(\frac{13,990}{0,034 - \lg \frac{p}{p_s}} \right)^{0,5} \quad (5.19)$$

Существует и более сложное уравнение для расчёта толщины плёнки жидкого адсорбата (уравнение Брозкхофа–Де-Бура) [3], учитывающее влияние адсорбционного потенциала стенок пор. Для азота значение толщины адсорбционной пленки рассчитывается по уравнению:

$$\lg \frac{p}{p_s} = \frac{-16,1100}{t^2} + 0,1682^{-0,1137t} \quad (5.20)$$

В это уравнение введено дополнительное слагаемое, позволяющее учесть действие адсорбционных сил на радиус кривизны мениска жидкости. Расчёты более сложны, но позволяют получить наиболее точные результаты. Применение данной коррекции имеет особое значение при преобладании небольших размеров мезопор. Уравнение применимо в области относительных давлений $0,45 < \frac{p}{p_s} < 0,99$.

Следует отметить, что приведённые уравнения позволяют рассчитать величину толщины адсорбционной плёнки в [Å].

Метод Пирса

Расчёт распределения объёма пор по размерам методом Пирса заключается в поэтапных вычислениях освобождаемого объёма. Объём адсорбата, освобождающегося во время десорбции, рассчитывается как сумма объёмов, теряемых из объёма поры и из адсорбционной плёнки.

При заданной модели формы пор и известному десорбированному объёму рассчитывается геометрическая поверхность и объем пор, а также величина поверхности, покрытая адсорбционной плёнкой. На каждом следующем этапе расчетов учитывается десорбция из утончающейся адсорбционной плёнки со всей поверхности уже освободившихся пор и из объёма пор. В ходе вычислений производят суммирование поверхности освободившихся пор, покрытой адсорбционной плёнкой, по которой рассчитывают геометрическую поверхность пор [7].

В табл. 1 представлены значения параметров, вычисление которых необходимо для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения объёма и поверхности пор по размерам по этому методу.

Ветвь, по которой будет вестись расчёт, разбивается на участки, включающие не менее 10–15 экспериментальных точек.

Расчёт начинается с максимального относительного давления ($\frac{p}{p_s} = 0,95 - 0,98$), поскольку считается, что в этих условиях всё пространство пор заполнено конденсированным адсорбатом.

В таблицу 1 записываются данные об относительном давлении и соответствующие им величины адсорбции. Затем производится расчёт следующих величин:

Радиус поры, нм:

$$r_{ki} = - \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \frac{p}{p_s}} \quad (5.21)$$

Толщина адсорбционной плёнки, нм:

$$t_i = f\left(\frac{p}{p_s}\right) \quad (5.22)$$

Для расчёта толщины плёнки можно использовать уравнения Гаркинса–Юра, Френкеля–Хелси–Хилла или Броэкхофа–Де-Бура (см. уравнения (5.15), (5.19), (5.20)) с учётом интервалов их применимости.

Радиус поры, [нм]:

$$r_{pi} = r_{ki} + t_i \quad (5.23)$$

Средний радиус коры, нм:

$$\bar{r}_{ki} = \frac{r_{k(i-1)} + r_{ki}}{2} \quad (5.24)$$

Средний радиус поры, нм:

$$\bar{r}_{pi} = \frac{r_{p(i-1)} + r_{pi}}{2} \quad (5.25)$$

Величина Δr_{pi} , нм:

$$\Delta r_{pi} = r_{p(i-1)} - r_{pi} \quad (5.26)$$

Величина Δt_i , нм:

$$\Delta t_i = t_{(i-1)} - t_i \quad (5.27)$$

Изменение величины адсорбции, ммоль/г:

$$\Delta A_i = A_{(i-1)} - A_i \quad (5.28)$$

Объём адсорбата, удалённого из всего объёма пор, см³/г:

$$\Delta V_i = \Delta A_i V_m \quad (5.29)$$

Объём адсорбата, удалённого со стенок пор, см³/г:

$$\Delta V_{fi} = \Delta t_i S_{p(i-1)} \quad (5.30)$$

Для первой точки (0) величина S_p равна нулю, так как нет освобожденных пор. Следующие значения S_{p1} и т.д. находят по формуле (5.37).

Объём адсорбата, удалённого со стенок кор, см³/г:

$$\Delta V_{ki} = \Delta V_i - \Delta V_{fi} \quad (5.31)$$

Объём адсорбата, удалённого из пор, см³/г:

$$\Delta V_{pi} = \Delta V_{ki} \left(\frac{\bar{r}_{pi}}{\bar{r}_{ki}} \right)^2 \quad (5.32)$$

Суммарный (кумулятивный) объём освободившихся пор, см³/г:

$$V_{pi} = \sum_{j=0}^{j=i} \Delta V_{pj} \quad (5.33)$$

Изменение площади поверхности пор, м²/г:

$$\Delta S_{pi} = \frac{2\Delta V_{pi}}{\bar{r}_{pi}} \quad (5.34)$$

Данная формула применяется для цилиндрической формы пор. В случае щелевых пор формула будет иметь вид:

$$\Delta S_{pi} = \frac{2\Delta V_{pi}}{\bar{d}_{pi}} \quad (5.35)$$

Где $\bar{d}_{pi}$ – расстояние между стенками щелевых пор.

Для бутылкообразных пор или пор, образованных сферическими частицами:

$$\Delta S_{pi} = \frac{3\Delta V_{pi}}{\bar{d}_{pi}} \quad (5.36)$$

Суммарная (кумулятивная) поверхность освободившихся пор, м²/г:

$$S_{pi} = \sum_{j=0}^{j=i} \Delta S_{pj} \quad (5.37)$$

Результаты расчёта заносят в табл. 1 и по полученным данным строят интегральные и дифференциальные кривые распределения объёма и поверхности пор по размерам.

Следует отметить, что в случае использования модели щелевых пор значение радиуса пор r_{pi} заменяется на величину ширины поры d_{pi} , значение радиуса поры r_{ki} на величину ширины щелевой поры d_{ki} . Расчёт

ширины щелевой поры ведется по уравнению:

$$d_{pi} = d_{ki} + 2t_i \quad (5.38)$$

Методы Баррета–Джойнера–Халенда и Доллимора–Хилла

В настоящее время наиболее распространенными методами расчёта распределения пор по размерам являются методы Баррета–Джойнера–Халенда (ВЖН) и Доллимора–Хилла (ДН) [5].

В основе обоих методов также лежит ступенчатая процедура. На первом интервале снижения относительного давления все изменения объёма приравниваются освобождению объёма ΔV из объёма самых крупных пор. На следующих участках изменение ΔV является суммарной величиной, включающей как объём освободившихся более мелких пор, так и объём, связанный с утоньшением адсорбционной плёнки на величину Δt на всей поверхности ранее освободившихся пор. В этих методах объём пор определяется с использованием величин площади поверхности стенок пор и длины пор.

При десорбции, когда толщина адсорбционной плёнки равна t_i и из пор радиуса r_i испарился капиллярный конденсат, объём полимолекулярной плёнки в порах цилиндрической формы радиуса r равен:

$$V_f = \pi(2rt_i - t_i^2)L(r)dr \quad (5.39)$$

или

$$V_f = t_i S - \pi t_i^2 L, \quad (5.40)$$

где S – общая площадь поверхности стенок всех пор, L – общая длина всех пор, радиус которых больше, чем r_i .

Уменьшение объёма плёнки ΔV_f , соответствующее бесконечно малому уменьшению относительного давления, составляет:

$$\Delta V_f = S\Delta t_i - 2\pi L\Delta t_i \quad (5.41)$$

Таблица 1

Данные для расчёта распределения объёма и поверхности пор по размерам по методу Пирса

№	$\frac{p}{p_s}$	A	r_{ki}	t_i	r_{pi}	$\bar{r}_{ki}$	$\bar{r}_{pi}$	Δr_{pi}	Δt_i	ΔA_i	ΔV_i	ΔV_{fi}	ΔV_{ki}	ΔV_{pi}	V_{pi}	ΔS_{pi}	S_{pi}	$\frac{\Delta V_{pi}}{\Delta r_{pi}}$	$\frac{\Delta S_{pi}}{\Delta r_{pi}}$
0	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	ΔV_1	+	ΔV_p	+	+	+	+
2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Таблица 2

Данные для расчёта распределения объёма и поверхности пор по размерам по методу Доллимора–Хилла

№	$\frac{p}{p_s}$	r_{pi}	$\bar{r}_{pi}$	Δr_{pi}	t_i	$\bar{t}_i$	Δt_i	Q	A	ΔA_i	B	C	D	ΔV_{pi}	$\sum V_{pi}$	ΔS_{pi}	$\sum S_{pi}$	$\frac{\Delta S_{pi}}{\Delta r_{pi}}$	$\frac{\Delta V_{pi}}{\Delta r_{pi}}$
0	+	+	—	—	+	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	+	+	+	+	+	+	+
2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Если по изотерме адсорбции определить общий объём адсорбата ΔV_i , покинувшего поры адсорбента на стадии i , то можно рассчитать объём кор ΔV_{ki} , освобождённых на этой стадии:

$$\Delta V_{ki} = \Delta V_i - \Delta V_{fi} \quad (5.42)$$

Соответствующий объём пор составит

$$\Delta V_{pi} = Q_i(\Delta V_i - \Delta V_{fi}), \quad (5.43)$$

где множитель Q_i определяется геометрией пор. В случае цилиндрических пор, он рассчитывается по уравнению:

$$Q_i = \left(\frac{\bar{r}_{pi}}{\bar{r}_{pi} - t_i} \right)^2, \quad (5.44)$$

где $\bar{r}_{pi}$ – средний радиус пор группы пор i .

Расчёты по уравнению (5.43) выполняются для каждой стадии, начиная со стадии $i = 0$, когда все поры заполнены, что соответствует нулевому значению членов S и L в уравнении (5.41) и соответственно нулевому значению объёма ΔV_{fi} . В табл. 2 представлены параметры, вычисление которых необходимо для построения интегральной и дифференциальной кривых распределения объёма и поверхности пор по размерам по этому методу.

Ветвь, по которой будет вестись расчёт, разбивается на участки, включающие не менее 10–15 экспериментальных точек. Алгоритм расчёта аналогичен алгоритму расчёта по методу Пирса. Расчёт начинается с максимального относительного давления

$$\left(\frac{p}{p_s} = 0,95 - 0,98 \right).$$

В табл. 2 записываются значения относительного давления и соответствующие им величины адсорбции. Затем производится расчёт следующих величин:

Радиус коры (значения не вносятся в табл. 2) (5.21), нм:

$$r_{ki} = - \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \frac{p}{p_s}}$$

Радиус поры (5.23), нм:

$$r_{pi} = r_{ki} + t_i$$

Средний радиус поры (5.25), нм:

$$\bar{r}_{pi} = \frac{r_{p(i-1)} + r_{pi}}{2}$$

Величина Δr_{pi} (5.26), нм:

$$\Delta r_{pi} = r_{p(i-1)} - r_{pi}$$

Толщина адсорбционной плёнки (4.22), нм:

$$t_i = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$$

Для расчёта толщины плёнки можно использовать уравнения Гаркинса–Юра, Хелси или Брозехофа–Де-Бура (см. уравнения (5.15), (5.19), (5.20)) с учётом интервала их применимости.

Среднее значение толщины адсорбционной плёнки, нм:

$$\bar{t}_i = \frac{t_{(i-1)} + t_i}{2} \quad (5.45)$$

Величина Δt_i (5.27), нм:

$$\Delta t_i = t_{(i-1)} - t_i$$

Геометрический параметр Q для цилиндрической поры (5.44):

$$Q_i = \left(\frac{\bar{r}_{pi}}{\bar{r}_{pi} - t_i} \right)^2$$

Если предполагается модель щелевых пор, параметр Q рассчитывается по уравнению:

$$Q_i = \frac{\bar{d}_{pi}}{\bar{d}_{pi} - 2t_i} \quad (4.46)$$

Изменение величины адсорбции (4.28), ммоль/г:

$$\Delta A_i = A_{(i-1)} - A_i$$

Изменение объёма адсорбата, удалённого со стенок пор, складывается из двух величин, см³/г:

$$\Delta V_{fi} = B_i - C_i \quad (5.47)$$

Расчёт величины B , см³/г:

$$B_i = \Delta t_i \sum \Delta S_i \quad (5.48)$$

Расчёт величины C , см³/г:

$$C_i = \Delta t_i \bar{t}_i \sum \frac{\Delta S_i}{\bar{r}_{pi}} \quad (5.49)$$

Объём адсорбата, удалённого из кор, см³/г:

$$D_i = \Delta A_i - B_i - C_i \quad (5.50)$$

Объём адсорбата, удалённого из пор, см³/г:

$$\Delta V_{pi} = Q D_i \quad (5.51)$$

Суммарный (кумулятивный) объём освободившихся пор (5.33), см³/г:

$$V_{pi} = \sum_{j=0}^{j=i} \Delta V_{pj}$$

Изменение поверхности пор (5.34), м²/г:

$$\Delta S_{pi} = \frac{2\Delta V_{pi}}{\bar{r}_{pi}}$$

Данная формула применяется для цилиндрической формы пор, в случае щелевых и бутылкообразных пор следует использовать уравнения (5.35) и (5.36) соответственно.

Суммарная (кумулятивная) поверхность освободившихся пор (5.37), м²/г:

$$S_{pi} = \sum_{j=0}^{j=i} \Delta S_{pj}$$

Результаты расчёта вносят в табл. 2 и по полученным данным строят интегральные и дифференциальные кривые распределения объёма и поверхности пор по размерам.

Методы Баррета–Джойнера–Халенда и Доллимора–Хилла различаются выбором геометрической формы пор (ВЖН метод использует модели щелевых и цилиндрических пор, метод ДН – модель цилиндрических пор), а также способом разбиения экспериментальной изотермы на участки.

Так, например, в методе Доллимора–Хилла используются следующие стандартные интервалы r_p : в пределах от 10 до 4 нм – интервалы размеров пор составляют 1 нм, в пределах от 4 до 2,5 – 0,5 нм, в пределах от 2,5 до 1,7 – 0,2 нм. Несмотря на имеющиеся различия в расчётах, эти методы дают схожие кривые распределения объёма и поверхности пор по размерам.

Метод Робертса

В данном методе расчёта также учитывается уменьшение толщины адсорбционной плёнки в ходе десорбции, но при этом в расчётах не фигурируют данные о величине площади поверхности стенок пор или длине пор. Этого удалось избежать, используя следующие предположения [5].

Объём пор связан с объёмом кор соотношением, которое определяется геометрией пор:

$$\frac{\Delta V_{pi}}{\Delta V_{kij}} = \left(\frac{r_{pi}}{\bar{r}_{pi} - t_j} \right)^2, \quad (5.52)$$

откуда следует, что

$$\Delta V_{pi} = Q_{ij} \Delta V_{kij}, \quad (5.53)$$

где Q – геометрический параметр, зависящий от формы пор (см. уравнения (5.44, 5.46). Индекс i относится к радиусу данной группы пор, j – к толщине плёнки.

Для проведения расчётов поры по размерам делятся на группы. Робертсом было предложено разбиение пор на интервалы от 10 до 1 нм на 10 групп. Впоследствии метод был модернизирован, и интервалы в 10–4, 4–2,5 и 2,5–1,7 нм разбиты на промежутки различной величины: 1, 0,5 и 0,2 нм соответственно (13 групп пор).

Расчёт начинается от максимального давления, когда пористая система полностью заполнена конденсированным адсорбатом. При снижении относительного давления до $\frac{p_1}{p_s}$, которое соответствует $r_p = 9$ нм, первая группа пор теряет свой капиллярный конденсат и на стенках пор остаётся адсорбционная плёнка толщиной t_1 . Объём кор ΔV_{kij} в этой группе равен объёму адсорбата w_1 , испарившегося на этой стадии. Следовательно, объём первой группы пор равен:

$$\Delta V_{p1} = Q_{11} \Delta V_{k11} = Q_{11} w_1 \quad (5.54)$$

При снижении относительного давления до $\frac{p_2}{p_s}$, вторая группа пор ($r_p = 8$ нм) потеряет ΔV_{k22} адсорбата. Поскольку толщина плёнки уменьшится до t_2 , дополнительная потеря адсорбата пористой системой произойдет за счет десорбции со стенок кор первой группы пор. Таким образом, общая потеря адсорбата порами первой группы составит ΔV_{k12} , а общая потеря адсорбата w_2 обеими группами определится как:

$$w_2 = \Delta V_{k22} + \Delta V_{k12} \quad (5.55)$$

Величину w_2 получают из данных по разности величин адсорбции в начальной точке и при $\frac{p_2}{p_s}$ соответственно, выраженных через объём жидкости.

Объём пор второй группы пор равен:

$$\Delta V_{p2} = Q_{22} \Delta V_{k22} \quad (5.56)$$

или

$$\Delta V_{p2} = Q_{22}(w_2 - \Delta V_{k12}) = Q_{22} \left(w_2 - \frac{\Delta V_{p12}}{Q_{12}} \right) \quad (5.57)$$

Аналогичный расчёт проводится и для остальных групп пор. В табл.3 представлены данные, необходимые для расчёта распределения объёма пор по размерам по методу Робертса.

Для расчёта необходимых величин используются следующие соотношения:

Радиус коры (значения не вносятся в табл. 3) (5.21), нм:

$$r_{ki} = - \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \frac{p}{p_s}}$$

Толщина адсорбционной плёнки (5.22), нм:

$$t_i = f \left(\frac{p}{p_s} \right)$$

Радиус поры (5.23), нм:

$$r_{pi} = r_{ki} + t_i$$

Средний радиус поры (5.25), нм:

$$\bar{r}_{pi} = \frac{r_{p(i-1)} + r_{pi}}{2}$$

Величина Δr_{pi} (5.26), нм:

$$\Delta r_{pi} = r_{p(i-1)} - r_{pi}$$

Величина B , см³/г:

$$B = \sum \Delta V_{pi} \frac{1}{Q_{ij}} \quad (5.58)$$

Величина C , см³/г:

$$C = A - B \quad (5.59)$$

Изменение объема пор:

$$\Delta V_{pi} = Q_{ij} C \quad (5.60)$$

Результаты расчёта вносят в табл. 3 и по полученным данным строят интегральные и дифференциальные кривые распределения объёма и поверхности пор по размерам.

Безмодельный метод Брунауэра, Михаила и Бодора

Метод Брунауэра, Михаила и Бодора (в зарубежной литературе МР метод), в отличие от предыдущих вариантов расчёта распределения пор по размерам, представляет собой безмодельный метод, т.е. этот подход исключает влияние выбранной модели (формы) пор. Основным параметром в данном методе выступает не радиус поры из уравнения Кельвина, а гидравлический радиус [5].

Гидравлический радиус представляет собой отношение площади поперечного сечения поры к её периметру. В том случае, когда площадь сечения поры одинакова по всей ее длине, гидравлический радиус равен отношению объёма поры к величине площади поверхности её стенок:

$$r_h = \frac{V}{S_n} \quad (5.61)$$

Так как величина r_h не зависит от формы пор, то для расчётов не требуется выбор каких-либо моделей, что позволяет не использовать

Таблица 3

Данные для расчёта распределения объёма пор по размерам по методу Роберта

Группа пор	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
r_{pi}	1,7	1,9	2,1	2,3	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$\bar{r}_{pi}$	1,8	2,0	2,2	2,4	2,75	2,35	3,75	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	-
t_i	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
$\frac{p}{p_s}$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
A	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
w	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
12	+													
11	+	+												
10	+	+	+											
9	+	+	+	+										
8	+	+	+	+	+									
7	+	+	+	+	+	+								
6	+	+	+	+	+	+	+							
5	+	+	+	+	+	+	+	+						
4	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Q_{ii}	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Δr_{pi}	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
B	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
C	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
ΔV_{pi}	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
$\frac{\Delta V_{pi}}{\Delta r_{pi}}$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	

уравнение Кельвина. Расчёт производится по следующему уравнению:

$$S_n = \frac{RT}{\sigma} \int_{A_k}^{A_{max}} \left(\ln \frac{p_s}{p} \right) dA, \quad (5.62)$$

где S_n – площадь поверхности стенок кор, A_k и A_{max} – количества адсорбированного вещества при давлениях, соответствующих давлениям в начале и конце капиллярной конденсации.

Уравнение (5.62) было получено Киселёвым на основании термодинамического подхода к описанию адсорбции в мезопорах.

Расчёт ведётся по кривой десорбции и начинается с максимального значения относительного давления, когда все поры считаются заполненными. Кривая десорбции разбивается на участки и последовательно рассчитывается увеличение поверхности стенок пор, освобождённых при последовательном снижении относительного давления. Объём кор, без учёта изменения толщины адсорбционной плёнки, рассчитывается по уравнению:

$$\Delta V_{ki} = \Delta A_i V_m \quad (5.63)$$

По полученным данным строится кривая распределения объёма пор по размерам, однако в данном случае, она представляет собой зависимость изменения объёма кор от среднего значения гидравлического радиуса:

$$\frac{\Delta V_k}{\Delta r_h} = f(\bar{r}_h) \quad (5.64)$$

5.2.2. Определение удельной поверхности мезопористых материалов

Для характеристики мезопористых материалов помимо распределения объёма пор по размерам также используется величина удельной поверхности. Её расчёт может быть осуществлён с использованием нескольких методов [5].

Определение удельной поверхности по методу БЭТ

Определить удельную поверхность мезопористых материалов можно с использованием *метода БЭТ*. Пределы применимости уравнения БЭТ заканчиваются до начала петли гистерезиса, соответственно использование уравнения БЭТ для изотерм IV типа возможно также как и для изотерм II типа. Расчёт удельной поверхности осуществляется с помощью величины

ёмкости монослоя, которая определяется на основании обработки экспериментальных данных по линейной форме уравнения БЭТ. Алгоритм расчёта не отличается от такового для макропористых или непористых материалов, более подробно он приведён в разделе 5.1.1.

Определение кумулятивной поверхности мезопор

Практически во всех методах расчёта распределения пор по размерам рассматривается величина поверхности стенок пор. Суммируя рассчитанные значения для всех пор в исследуемом интервале относительных давлений можно получить величину *кумулятивной (суммарной) удельной поверхности*. В том случае, если выбранная модель (преобладающая форма пор) будет верной, то величины удельных поверхностей, определённые из распределения пор по размерам и по методу БЭТ, будут сопоставимы.

Однако, как правило, данные величины довольно сильно различаются. В большинстве случаев, это связано с тем, что удельная поверхность по БЭТ является завышенной величиной из-за наличия микропор в материале.

Определение удельной поверхности методом Киселёва

Метод Киселёва позволяет рассчитать удельную поверхность мезопористого материала на основе данных о капиллярной конденсации. В этом методе рассматривается взаимосвязь между изменением химического потенциала адсорбата и изменением свободной энергии, которые происходят в адсорбционной системе в процессе капиллярной конденсации. На этой основе получено следующее уравнение для расчёта удельной поверхности:

$$S_{уд} = \frac{RT}{\sigma} \int_{A_n}^{A_k} \ln \frac{p_s}{p} dA \quad (5.65)$$

или

$$S_{уд} = \frac{RT}{\sigma} F, \quad (5.66)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкого адсорбата; A_n и A_k – значения адсорбции в начале и в конце капиллярной конденсации.

Величину F находят по площади под кривой $\ln \frac{p_s}{p} = f(A)$. Такой расчёт проводят как по изотерме адсорбции, так и по изотерме десорбции. Затем находят среднее значение F , которое и используется для расчёта удельной поверхности по уравнению (5.66).

Для проведения расчётов область капиллярной конденсации (ветви адсорбции и десорбции) разбивают на участки, для каждого из которых рассчитывают величины ΔF :

$$\Delta F_i = \Delta A_i \frac{\ln\left(\frac{p_s}{p}\right)_i + \ln\left(\frac{p_s}{p}\right)_{i+1}}{2} \quad (5.67)$$

Затем производят суммирование полученных значений ΔF_i отдельно для изотерм адсорбции и десорбции:

$$F_{\text{адс}} = \sum_{i=1}^{i=j} \Delta F_{\text{адс}i} \quad (5.68)$$

$$F_{\text{дес}} = \sum_{i=1}^{i=j} \Delta F_{\text{дес}i} \quad (5.69)$$

после чего рассчитывают среднее значение $\bar{F}$:

$$\bar{F} = \frac{F_{\text{адс}} + F_{\text{дес}}}{2} \quad (5.70)$$

И, наконец, величину удельной поверхности находят по уравнению (5.66). Необходимо иметь в виду, что рассматриваемый метод фактически позволяет определить площадь поверхности стенок кор. Для нахождения площади поверхности стенок пор в результаты расчёта необходимо вводить поправки, которые учитывают наличие на стенках пор конденсированной пленки. При этом требуется задаваться той или иной формой пор.

4.2.3. Общие рекомендации по определению характеристик мезопор

Выбор адсорбата. Для получения изотермы адсорбции – десорбции наиболее подходящим адсорбатом является азот. Использование аргона или криптона для этих целей не рекомендуется.

Выбор метода измерения. Для измерения изотермы адсорбции возможно использование статических методов измерений (объёмный и гравиметрический). В настоящее время выпускаются автоматические анализаторы, позволяющие с достаточно высокой точностью измерить величины адсорбции.

Дегазация образца. Требования к дегазации являются аналогичными требованиям для определения удельной поверхности макропористых и

непористых тел (см. раздел 5.1.4). В отличие от макропористых, дегазация мезопористых образцов может занять более длительное время.

Условия проведения измерений. Особое внимание при проведении измерений изотерм адсорбции следует обратить на чистоту адсорбата (99,9 % и выше) и глубину погружения измерительной ячейки в сосуд Дьюара. Поскольку измерения полной изотермы адсорбции и десорбции происходят в течение длительного времени, важно следить за уровнем жидкого азота [5].

5.3. Оценка параметров микропор

5.3.1. Определение объёма микропор

Одним из основных параметров микропор является их объём. При описании свойств микропористых материалов этот параметр используется значительно чаще, чем удельная поверхность. Для расчёта объёма микропор используется величина предельной адсорбции в микропорах A_0 :

$$V_0 = A_0 \cdot V_m \quad (5.71)$$

A_0 является одной из констант уравнений Дубинина (4.40, 4.43). Определение констант уравнения Дубинина–Астахова (4.43) проводится следующим образом. Вначале определяется константа n . Показатель степени n лежит в интервале от 2 до 6.

Для нахождения констант уравнения можно использовать методы, заложенные в пакетах обработки данных (Microsoft Office, Origin Lab и т.д.). Ниже представлен алгоритм графической обработки данных. Для нахождения величины A_0 строится зависимость в координатах уравнения (4.40):

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^n T^n}{E^n} \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^n$$

Величиной n задаются и выбирают значение, при котором получившаяся зависимость носит линейный характер (рис. 5.9а).

После определения показателя степени n определяют значение предельной адсорбции A_0 по отрезку, отсекаемому на оси ординат. Тангенс угла наклона прямой позволяет рассчитать характеристическую энергию адсорбции E (рис. 5.9, б).

Определение констант уравнения Дубинина–Радушкевича (4.38) (A_0 и E) проводится аналогичным образом с использованием прямой, построенной в координатах $\ln A = f \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^2$.

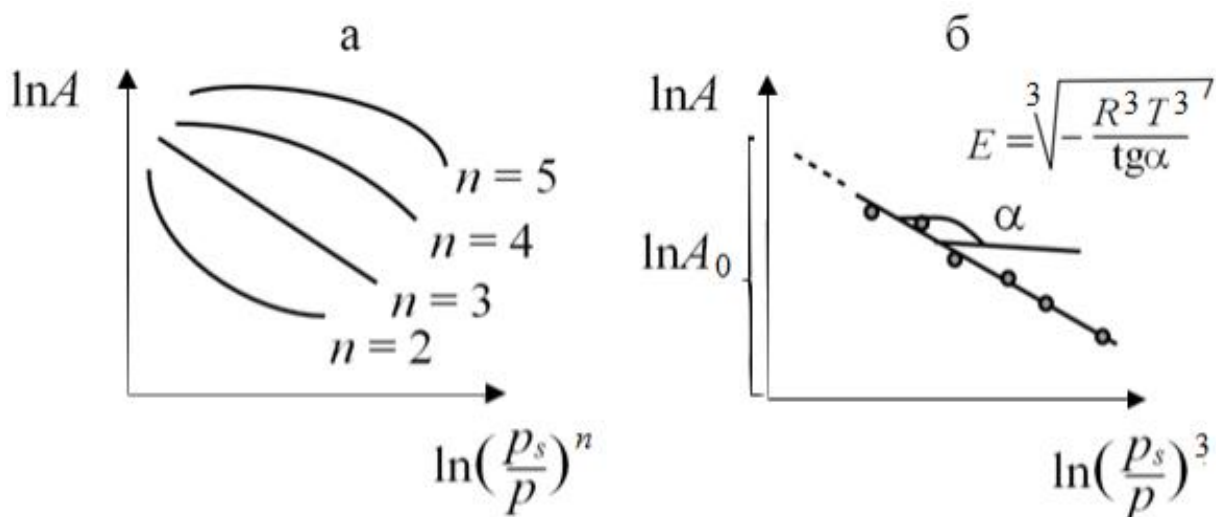


Рис. 5.9. Определение констант уравнения Дубинина–Астахова: определение n (а), определение A_0 и E (б)

Пример обработки экспериментальных данных в координатах уравнения Дубинина–Радушкевича представлен на рис. 5.10.

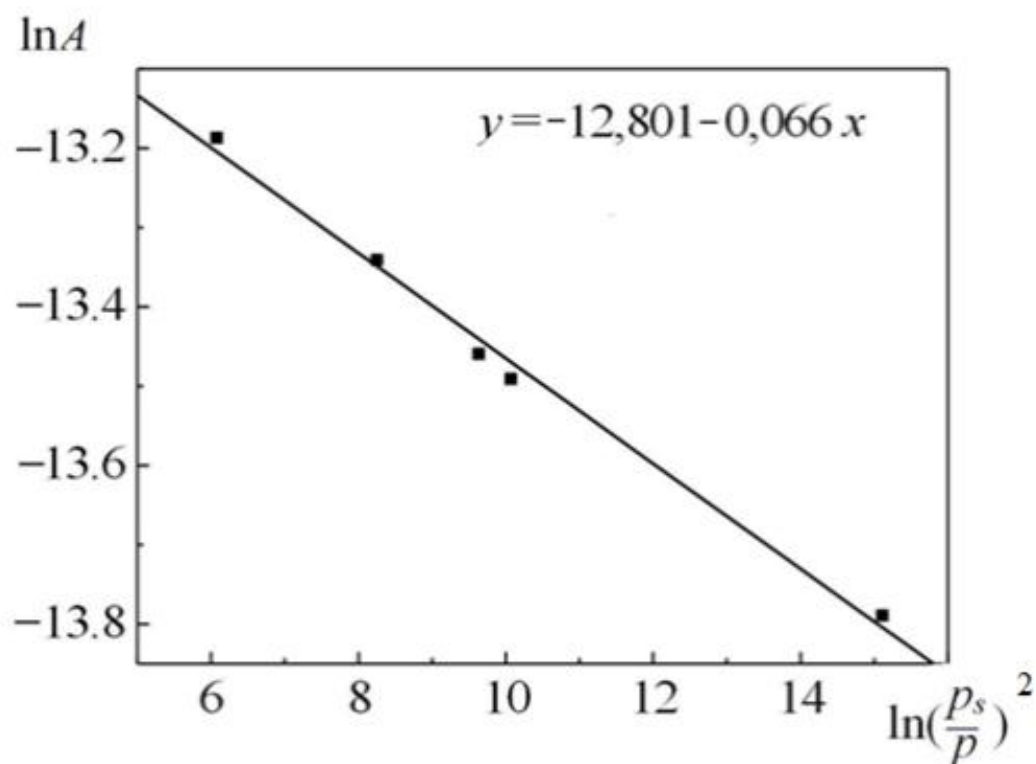


Рис. 5.10. Изотерма адсорбции N_2 на углеродном материале при 77 К в координатах уравнения Дубинина–Радушкевича

5.3.2. Определение размеров микропор и распределения объёма микропор по размерам

Помимо объёма микропор важной характеристикой является их размер. Расчёт размера (средней ширины) микропоры основан на обобщенном уравнении Дубинина-Стекли, согласно которому изотерма адсорбции в микропорах описывается уравнением:

$$A = \sum A_0 \exp \left[\left(\frac{-\varepsilon}{\beta E_0} \right) \right], \quad (5.72)$$

где E_0 – характеристическая энергия стандартного адсорбата, β – коэффициент аффинности (подобия) адсорбата к стандартному адсорбату.

При непрерывном распределении типов мест суммирование заменяется интегрированием и вводится допущение о нормальном, логнормальном или каком-либо другом распределении объема микропор по размерам. Это позволяет определять не только суммарный объем микропор, но и их средний размер. Расчет размеров микропор основан на том, что данная величина связана с характеристической энергией E_0 определенным соотношением [7].

Сопоставлением данных адсорбционных измерений с результатами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей было получено эмпирическое уравнение [7]:

$$d_p = \frac{k}{E_0}, \quad (5.73)$$

где d_p – средняя ширина щелевой микропоры, нм, k – коэффициент, равный 24 кДж·нм/моль, E_0 – характеристическая энергия стандартного адсорбата, кДж/моль.

В настоящее время для расчёта размера микропор используется эмпирическое уравнение Стекли [7]:

$$d_p = \frac{10,8}{E_0 - 11,4}, \quad (5.74)$$

где коэффициент 10,8 выражен в кДж·нм/моль, коэффициент 11,4 и E_0 – в кДж/моль.

В последние годы все чаще используются методы, позволяющие рассчитать распределение объёма микропор по размерам: *Хорвата–Кавазое (Horvarth-Kawazoe)*, *Сайто–Фолли (Saito-Foley)* и *Ченга–Янга (Cheng-Yang)*. В основе данных методов лежит расчёт параметра взаимодействия, который учитывает физико-химические свойства молекул адсорбата и адсорбента, включающие данные о поляризуемости молекул, магнитной

восприимчивости, данные о количестве молекул в монослое и количестве атомов адсорбента, приходящихся на единицу площади поверхности. Формулы для расчётов очень громоздки и, как правило, алгоритм вычислений входит в состав пакета обработки данных современных анализаторов.

Перечисленные методы отличаются моделью формы пор. Так, в уравнении Хорвата–Кавазое используется модель щелевидных пор, в уравнении Сайто–Фоли – модель цилиндрических, а в уравнении Ченга–Янга – бутылкообразных [6].

5.3.3. Сравнительные методы анализа

Достаточно редко в реальном пористом теле встречается только один класс пор. Как правило, имеется достаточно широкое распределение пор по размерам, включающее как микро-, мезо-, так и макропоры. В таком случае использование всех перечисленных теорий может дать не всегда корректный расчёт их основных параметров. Так, например, изотермы адсорбции на макро и микропористых материалах имеют одинаковую форму и относятся к I типу по классификации БДДТ (рис. 2.2). Для того чтобы определить, какого класса поры имеются в исследуемом материале, а также для отделения адсорбции в порах различного размера используются сравнительные методы анализа.

Сравнительные методы анализа основаны на стандартных изотермах адсорбции. Стандартная изотерма адсорбции представляет собой нормированную изотерму адсорбции, отнесенную к какой-либо величине.

Величины адсорбции могут быть выражены в виде абсолютных величин (метод Киселева), среднестатистической толщины адсорбционной плёнки (*t*-метод де Бура), величины α_s (метод Синга) и др.[3, 5].

***t*-метод Де-Бура (*t*-plot)** заключается в построении зависимости величины адсорбции от толщины адсорбционной плёнки на стандартном образце.

Для ряда оксидных материалов было установлено, что среднестатистическая толщина адсорбционной плёнки может быть рассчитана согласно уравнению (5.13) при условии, что адсорбат имеет плотность нормальной жидкости:

$$t = \frac{A_n V_m}{S_{уд}},$$

Экспериментально полученная изотерма адсорбции $A = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$ на исследуемом образце пересчитывается в зависимость $A = f(t)$. Каждому значению относительного давления соответствует определенное значение толщины адсорбционной плёнки. Т.о. по зависимости $t = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$ проводится пересчёт значений относительного давления в значения толщины адсорбционной плёнки. Форма кривой будет зависеть от типа преобладающих пор в материале (рис. 5.11).

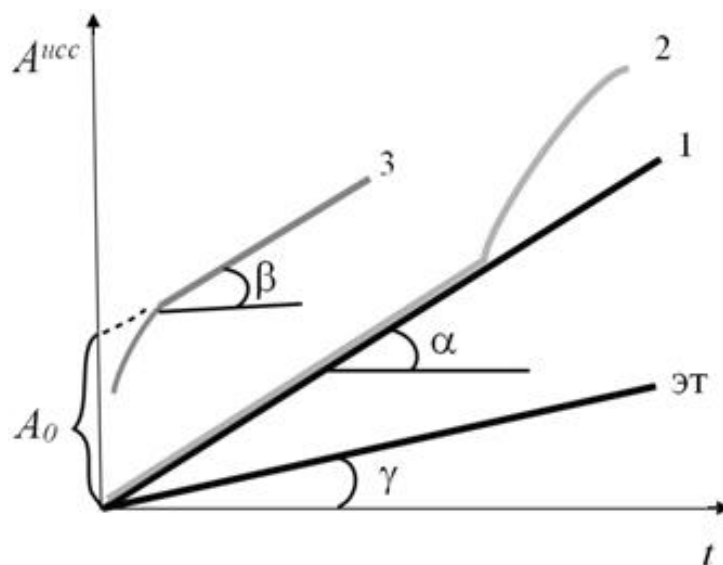


Рис. 5.11. Графический вид изотерм, рассчитанных согласно t -методу Де-Бура, на материалах, содержащих: макро– (кривая 1), мезо– (кривая 2), микропоры (кривая 3)

Так, например, если исследуемый образец является макропористым, то зависимость будет представлена прямой линией (рис 5.11, кривая 1), выходящей из начала координат. При этом тангенс угла наклона прямой будет пропорционален удельной поверхности образца:

$$S_{уд} = \operatorname{tg} \alpha V_m \quad (5.75)$$

В том случае, если образец содержит мезопоры (рис 5.11, кривая 2), на зависимости в области давлений $\frac{p}{p_s} > 0,4$ будет наблюдаться отклонение от линейности, связанное с капиллярной конденсацией.

При наличии микропор (рис 5.11, кривая 3), количество адсорбированного вещества резко возрастает в области низких давлений, что приведет к изменениям формы кривой на t -графике. В области средних давлений график останется линейным.

По отрезку, отсекаемому на оси ординат можно определить величину

A_0 , с помощью которой рассчитывается объём микропор по уравнению (5.71). А по тангенсу угла наклона прямолинейного участка можно определить величину внешней удельной поверхности (поверхность зёрен материала, без учёта поверхности микропор):

$$S_{уд}^{BH} = \operatorname{tg} \beta \cdot V_m \quad (5.76)$$

α_s -метод, предложенный Сингом, основан на использовании не абсолютной, а относительной величины адсорбции на стандартном образце – α_s . Данная величина представляет собой отношение текущей величины адсорбции к адсорбции при величине относительного давления 0,4. Выбор относительного давления $\left(\frac{p}{p_s} = 0,4\right)$ связан с тем, что при данном значении заканчивается заполнение микропор, а заполнение мезопор еще не началось.

Из экспериментальных данных на эталонном образце рассчитывается значение α_s . Нормализованный таким образом график строится в виде зависимости $\alpha_s = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$ (рис. 5.12). В качестве эталона выступает непористый материал такой же химической природы, как и исследуемый образец. Удельная поверхность эталона должна быть известна.

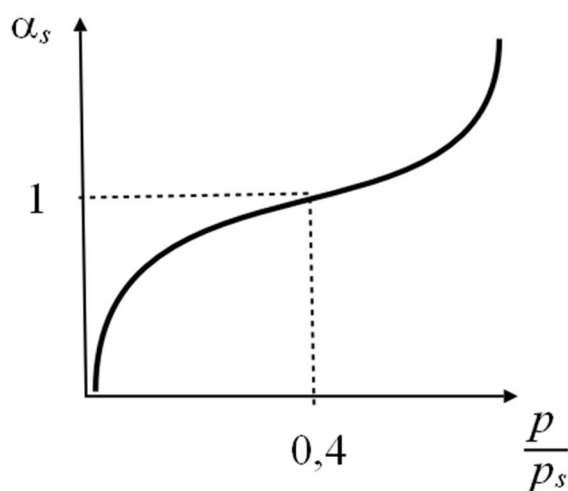


Рис. 5.12. Нормализованный график – зависимость α_s от величины относительного давления

С помощью этого графика полученную изотерму на исследуемом образце перестраивают в зависимость $A = f(\alpha_s)$. Каждому значению относительного давления соответствует величина α_s . Заменяя относительное давление на α_s , получают зависимость вида $A = f(\alpha_s)$. Графический вид изотерм, рассчитанных данным методом, представлен на рис. 5.13.

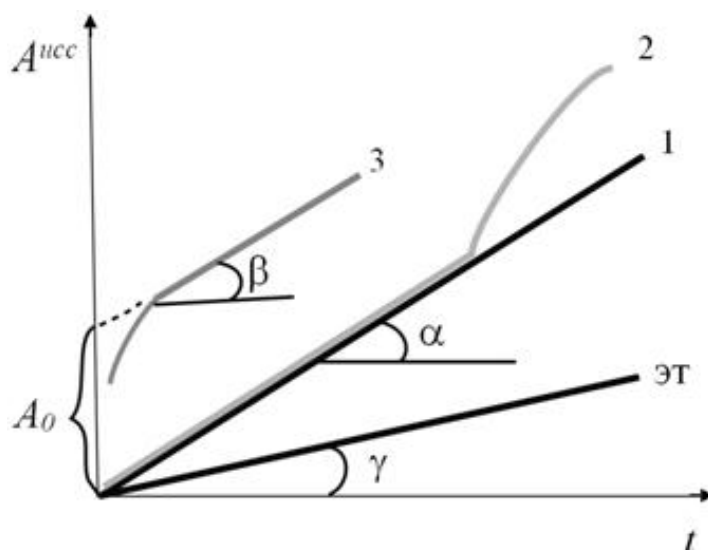


Рис. 5.13. Графический вид изотерм, рассчитанных согласно α_s -методу, на материалах, содержащих: макро – (1), мезо – (2), микропоры (3)

Анализ полученных зависимостей производится аналогично t -методу Де-Бура. Для непористого образца (рис. 5.13, кривая 1) на графике будет наблюдаться линейная зависимость, как и для эталонного образца.

По отношению тангенсов угла наклона данных прямых можно рассчитать удельную поверхность исследуемого материала:

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \gamma} = \frac{S_{\text{уд}}}{S_{\text{уд}}^{\text{ЭТ}}} \quad (5.77)$$

При наличии мезопор (рис. 5.13, кривая 2) на α_s -графике наблюдается отклонение от линейности в области высоких относительных давлений. В случае, когда образец содержит микропоры (рис. 5.13, кривая 3), отклонения от прямой наблюдаются при относительно невысоких давлениях. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, представляет собой величину A_0 , по которой затем рассчитывается объём микропор. По отношению тангенсов угла наклона прямолинейного участка и зависимости для эталона, рассчитывается внешняя удельная поверхность:

$$\frac{b_3}{b_{\text{ЭТ}}} = \frac{S_{\text{уд}}^{\text{ВН}}}{S_{\text{уд}}^{\text{ЭТ}}} \quad (5.78)$$

К сравнительным методам анализа также относится метод сравнительных графиков (F -ratio). Суть этого метода состоит в сравнении изотерм адсорбции на исследуемом и эталонном образцах. В качестве эталона, как и в α_s -методе используется непористый образец такой же химической природы. Сравнение осуществляется вычислением значения F (отношение величин адсорбции при одинаковом значении относительного

давления) и построением графика $F = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$. В случае наличия мезопор будет наблюдаться отклонение от прямой линии.

5.3.4. Общие рекомендации по определению характеристик микропор

Выбор адсорбата. Для изучения адсорбции на микропористых адсорбентах используется целый ряд адсорбатов: азот, аргон, диоксид углерода, бензол и некоторые другие.

Выбор метода измерения. Для измерения изотермы адсорбции возможно использование статических методов измерений (объёмный и гравиметрический).

Дегазация образца. Для полного удаления физически адсорбированных компонентов из микропор необходимо проводить дегазацию при высоких температурах (350–400 °С). Обычно достаточно проводить процесс в течение 6–10 ч.

Условия проведения измерений. Особое внимание при проведении измерений следует обратить на время установления равновесия. Поскольку в микропорах адсорбционное равновесие достигается продолжительное время (несколько часов), то необходимо обеспечить достижение этого равновесия перед установкой следующего значения относительного давления.

Также важна чистота используемого адсорбата (99,9 % и выше) и поддержание необходимой глубины погружения измерительной ячейки в сосуд Дьюара. Поскольку измерение изотермы адсорбции происходит в течение длительного времени, важно следить за уровнем жидкого азота в сосуде Дьюара [5].

6. ПРИМЕРЫ РАСЧЁТОВ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

6.1. Определение удельной поверхности

Экспериментально была измерена изотерма адсорбции азота при 77 К на порошкообразном макропористом α - Al_2O_3 . На рис. 6.1 представлен её графический вид, а данные для построения приведены в приложении в табл.1. Как видно из рис. 6.1, изотерма адсорбции относится ко II типу по классификации БДДТ, что свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции.

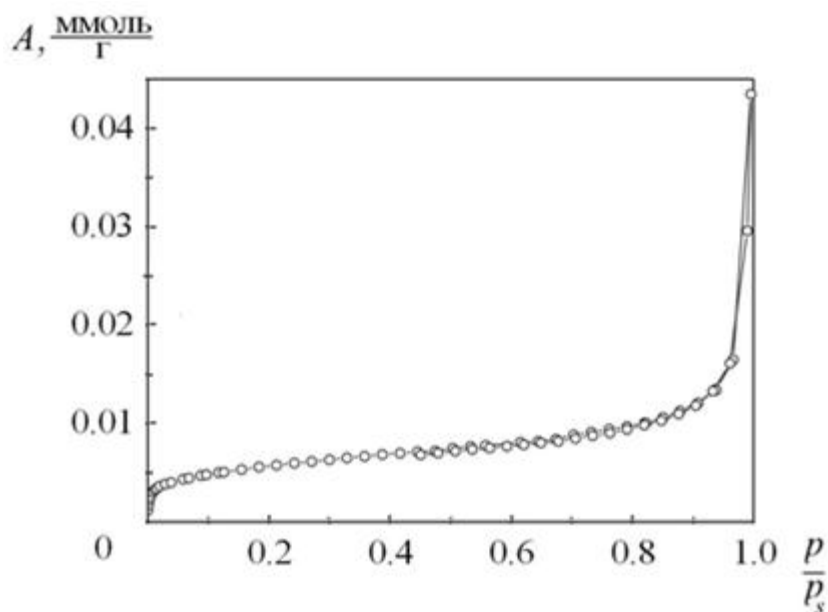


Рис. 6.1. Изотерма адсорбции азота при 77 К на α - Al_2O_3

Определение удельной поверхности по уравнению БЭТ

Для определения удельной поверхности по БЭТ представим экспериментальные данные в координатах линейной формы уравнения БЭТ (5.2), используя экспериментальные точки, соответствующие пределам применимости данного уравнения. Исходные данные и результаты расчетов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Данные для построения зависимости в координатах линейной формы уравнения БЭТ

$\frac{p}{p_s}$	0.058	0.068	0.096	0.116	0.154	0.183	0.212	0.241
$A, \text{ммоль/г}$	0.0043	0.0044	0.0048	0.0049	0.0053	0.0056	0.0058	0.0059
$\frac{\frac{p}{p_s}}{A\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)}, \text{г/моль}$	14321.9	16364.2	22397.6	26538.2	34453.3	40388.9	46777.4	53286.3

На основании рассчитанных значений строим график в координатах линейной формы уравнения БЭТ $\frac{\frac{p}{p_s}}{A\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$ (рис. 6.2).

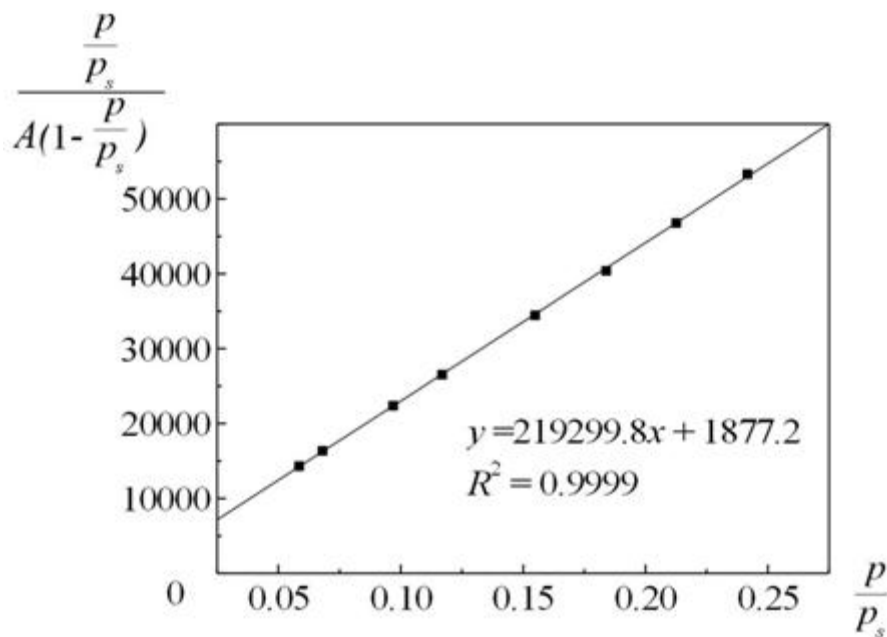


Рис. 6.2. Изотерма адсорбции азота при 77 К на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Как видно из рис. 6.2, экспериментальные точки отлично ложатся на прямую, а квадрат коэффициента корреляции составляет 0,9999.

Из графика находим:

$$\frac{1}{A_{\infty}C} = 1877,2 \text{ г/моль}$$

$$\frac{C-1}{A_{\infty}C} = 219299,8 \text{ г/моль}$$

Отсюда рассчитываем величину $A_{\infty} = 0,0045$ ммоль/г и значение удельной поверхности (по уравнению 4.1):

$$S_{\text{уд}} = 0,0045 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,162 \cdot 10^{-18} = 0,44 \text{ м}^2/\text{г}$$

Определение удельной поверхности по уравнению Гаркинса–Юра

Для определения удельной поверхности по уравнению Гаркинса–Юра представим экспериментальные данные в координатах этого уравнения (4.19). Исходные данные и результаты расчётов приведены в табл. 5.

Таблица 5

**Данные для построения зависимости в координатах уравнения
Гаркинса–Юра**

$\frac{p}{p_s}$	0.028	0.068	0.116	0.183	0.270	0.358	0.445	0.532
A , ммоль/г	0.0038	0.0044	0.0049	0.0056	0.0061	0.0066	0.0071	0.0076
$\ln \frac{p}{p_s}$	-3.540	-2.688	-2.146	-1.693	-1.307	-1.027	-0.809	-0.630
$\frac{1}{A^2}$, $\frac{\text{г}^2}{\text{ммоль}^2}$	67816.8	50272.4	40160.4	32116.7	26699.1	22477.5	19615.6	17042.8

На основании рассчитанных значений, строим зависимость в координатах $\ln \frac{p}{p_s} = f\left(\frac{1}{A^2}\right)$ (рис. 6.3).

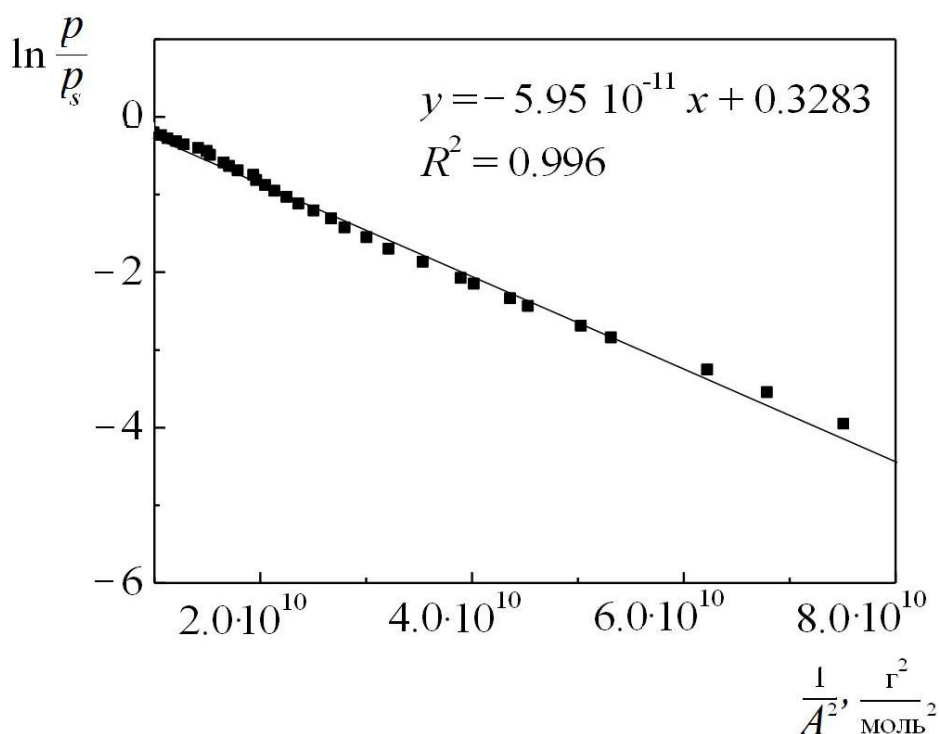


Рис. 6.3. Изотерма адсорбции N₂ при 77 К на α-Al₂O₃ в координатах уравнения Гаркинса–Юра

Как видно из рис. 6.3., экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую в интервале относительных давлений 0,028 – 0,532, при этом квадрат коэффициента корреляции составляет 0,996.

По тангенсу угла наклона прямой определяем константу C , которая составляет $5,95 \cdot 10^{-11}$ моль²/г².

Для расчёта удельной поверхности воспользуемся уравнением (5.8), в котором константа $K_{ГЮ}$ для азота равна $9,09 \cdot 10^4$ м²/моль:

$$S_{уд} = 9,09 \cdot 10^{-34} \cdot \sqrt{5,95 \cdot 10^{-11}} = 0,70 \text{ м}^2/\text{г}.$$

6.2. Расчёт характеристик мезопор

Основной задачей анализа применительно к мезопористым материалам является расчёт и построение кривых распределения объёма пор по размерам.

На рис. 6.4 представлена изотерма адсорбции N_2 при 77 К на порошкообразном мезопористом образце $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Исходные данные для её построения приведены в приложении (табл. 2). Как видно из представленных данных, наблюдается несовпадение изотерм адсорбции и десорбции в области относительных давлений от 0,55 до 0,995, что свидетельствует о протекании капиллярной конденсации и наличии мезопор.

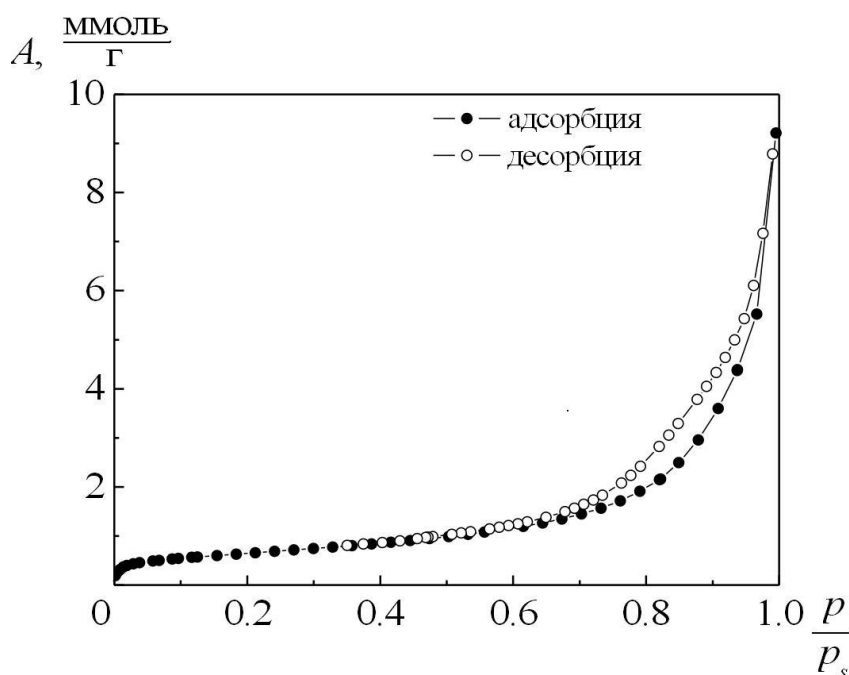


Рис. 6.4. Изотерма адсорбции N_2 на мезопористом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 77 К

В основе расчёта распределения пор по размерам лежит определение размера пор (радиуса, диаметра) и их объёма. В простейшем случае можно пренебречь толщиной адсорбционной плёнки на стенках пор. Для расчёта радиуса пор можно использовать уравнение Кельвина (4.29), а для расчёта объёма мезопор уравнение (5.11).

**Расчет распределения пор по размерам методом Фостера
(без учёта толщины адсорбционной пленки)**

Для выбора формы уравнения Кельвина необходимо задаться формой пор. Для этого воспользуемся классификацией петель гистерезиса (рис. 4.6). Экспериментально полученная изотерма адсорбции относится к типу НЗ, ей соответствуют щелевидные поры. Поэтому для расчёта объёма пор можно использовать только изотерму десорбции, а для расчёта размера пор – уравнение Кельвина для цилиндрического мениска жидкости:

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \frac{2\sigma V_m \cos \theta}{RT d_p}, \quad (6.1)$$

где d_p – ширина поры.

Поверхностное натяжение азота в расчётах принимали равным 8,72 мДж/м², молярный объём – 34,7 см³/моль.

Исходные данные и результаты расчёта для построения интегральной кривой распределения объёма пор по размерам представлены в табл. 6.

Объём пор, соответствующий величине адсорбции при максимальном значении относительного давления, является суммарным (кумулятивным) объёмом мезопор. Для данного образца суммарный объём мезопор, рассчитанный методом Фостера составляет ~ 0,32 см³/г.

Таблица 6

**Результаты расчёта интегральной кривой распределения объёма
пор по размерам для образца γ -Al₂O₃ методом Фостера**

Относительное давление $\frac{p}{p_s}$	Величина адсорбции A , ммоль/г	Ширина поры d_p , нм	Объём пор, V_p , см ³ /г
0.9952	9.216	393.59	0.3198
0.9757	7.167	76.90	0.2487
0.9474	5.431	34.99	0.1884
0.9189	4.640	22.35	0.1610
0.9051	4.331	18.96	0.1503
0.8766	3.785	14.35	0.1314
0.8482	3.292	11.49	0.1142
0.8195	2.828	9.50	0.0981
0.7770	2.234	7.49	0.0775
0.7627	2.077	6.98	0.0721
0.7343	1.832	6.12	0.0636
0.7062	1.645	5.43	0.0571

0.6777	1.498	4.86	0.0520
0.6495	1.382	4.38	0.0479
0.6070	1.248	3.79	0.0433
0.5788	1.178	3.46	0.0409
0.5358	1.087	3.03	0.0377

Интегральная кривая распределения объёма пор по размерам, построенная по данным табл. 6, представлена на рис. 6.5а.

Для построения дифференциальной кривой рассчитывают отношение $\frac{\Delta V_p}{\Delta d_p}$ и средний размер пор для вычисляемых интервалов $\bar{d}_p$. Результаты расчётов приведены в табл. 7, а дифференциальная кривая представлена на рис. 6.5б.

Таблица 7

Данные для построения дифференциальной кривой распределения объёма пор по размерам для образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ширина поры d , нм	Средняя ширина поры $\bar{d}_p$, нм	Объём пор V_p , см ³ /г	$\frac{\Delta V_p}{\Delta d_p}$, см ³ /г·нм
393.59	-	0.3198	
76.90	235.24	0.2487	0.0004
34.99	55.94	0.1884	0.0029
22.35	28.67	0.1610	0.0043
18.96	20.66	0.1503	0.0063
14.35	16.66	0.1314	0.0082
11.49	12.92	0.1142	0.0119
9.50	10.49	0.0981	0.0162
7.49	8.50	0.0775	0.0206
6.98	7.24	0.0721	0.0212
6.12	6.55	0.0636	0.0199
5.43	5.78	0.0571	0.0188
4.86	5.15	0.0520	0.0177
4.38	4.62	0.0479	0.0169
3.79	4.08	0.0433	0.0156
3.46	3.62	0.0409	0.0150
3.03	3.24	0.0377	0.0147

Как видно из рис. 6.5б, исследуемый образец обладает довольно широким распределением объёма пор по размерам; наивероятнейший размер пор составляет ~ 8 нм.

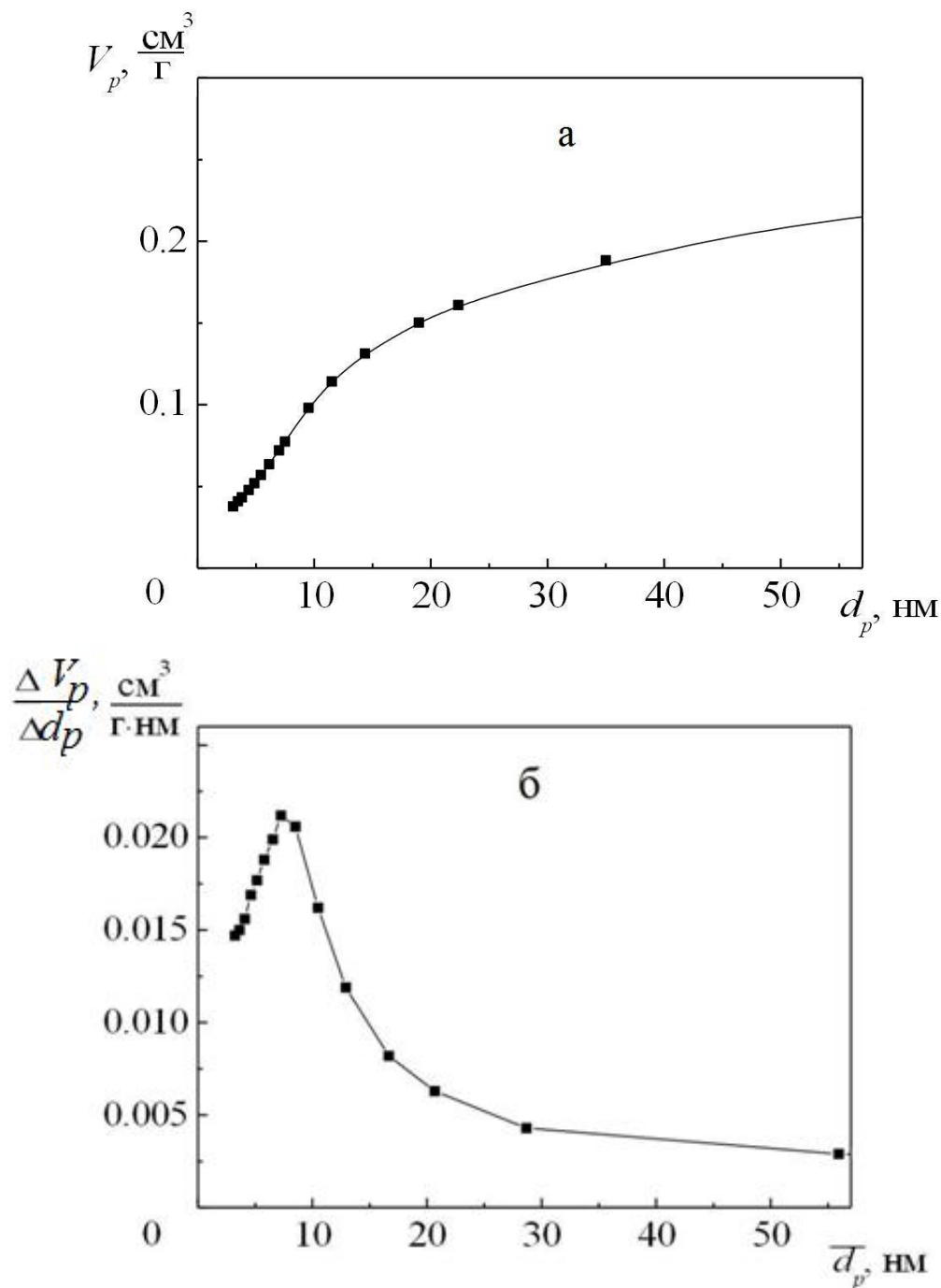


Рис. 6.5. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения объёма пор по размерам для образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, рассчитанные методом Фостера

***Расчёт распределения объёма пор по размерам методом Пирса
(с учётом толщины адсорбционной плёнки)***

Расчёт размеров пор методом Пирса проводится с учётом толщины адсорбционной плёнки. При этом для нахождения объёма пор используется величина поверхности стенок пор. Уравнения для расчёта приведены на стр. 57-60. Расчёт предполагает определенную форму пор. Как и в предыдущем случае, используем модель щелевых пор.

В табл. 8 приведены результаты расчёта, необходимые для построения кривых распределения пор для образца мезопористого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На основании этих данных построены интегральные и дифференциальные кривые распределения объёма пор (рис. 6.6) и поверхности пор (рис. 6.7) по размерам.

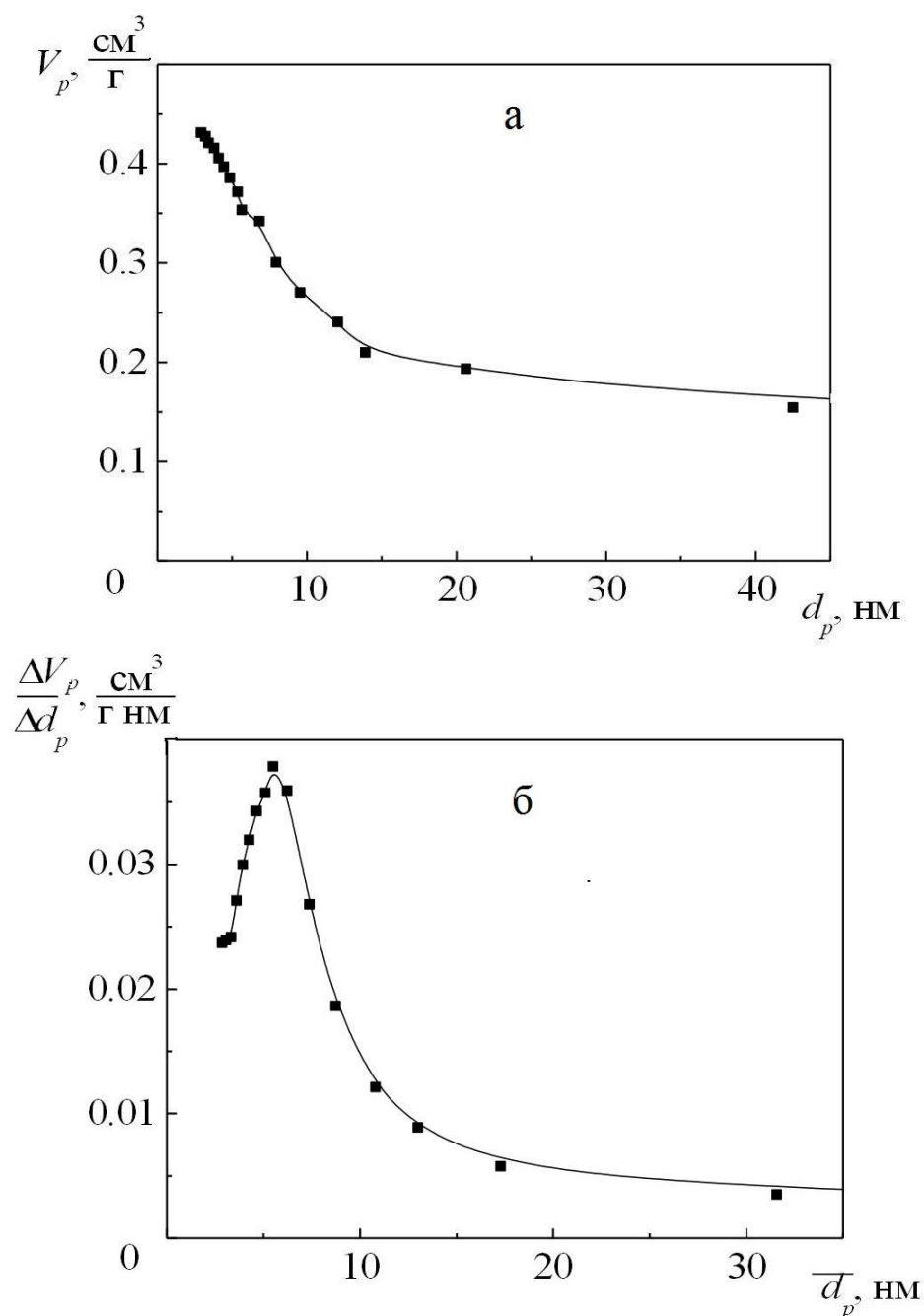


Рис. 6.6. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения объёма пор по размерам для образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, рассчитанные методом Пирса

Как видно из полученных данных, наивероятнейший размер пор, найденный по методу Пирса, составляет 5,5 нм (если использовать распределение объёма пор по размерам), а суммарный объём мезопор $\sim 0,42$ $\text{см}^3/\text{г}$.

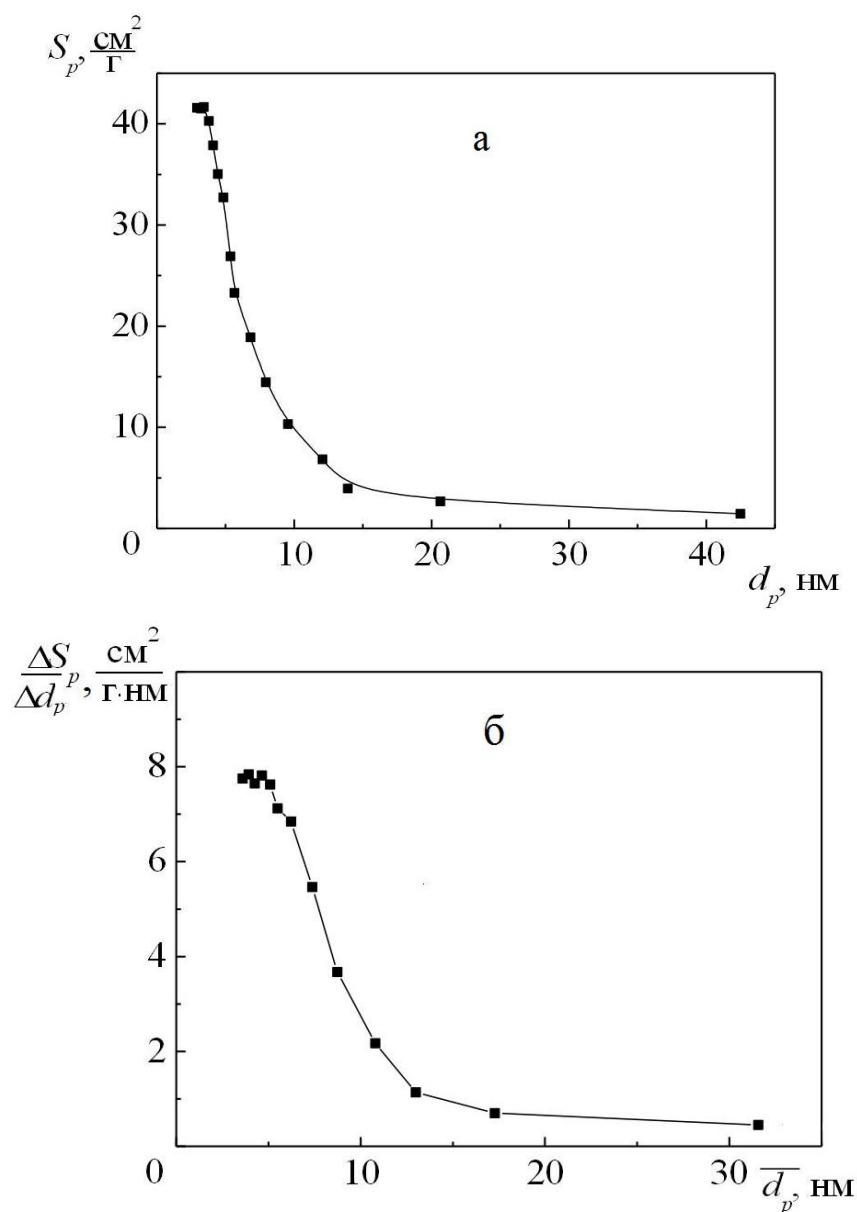


Рис. 6.7. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения поверхности пор по размерам для образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, рассчитанные методом Пирса

Как видно из проведённых расчётов, учёт толщины адсорбционной плёнки при расчетах распределения пор по размерам вносит существенную поправку, что позволяет более точно определить преобладающий размер пор. В случае использования в качестве примера мезопористого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ преобладающий размер, определённый методом Фостера, оказался завышенным на 2,5 нм и составил 8 нм (рис. 6.6).

Таблица 8

Данные для расчёта распределения объёма и поверхности пор по размерам по методу Пирса

$\frac{p}{p_s}$	A	dr_{ki}	t_i	d_{pi}	$\bar{d}_{ki}$	$\bar{d}_{pi}$	Δd_{pi}	Δt_i	ΔA_i	ΔV_i	ΔV_{fi}	ΔV_{ki}	ΔV_{pi}	V_{pi}	ΔS_{pi}	S_{pi}	$\frac{\Delta V_{pi}}{\Delta d_{pi}}$	$\frac{\Delta S_{pi}}{\Delta d_{pi}}$
0.99	9.22	196.2	3.59	203.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.93	5.00	13.64	1.48	16.59	104.9	110.0	186.8	2.11	4.22	0.1460	0.0000	0.1460	0.1604	0.1604	1.4582	0	0.0009	0.0078
0.92	4.64	11.14	1.38	13.90	12.39	15.25	2.69	0.10	0.36	0.0123	0.0001	0.0122	0.0185	0.1789	1.2109	1.4582	0.0069	0.4504
0.91	4.33	9.45	1.31	12.06	10.30	12.98	1.84	0.07	0.31	0.0107	0.0002	0.0105	0.0167	0.1956	1.2870	2.6691	0.0091	0.6995
0.88	3.79	7.16	1.19	9.54	8.30	10.80	2.53	0.12	0.55	0.0189	0.0005	0.0184	0.0311	0.2267	2.8821	3.9562	0.0123	1.1405
0.85	3.29	5.73	1.10	7.94	6.44	8.74	1.60	0.09	0.49	0.0171	0.0006	0.0165	0.0303	0.2570	3.4723	6.8383	0.0190	2.1698
0.82	2.83	4.73	1.04	6.81	5.23	7.37	1.13	0.07	0.46	0.0161	0.0007	0.0154	0.0305	0.2875	4.1394	10.3106	0.0271	3.6729
0.79	2.42	4.03	0.98	5.99	4.38	6.40	0.81	0.05	0.41	0.0141	0.0008	0.0133	0.0285	0.3160	4.4447	14.4500	0.0350	5.4655
0.76	2.08	3.48	0.94	5.35	3.75	5.67	0.64	0.05	0.34	0.0118	0.0009	0.0110	0.0250	0.3410	4.4090	18.8948	0.0388	6.8467
0.73	1.83	3.05	0.90	4.84	3.27	5.10	0.51	0.04	0.25	0.0085	0.0009	0.0076	0.0184	0.3594	3.6104	23.3038	0.0363	7.1218
0.68	1.50	2.42	0.83	4.08	2.74	4.46	0.76	0.07	0.33	0.0115	0.0018	0.0098	0.0259	0.3853	5.8118	26.9142	0.0340	7.6250
0.65	1.38	2.18	0.80	3.79	2.30	3.93	0.30	0.03	0.12	0.0040	0.0009	0.0031	0.0091	0.3944	2.3123	32.7259	0.0307	7.8154
0.61	1.25	1.89	0.76	3.41	2.04	3.60	0.37	0.04	0.13	0.0046	0.0013	0.0033	0.0102	0.4047	2.8453	35.0382	0.0275	7.6505
0.56	1.14	1.65	0.73	3.11	1.77	3.26	0.31	0.03	0.10	0.0036	0.0013	0.0023	0.0078	0.4125	2.4036	37.8835	0.0256	7.8421
0.54	1.09	1.51	0.71	2.93	1.58	3.02	0.18	0.02	0.06	0.0020	0.0008	0.0012	0.0042	0.4167	1.3978	40.2871	0.0234	7.7547
0.51	1.04	1.39	0.69	2.77	1.45	2.85	0.16	0.02	0.05	0.0018	0.0008	0.0010	0.0037	0.4204	1.2988	41.6849	0.0233	8.1829
0.48	0.99	1.28	0.67	2.62	1.34	2.69	0.15	0.02	0.05	0.0016	0.0008	0.0008	0.0034	0.4239	1.2673	41.5255	0.0232	8.6045

Размеры пор и толшины плёнок даны в нм, объёмы пор – в см³/г, площадь поверхности – в м²/г.

Определение удельной поверхности

Метод Пирса (и другие методы, использующие в расчётах величину площади поверхности стенок пор) позволяют помимо объёма пор рассчитать и величину кумулятивной площади поверхности (табл. 8). Для исследуемого образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ она составила $\sim 41,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Расчёт удельной поверхности мезопористого образца методом Киселева

Безмодельный метод основан на вычислении величины $\bar{F}$ (см. раздел 5.2.2), которая позволяет найти значение удельной поверхности по уравнению (5.65). Для этого экспериментальные данные представляют в координатах $\ln \frac{p_s}{p} = f(A)$, как это показано на рис. 6.8. Данные, необходимые для расчёта, и результаты расчёта, приведены в табл. 9.

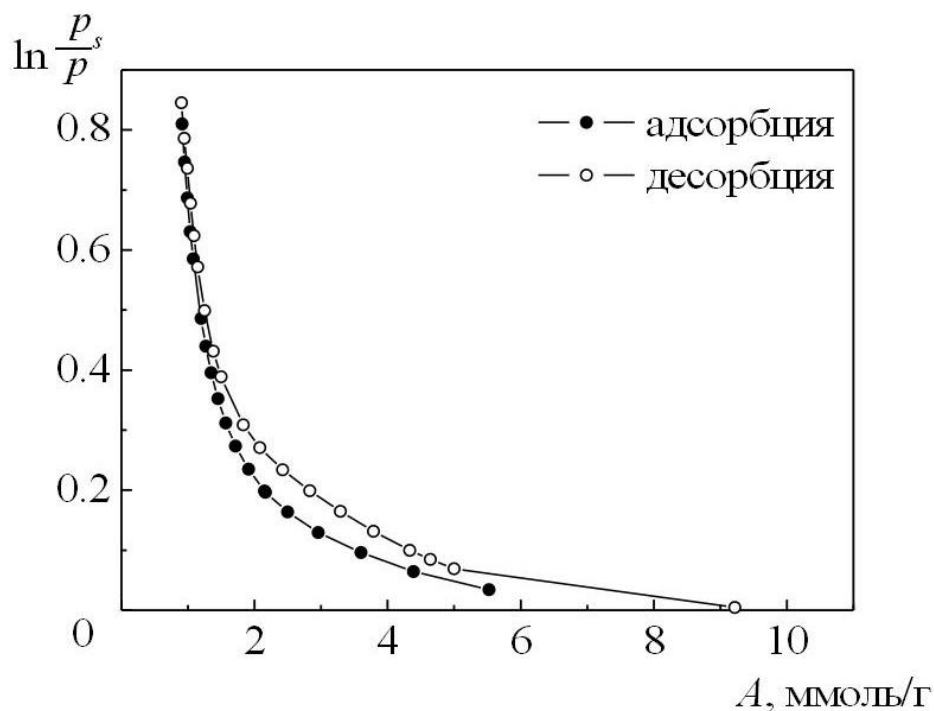


Рис. 6.8. Изотерма адсорбции N_2 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 77 К

Таблица 9

**Результаты определения удельной поверхности безмоделльным
методом Киселёва**

Адсорбция					Десорбция				
$\frac{p}{p_s}$	A, ммоль/г	ΔA , ммоль/г	$\ln \frac{p}{p_s}$	$\Delta F_{\text{адс}}$, ммоль/г	$\frac{p}{p_s}$	A, ммоль/г	ΔA , ммоль/г	$\ln \frac{p}{p_s}$	$\Delta F_{\text{дес}}$, ммоль/г
0.445	0.9090		0.810		0.995	9.2156		0.005	
0.474	0.9474	0.0384	0.747	0.0299	0.933	4.9966	0.3565	0.069	0.0274
0.503	0.9898	0.0424	0.687	0.0304	0.919	4.6401	0.3095	0.085	0.0285
0.532	1.0330	0.0432	0.631	0.0285	0.905	4.3305	0.5451	0.100	0.0631
0.557	1.0779	0.0449	0.586	0.0273	0.877	3.7854	0.4935	0.132	0.0731
0.615	1.1946	0.1167	0.486	0.0625	0.848	3.2920	0.4642	0.165	0.0844
0.644	1.2655	0.0709	0.440	0.0328	0.819	2.8278	0.4080	0.199	0.0883
0.673	1.3484	0.0829	0.396	0.0346	0.791	2.4198	0.3423	0.234	0.0864
0.703	1.4481	0.0997	0.353	0.0373	0.763	2.0775	0.2453	0.271	0.0711
0.732	1.5682	0.1201	0.312	0.0399	0.734	1.8322	0.3338	0.309	0.1164
0.761	1.7147	0.1465	0.273	0.0429	0.678	1.4984	0.1169	0.389	0.0480
0.790	1.9096	0.1949	0.235	0.0495	0.649	1.3815	0.1331	0.432	0.0620
0.820	2.1505	0.2409	0.199	0.0522	0.607	1.2484	0.1035	0.499	0.0554
0.821	2.1614	0.0109	0.197	0.0022	0.565	1.1449	0.0578	0.572	0.0346
0.849	2.4955	0.3341	0.164	0.0602	0.536	1.0871	0.0510	0.624	0.0332
0.878	2.9562	0.4607	0.130	0.0675	0.508	1.0361	0.0466	0.678	0.0330
0.908	3.5980	0.6418	0.096	0.0725	0.479	0.9895	0.0448	0.736	0.0341
0.937	4.3885	0.7905	0.065	0.0637	0.456	0.9446	0.0416	0.786	0.0339
0.966	5.5218	1.1333	0.034	0.0561	0.429	0.9030	0.9030	0.845	0.3816
$\Sigma \Delta F_{\text{адс}} = 0,7901$ ммоль/г					$\Sigma \Delta F_{\text{дес}} = 1,3546$ ммоль/г				

Среднее значение $\bar{F}$ составляет $\frac{(0,7901+1,3546)}{2} \approx 1,07$, значение удельной поверхности:

$$S_{\text{уд}} = \frac{RT}{\sigma} \bar{F} = \frac{8,314 \cdot 77}{8,72} \cdot 1,07 = 78,6 \text{ м}^2/\text{г}$$

Расчёт удельной поверхности мезопористого образца методом БЭТ

Для расчёта удельной поверхности методом БЭТ воспользуемся алгоритмом, приведённым в разделе 6.1. Исходные данные, приведённые в приложении (табл. 2), пересчитываем в значения, на основании которых строится зависимость в координатах линейной формы уравнения БЭТ. Результаты расчётов представлены на рис. 6.9. Из уравнения прямой находим A_∞ , а затем рассчитываем величину удельной поверхности образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая составила 52,1 м²/г.

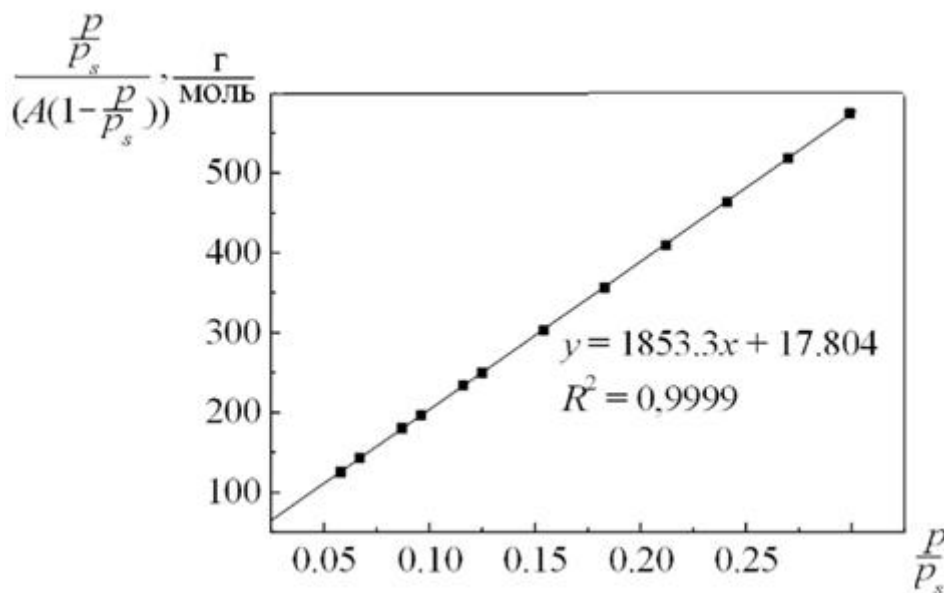


Рис. 6.9. Изотерма адсорбции азота при 77 К на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Как видно из представленных расчётов величина удельной поверхности мезопористого образца зависит от метода её определения.

Кумулятивная поверхность, рассчитанная методом Пирса по данным капиллярной конденсации, составила 41,5 м²/г. Удельная поверхность, определённая методом БЭТ, равна 52,1 м²/г. Расхождение величин составляет порядка 20 %. Это может быть обусловлено наличием в образце других форм мезопор (например, цилиндрических), а также макропор и микропор.

Значение удельной поверхности, найдённое методом Киселева, обычно меньше удельной поверхности, определённой методом БЭТ, поскольку фактически речь идёт об удельной поверхности, обусловленной стенками кор. В приведённом примере удельная поверхность выглядит несколько завышенной. Это может быть связано с наличием в материале конических пор или пор более сложной формы с непостоянным сечением по длине. Наличие таких пор противоречит одному из допущений, принятому при выводе уравнения, что может служить причиной ошибки в определении удельной поверхности.

6.3. Определение объёма микропор

Основной характеристикой микропористых материалов является объём микропор. В качестве примера, рассмотрим расчёт объёма микропор по данным адсорбции азота при 77 К на образце активированного угля. Исходные данные представлены в приложении (табл. 3), на основании которых была построена изотерма адсорбции (рис. 6.10). Как видно из рис. 6.10, на начальном участке изотермы присутствует резкий рост адсорбции в области малых значений относительных давлений, что свидетельствует об адсорбции в микропорах.

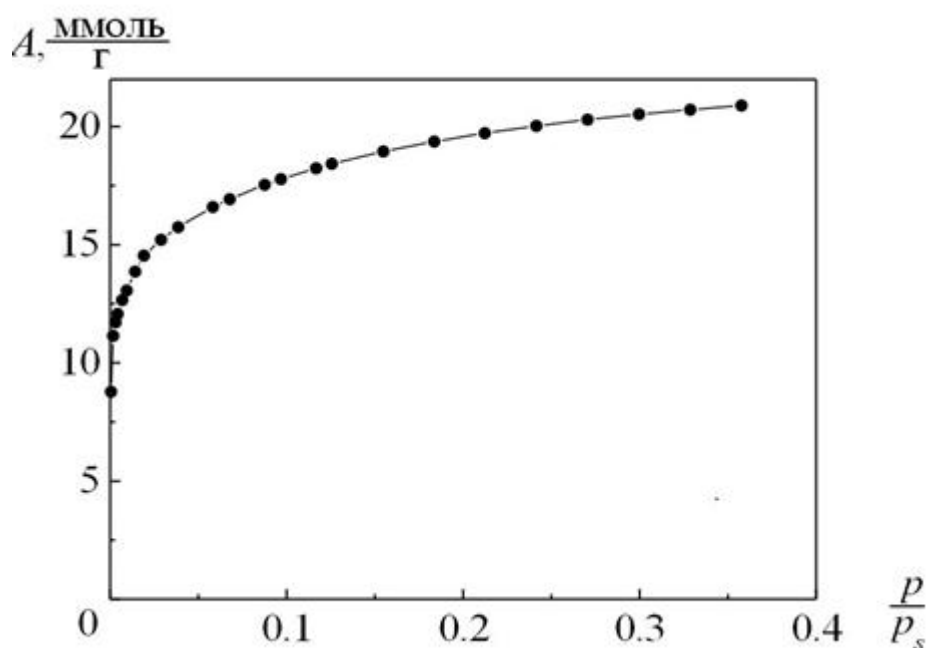


Рис. 6.10. Изотерма адсорбции N₂ на образце активированного угля при 77 К

Для определения объёма микропор необходимо определить величину предельной адсорбции в микропорах A_0 . Для этого воспользуемся уравнением Дубинина–Радушкевича (4.40).

Данные, необходимые для построения изотермы в координатах логарифмической формы уравнения Дубинина–Радушкевича, представлены в табл. 11. Зависимость, построенная по данным табл. 10, приведена на рис. 6.11.

Таблица 10

Данные для построения изотермы в координатах логарифмической формы уравнения Дубинина–Радускевича

$\frac{p}{p_s}$	A, ммоль/г	$\ln\left(\frac{p}{p_s}\right)^2$	$\ln A$
0.0042	12.07	29.744	2.491
0.0068	12.65	24.821	2.538
0.0093	13.06	21.791	2.570
0.0142	13.87	18.083	2.630
0.0191	14.53	15.658	2.677
0.0287	15.21	12.586	2.722
0.0385	15.74	10.599	2.756
0.0582	16.59	8.081	2.809
0.0678	16.93	7.242	2.829
0.0876	17.54	5.929	2.864
0.0966	17.77	5.459	2.878
0.0042	12.07	29.744	2.491
0.0068	12.65	24.821	2.538
0.0093	13.06	21.791	2.570

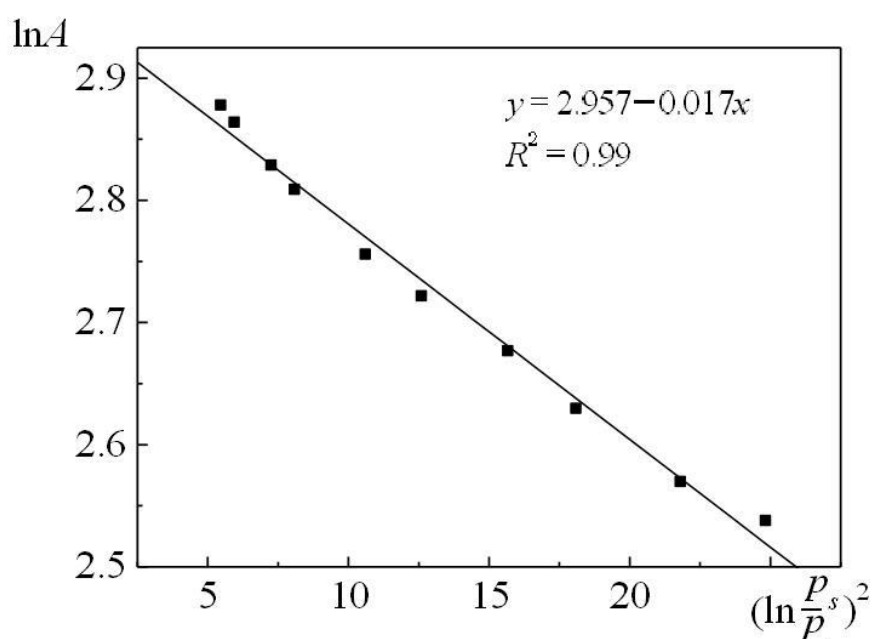


Рис. 6.11. Изотерма адсорбции N₂ при 77 К на образце активированного угля в координатах уравнения Дубинина–Радускевича

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, представляет собой значение $\ln A_0$, равное 2,957. Таким образом, объем микропор составляет:

$$V_0 = V_m A_0 = 34,6 \cdot 19,24 \cdot 10^{-3} = 0,67 \text{ см}^3/\text{г}.$$

6.4. Проведение полного анализа адсорбционных данных

В том случае, когда о пористой структуре исследуемого образца ничего заранее неизвестно, то следует проводить полный анализ, включающий установление наличия различных типов пор, а также их характеристик.

В качестве примера, рассмотрим данные по адсорбции азота при 77 К на образце композиционного материала $\text{Mo}_2\text{C}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Экспериментально измеренная изотерма адсорбции представлена на рис. 6.12. Данные для ее построения приведены в приложении (табл. 4).

Как видно из рис. 6.12, изотерма представляет собой S-образную кривую, соответствующую случаю полимолекулярной адсорбции. Согласно классификации Брунауэра (или классификация по БДДТ) данная изотерма соответствует IV типу, поскольку наблюдается несовпадение кривых адсорбции и десорбции, что свидетельствует о наличии мезопор. При этом тип петли гистерезиса можно отнести к H4, который наблюдается в материалах, содержащих щелевидные поры.

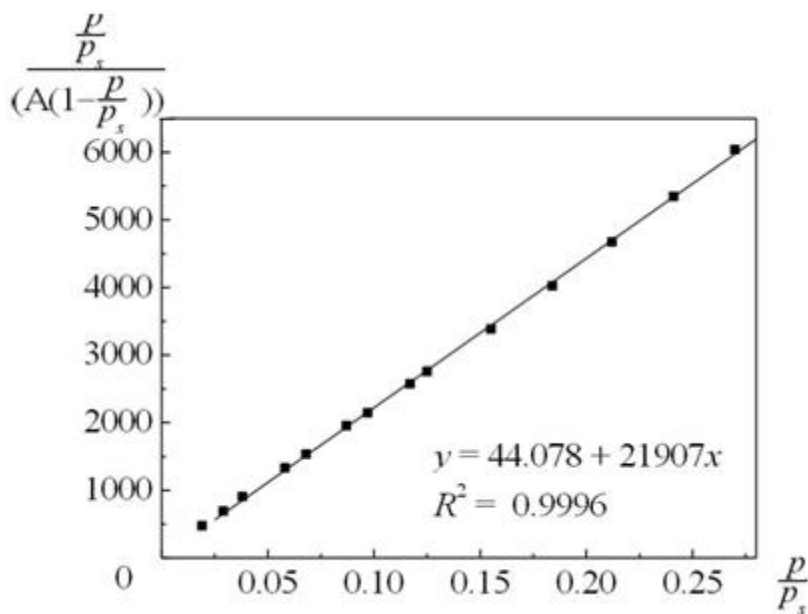


Рис. 6.12. Изотерма адсорбции N_2 на образце $\text{Mo}_2\text{C}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при 77 К

На основании этих экспериментальных данных были рассчитаны основные характеристики пористой структуры данного материала: удельная

поверхность, распределение объёма и поверхности пор по размерам, объём микропор.

Удельная поверхность образца определена методом БЭТ. Расчет необходимых значений для построения зависимости и определения констант уравнения БЭТ с последующим расчетом удельной поверхности, проводился аналогично указанному в разделе 6.1. На рис. 6.13 представлена изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ.

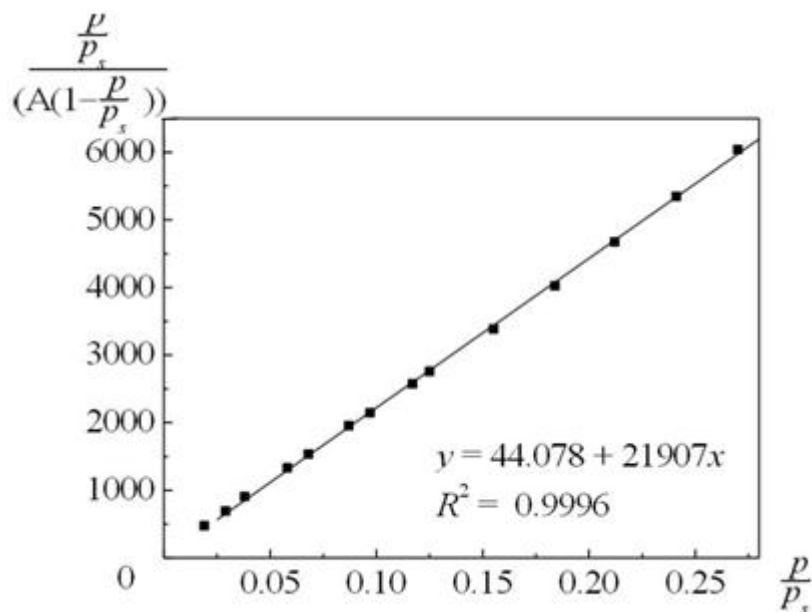


Рис. 6.13. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ для образца $\text{Mo}_2\text{C}-\text{Al}_2\text{O}_3$

В расчётах использовались точки, принадлежащие интервалу относительных давлений от 0,06 до 0,30. При давлениях, больших 0,30, наблюдается отклонение от линейности и эта часть данных не использовалась.

Согласно проведённым расчётам ёмкость монослоя составила 0,0455 ммоль/г, а удельная поверхность образца – 4,43 м²/г.

О наличии того или иного типа пор (микро–, мезо– или макро–) удобно судить, воспользовавшись сравнительными методами расчёта, в частности t -методом де-Бура. Суть данного расчёта сводится к пересчёту полученной изотермы вида $A=f(\frac{P}{P_s})$ в зависимость $A=f(t)$, т.е. зависимость величины адсорбции от толщины адсорбционной плёнки. Толщина плёнки рассчитывалась согласно уравнению Гаркина–Юра (уравнение 5.19). Результаты расчетов представлены в табл. 11.

На 6.14 приведен t -график, построенный по рассчитанным значениям. Из рис. 6.14 следует, что на t -графике наблюдается три характерных участка, что соответствует наличию макро–, мезо–, и микропор. Отклонения от прямой линии при толщине адсорбционной плёнки более 1,5 нм связано с

протеканием капиллярной конденсации. Отклонения при невысоких значениях относительного давления – с наличием микропор. Помимо информации о наличии различных типов пор в образце, t -метод позволяет рассчитать истинный объём микропор, исключив при этом адсорбцию на внешней поверхности.

Таблица 11

Толщина адсорбционной плёнки азота при разных значениях относительного давления при 77 К, рассчитанная по уравнению Гаркинса–Юра

$\frac{p}{p_s}$	t , нм	A , ммоль/г	$\frac{p}{p_s}$	t , нм	A , ммоль/г
0.000	0.20	0.0230	0.358	0.54	0.0667
0.002	0.22	0.0273	0.387	0.56	0.0685
0.003	0.23	0.0284	0.416	0.58	0.0703
0.005	0.24	0.0300	0.445	0.60	0.0722
0.007	0.25	0.0318	0.475	0.63	0.0742
0.010	0.26	0.0337	0.503	0.65	0.0762
0.014	0.27	0.0371	0.532	0.67	0.0783
0.019	0.28	0.0405	0.557	0.70	0.0803
0.029	0.30	0.0425	0.615	0.76	0.0852
0.038	0.31	0.0440	0.644	0.79	0.0882
0.058	0.33	0.0463	0.674	0.83	0.0913
0.068	0.34	0.0472	0.703	0.87	0.0949
0.087	0.36	0.0490	0.732	0.91	0.0988
0.097	0.37	0.0498	0.762	0.96	0.1032
0.117	0.38	0.0513	0.791	1.01	0.1083
0.125	0.39	0.0519	0.820	1.08	0.1142
0.155	0.41	0.0540	0.822	1.08	0.1145
0.184	0.43	0.0559	0.849	1.15	0.1208
0.212	0.44	0.0577	0.879	1.25	0.1284
0.241	0.46	0.0595	0.908	1.36	0.1371
0.270	0.48	0.0613	0.938	1.50	0.1469
0.300	0.50	0.0631	0.966	1.50	0.1595
0.329	0.52	0.0649	0.996	1.69	0.2259

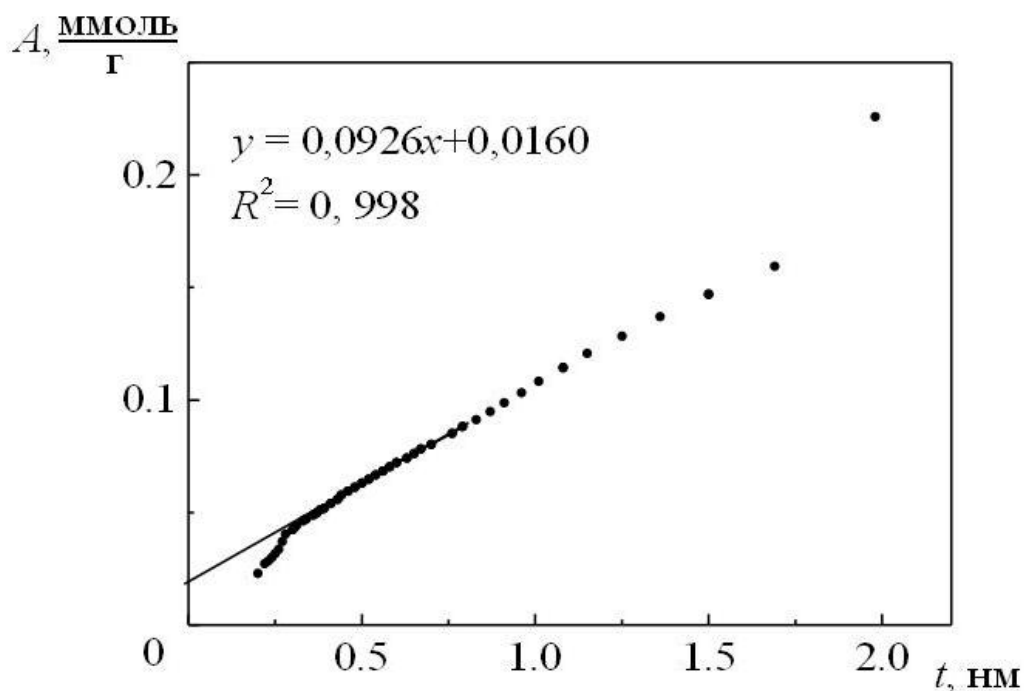


Рис. 6.14. Зависимость величины адсорбции от толщины адсорбционной пленки (t-график Де-Бура)

Отрезок отсекаемый на оси ординат представляет собой величину A_0 , которая в данном случае, равна 0,016 ммоль/г. Далее по уравнению (5.71) находим объём микропор:

$$V_0 = V_m A_0 = 34,6 \cdot 0,0160 \cdot 10^{-3} = 0,55 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$$

Метод Де-Бура также позволяет рассчитать величину внешней удельной поверхности по уравнению (5.75) с использованием тангенса угла наклона прямой:

$$S_{\text{уд}}^{\text{вн}} = 0,0926 \cdot 34,6 = 3,5 \text{ м}^2/\text{г}$$

Как видно из полученных данных, значения удельных поверхностей, определённых методом БЭТ и t-методом отличаются (4,43 и 3,5 м²/г соответственно), что свидетельствует об адсорбции, как на внешней поверхности, так и в микропорах.

Объём микропор определяем с использованием уравнения Дубинина–Радushкевича. Расчёт проводится аналогично тому, как описано в разделе 6.3. Изотерма адсорбции в координатах этого уравнения представлена на рис. 6.15. Как видно из рисунка, на зависимости наблюдаются два прямолинейных участка, наличие участка (I) указывает на адсорбцию на внешней поверхности. В таком случае можно использовать для расчетов линейный участок (II), но величина предельной адсорбции, найденная таким образом, будет завышенной.

Согласно проведённым расчётам с использованием уравнения Дубинина–Радушкевича, объём микропор составил:

$$V_0 = V_m A_0 = 34,6 \cdot 0,039 \cdot 10^{-3} = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$$

Из сравнения с данными, полученными t -методом, видно, что объём микропор, рассчитанный по уравнению Дубинина–Радушкевича, выглядит завышенным, а значит, вклад адсорбции на внешней поверхности является существенным.

Далее рассчитываем распределение объёма мезопор по размерам. Расчёт проводился по методу Пирса аналогично тому, как это изложено в разделе 6.2, и принимая, что поры имеют щелевидную форму. Результаты расчётов в виде дифференциальной кривой распределения объёма пор по размерам приведена на рис. 6.16.

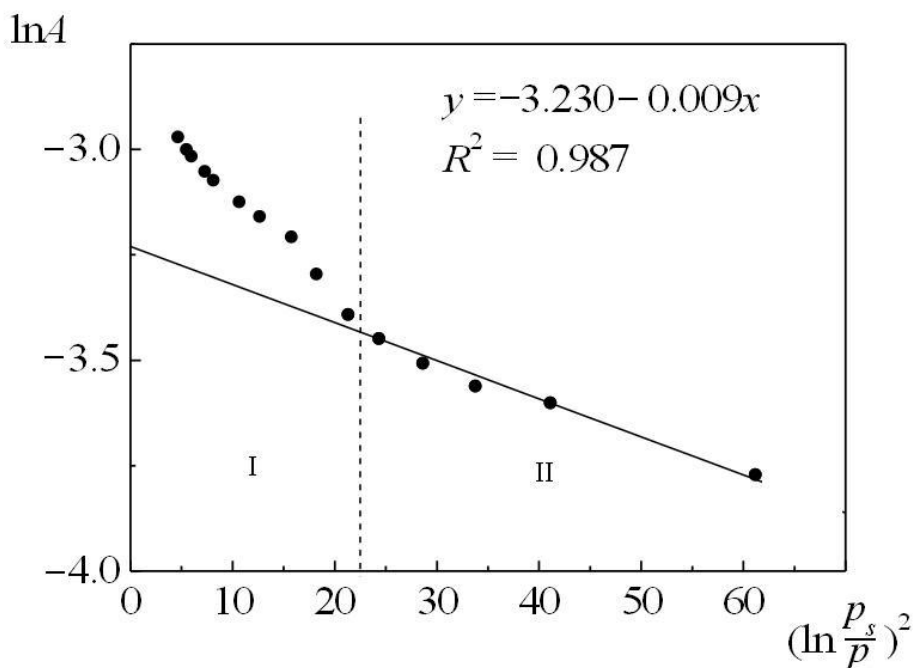


Рис. 6.15. Изотерма адсорбции в координатах уравнения Дубинина–Радушкевича для образца $\text{Mo}_2\text{C-Al}_2\text{O}_3$

Как видно из представленных данных, анализируемый образец обладает узким распределением объёма пор по размерам с преобладающим диаметром 2,7 нм.

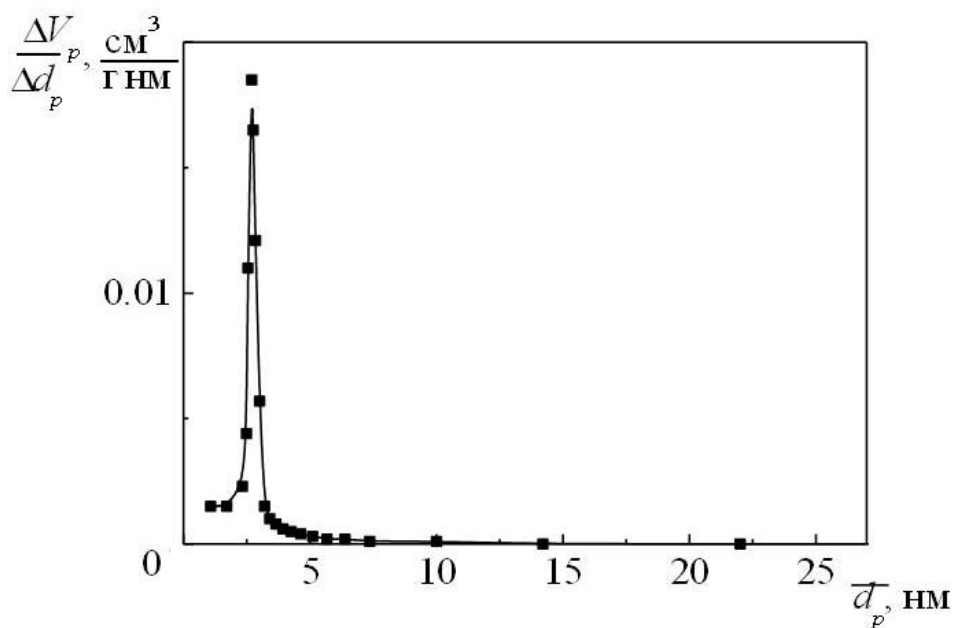


Рис. 6.16. Дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам для образца $Mo_2C-Al_2O_3$, рассчитанная методом Пирса

Таким образом, используя сравнительные методы (t -метод, α_s -метод и др.), можно установить наличие тех или иных видов пор, а затем рассчитать их основные характеристики. Для расчёта необходимо наличие полных изотерм адсорбции и десорбции.

7. ПОЛУЧЕНИЕ И ОБРАБОТКА АДсорбЦИОННЫХ ДАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АВТОМАТИЧЕСКОГО ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА GEMINI

7.1. Общая характеристика анализатора GEMINI

В данном разделе на примере современного оборудования – автоматического анализатора GEMINI (Micromeritics) будет подробно рассмотрена процедура подготовки образцов, проведения измерений и анализа адсорбционных данных.

GEMINI является серией автоматических экспресс-анализаторов удельной поверхности и пористости, выпускаемых фирмой Micromeritics. В анализаторах данной серии используется статический волюмометрический метод анализа.

Анализаторы являются полностью автоматизированными, обеспечивают высокую скорость проведения всех операций. Из-за особенности разработанной конструкции (наличие двух пробирок для измерений – балансной и пробирки с исследуемым образцом) отсутствуют ошибки при определении свободного объема и термической диффузии.

Анализатор имеет достаточно компактные размеры. Модельный ряд анализаторов представлен несколькими моделями: Gemini 2390a и Gemini 2390t.

Основное отличие модели Gemini 2390t заключается в возможности получения помимо изотермы адсорбции, изотермы десорбции.

Измерительный комплекс состоит из анализатора, станции дегазации (рис. 7.1) и вакуумных насосов.



Рис. 7.1. Изображение анализатора и станция дегазации [8]

Станция дегазации позволяет нагревать образец в потоке инертного газа или вакууме для удаления физически адсорбированных компонентов с поверхности и позволяет подготавливать до 6 образцов одновременно [7].

На передней панели анализатора (рис. 7.2) расположены индикатор питания 1, пробирка с исследуемым образцом 2, балансная пробирка 3 и подъемник сосуда Дьюара 4. На задней панели расположены порты ввода адсорбата 5, гелия 6, штуцер для подключения вакуума 13. Сбоку на задней панели расположены необходимые разъемы для подключения клавиатуры 7, компьютера 8, USB 9 и RS-232 10 порты, кнопка включения/выключения 11, разъем для подключения кабеля питания 12.

Для управления анализатором имеется встроенное программное обеспечение, которое позволяет управлять анализаторами без подключения внешнего компьютера. В этом случае управление осуществляется с помощью небольшой специальной клавиатуры, а вывод результатов анализа производится на принтер, также подключенный непосредственно к анализатору.

Имеется также возможность управлять анализатором через персональный компьютер, работающий в среде Windows. С помощью

программы можно создать неограниченное число файлов с условиями анализа, установочных файлов и использовать их снова и снова. Файлы для каждого образца могут быть сохранены и в дальнейшем снова использованы для сравнения образцов или для нового анализа.

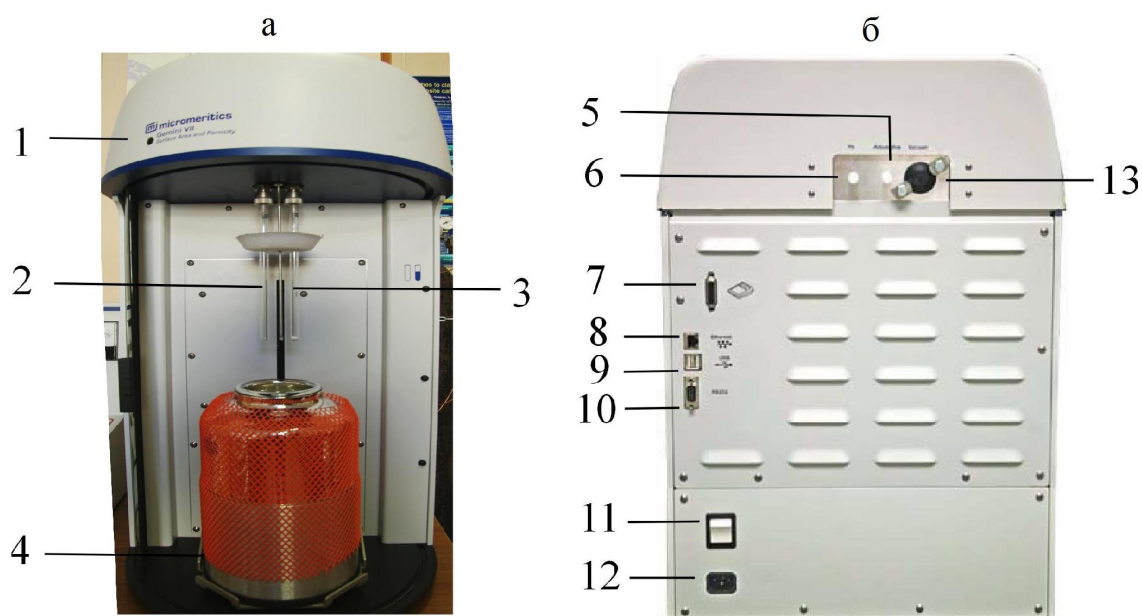


Рис. 7.2. Изображение передней и задней панелей анализатора:

1 – индикатор питания, 2 – пробирка с исследуемым образцом, 3 – балансная пробирка, 4 – подъемник сосуда Дьюара, 5 – порт ввода адсорбата, 6 – порт ввода гелия, 7 – разъемы для подключения клавиатуры, 8 – разъем для подключения компьютера, 9 – разъем USB, 10 – разъем RS-232, 11 – кнопка включения/выключения, 12 – разъем для подключения кабеля питания, 13 – штуцер для подключения вакуума

Эти особенности снижают время анализа и повышают производительность. Данные по каждому образцу автоматически вычисляются и выводятся на печать, как в табличной, так и в графической форме. Кроме того, многозадачность операционной системы позволяет выполнять другие задачи на том же компьютере.

7.2. Подготовка образцов

Образцы для измерений могут представлять собой порошки, монолитные материалы, волокна или нанесённые материалы. В случае монолитных материалов их предварительно необходимо измельчить.

Взвешивание навески образца

Для взвешивания необходимо:

- Поместить пустую пробирку с пробкой со специальным пенопластовым держателем на аналитические весы,

- обнулить (тарировать) показания весов,
- поместить в пробирку исследуемый образец,
- записать полученное значение.

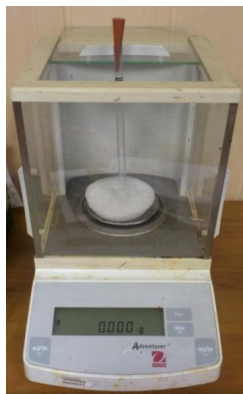


Рис. 7.3. Взвешивание образца

В процессе подготовки образца не дотрагивайтесь до образца руками, это приведет к появлению трудно удаляемых загрязнений. Для помещения высокодисперсных материалов используйте специальную воронку, поставляющуюся в комплекте с анализатором



Рис.7.4. Заполнение пробирки с помощью воронки

Выбор пробирки для проведения измерений

В комплектации к анализаторам имеются 3 типа пробирок (рис. 7.5), отличающихся длиной и объёмом. Если требуется проведение измерений удельной поверхности по БЭТ, можно использовать пробирку 1. Если удельная поверхность образца не велика используют пробирку большего объёма 2. При измерении полной кривой адсорбции/десорбции анализ может длиться несколько часов, важно, чтобы образец оставался в среде жидкого азота, поэтому для таких измерений необходимо использовать длинные пробирки 3.

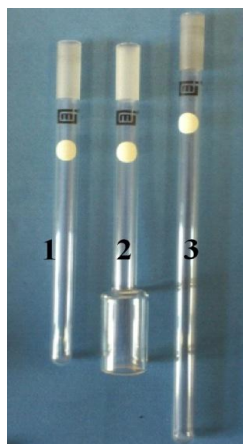


Рис. 7.5. Различные типы пробирок

Выбор массы образца

Если удельная поверхность образца невелика (менее $2,0 \text{ м}^2/\text{г}$), навеска должна составлять не менее $1,0 \text{ г}$. Максимальная навеска определяется объёмом, который занимает образец. Он не может превышать объём, который будет непосредственно находиться в обогреваемой ячейке станции дегазации. При больших значениях удельной поверхности навеску образца можно уменьшить. При значениях удельной поверхности более $200 \text{ м}^2/\text{г}$ количество образца лучше уменьшить до $0,2 \text{ г}$. В противном случае время анализа будет существенно увеличено из-за длительного установления адсорбционного равновесия.

Дегазация образца

Для проведения дегазации этого необходимо:

- Пробирку с образцом поместить в станцию дегазации,
- задать максимальную температуру дегазации,
- после проведения дегазации извлечь пробирку из станции дегазации и поместить в анализатор.

Выбор способа проведения дегазации

Станция дегазации позволяет проводить подготовку образца двумя способами. Первый способ (рис. 7.6а) заключается в выдерживании нагреваемого образца в вакууме. Для этого пробирка с образцом помещается в ячейку станции дегазации, соединяется с вакуумной системой, переключатель переводится в положение «вакуум». После завершения дегазации образец необходимо заполнить инертным газом. Для этого переключатель переводится в положение «газ» на 1–2 минуты, затем подачу газа необходимо отключить, переведя переключатель в положение «отключено». После этого пробирку с исследуемым материалом можно вынуть из ячейки и поместить в анализатор.

Второй способ (рис. 7.6б) применяется, когда исследуемые материалы являются высокодисперсными и уносятся при вакуумировании. Для дегазации таких образцов используется нагрев в токе инертного газа. Для

этого пробирка с образцом помещается в ячейку станции дегазации, в неё помещается трубка, которая подключается к магистрали дегазатора и обеспечивает подачу инертного газа непосредственно в ячейку с образцом.

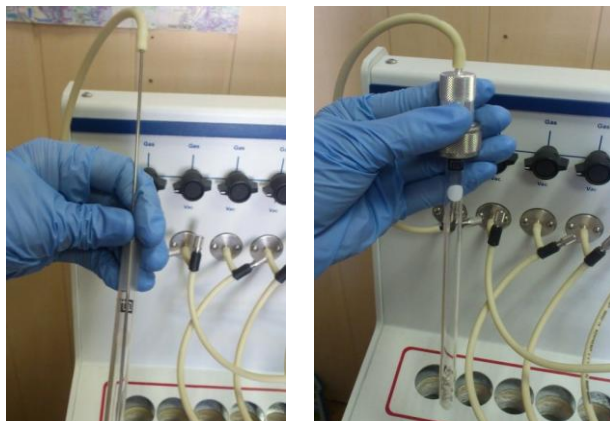


Рис. 7.6. Дегазация образца
вакуумированием (а) в токе азота (б)

Выбор времени и температуры проведения дегазации

Дегазация проводится для удаления с поверхности образца всех физически адсорбированных компонентов. Для дегазации оксидных материалов в среднем достаточно 4–6 ч при температуре 250–350 °С. Исключение могут составлять углеродные и прочие микропористые материалы, для которых рекомендуемая температура составляет 150 °С, но время дегазации может быть значительно увеличено. В том случае, когда используется вакуумирование, полноту удаления компонентов можно наблюдать по показаниям датчика давления, расположенного в верхней части станции дегазации. При достижении требуемого уровня давления дегазация может быть прекращена.

При проведении дегазации должны соблюдаться следующие требования:

- Температура проведения дегазации не должна вызывать каких-либо изменений в образце – не должно происходить фазовых переходов, возгонки или химических превращений.
- Если получение образца сопровождалось обжигом, то температура дегазации должна быть ниже температуры получения образца на 50–100 °С.
- Особую осторожность следует соблюдать при подготовке полимерных материалов. Повышенные температуры могут вызвать необратимые изменения в их структуре.

После проведения дегазации необходимо повторно взвесить образец и записать полученные значения.

Размещение образцов в анализаторе

В порте анализатора для размещения образцов находятся два разъёма (рис. 7.7). В левый помещается балансная пустая пробирка, в правый – пробирка с исследуемым образцом. Для размещения пробирок необходимо:

- ослабить внешнюю гайку,

- поместить пробирку в отверстие,
- завернуть внешнюю гайку.
- поместить пенопластовую крышку, продев пробирки сквозь специальные отверстия в ней.

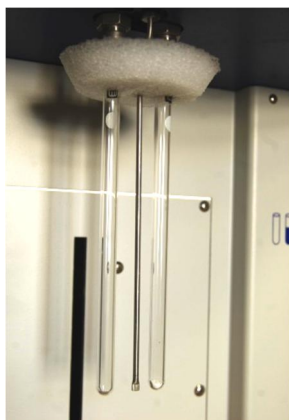


Рис. 7.7. Размещение пробирки
в анализаторе

Подготовка сосуда Дьюара

- Заполнить сосуд Дьюара жидким азотом, поставляемый в комплекте с анализатором.
- Поместить заполненный сосуд на поднимающийся столик, находящийся в нижней части анализатора (рис. 7.8).
- Закрывать пластиковую дверцу анализатора.
- Для достижения достоверных результатов необходимо подождать примерно 30 мин до начала измерений.

При заполнении сосуда Дьюара и его переноске следует соблюдать особую осторожность! Сосуды, находящиеся под вакуумом, представляют потенциальную опасность. При работе необходимо использовать защитные очки и перчатки. Заполнение сосуда жидким азотом следует проводить медленно, чтобы избежать резкого перепада температур.



Рис. 7.8. Размещение сосуда Дьюара
в анализаторе

Подача газов

Азот (аргон или диоксид углерода) и гелий служат для проведения измерений. Газовые баллоны должны быть присоединены к анализатору медными магистралями. Перед подачей газа необходимо осмотреть баллоны и редукторы, чтобы убедиться в отсутствии их повреждений.

Затем необходимо провести следующие действия:

- Открыть баллонный вентиль.
- Установить требуемое давление на манометрах. Оно должно составлять порядка 1.5–1.8 атм.
- Подать газы в анализатор.

Включение электропитания

Для обеспечения стабильной работы анализатора необходимо, чтобы все подключения осуществлялись через источник бесперебойного питания.

Порядок включения следующий:

- Включить источник бесперебойного питания
- Включить форвакуумные насосы
- Включить тумблер питания, расположенный на задней панели анализатора

При включении анализатора издаётся характерный сигнал. Когда индикатор, расположенный в верхней части передней панели, перестает мигать и загорается зелёным светом, анализатор готов к работе.

7.3. Запуск программы управления и измерения

Анализатор работает под управлением программного обеспечения в среде Windows. Все действия регулируются в соответствующих диалоговых окнах программы. Для начала проведения измерений необходимо:

- Включить компьютер.
- Запустить программу Gemini.

Несколько минут программа проводит проверку соединения с анализатором, и после ее завершения появляется рабочее окно программы.

Перед проведением измерений (для удобства) вначале необходимо выбрать обозначения основных параметров и единицы измерения, в которых они будут выражаться. Для этого во вкладке Опции (Option) необходимо выбрать Единицы (Units) и выбрать необходимые обозначения (рис. 7.9).

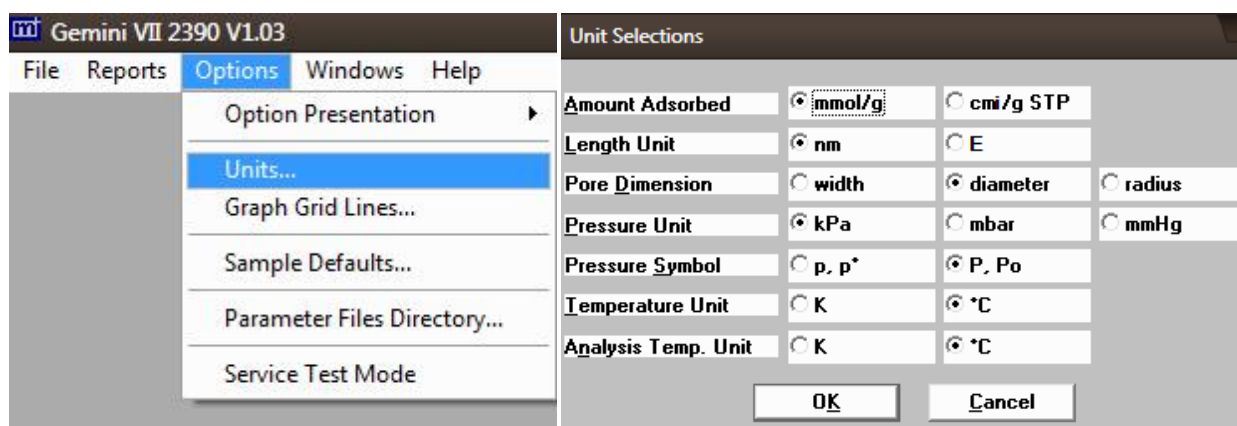


Рис. 7.9. Выбор единиц измерений на вкладке Units

Создание файла информации об образце

Перед началом измерений для каждого образца должен быть создан файл, содержащий всю необходимую информацию. Для этого следует:

- В меню выбрать Файл (File) – Открыть (Open) – Информация об образце (Sample Information)
- В появившемся диалоговом окне ввести название образца или согласиться с предложенной нумерацией. Подтвердить создание файла, после чего появится диалоговое окно – Файл информации об образце. Данное окно содержит 5 основных вкладок: информация об образце, условия дегазации, условия анализа, свойства адсорбата, опции отчёта (рис. 7.10).

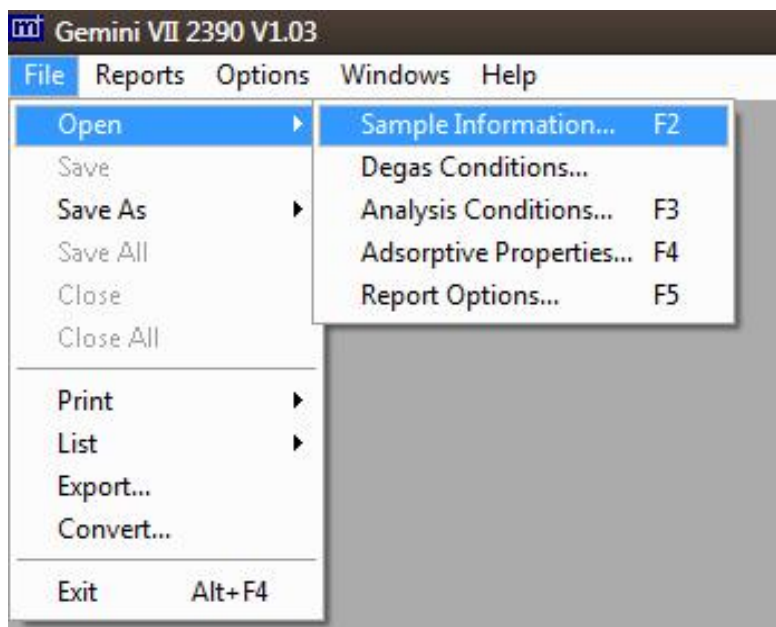


Рис. 7.10. Создание файла – Информация об образце

Заполнение вкладки – *Информация об образце (Sample information)*

- Помимо названия, можно заполнить строки, касающиеся информации об операторе
- Далее необходимо ввести значение массы образца (если измерялась непосредственно масса образца) или вычислить её, заполнив соответствующие строки значениями масс пустой и заполненной пробирки.
- Также можно записать небольшой комментарий, касающийся особенностей исследуемого вещества.

The screenshot shows the 'Sample Information' tab of the Gemini VII 2390 V1.03 software. The window title is 'D:\2390\WORK\111111.SMP'. The 'Sample Information' tab is active, showing fields for 'Sample: Alumina', 'Operator:', and 'Submitter:'. Below these are 'Mass' input fields: 'Sample Mass: 1.0000 g', 'Density: 1.000 g/cm³', 'Empty tube: 1.0000 g', 'Sample + tube: 2.0000 g', and '1.0000 g'. There are radio buttons for 'Enter' (selected) and 'Calculate'. Under 'Type of Data', there are radio buttons for 'Automatically collected' (selected) and 'Manually entered'. At the bottom, there is a 'Comments:' text area, 'Add Log Entry', and 'Replace All...' buttons. The bottom of the window has 'Save', 'Close', and 'Basic' buttons.

Рис. 7.11. Заполнение вкладки - Информация об образце

Заполнение вкладки – *Условия дегазации (Degas conditions)*

- Указать время и температуру проведения дегазации
- Если подъём температуры осуществлялся ступенчато, можно добавить необходимое количество строк.

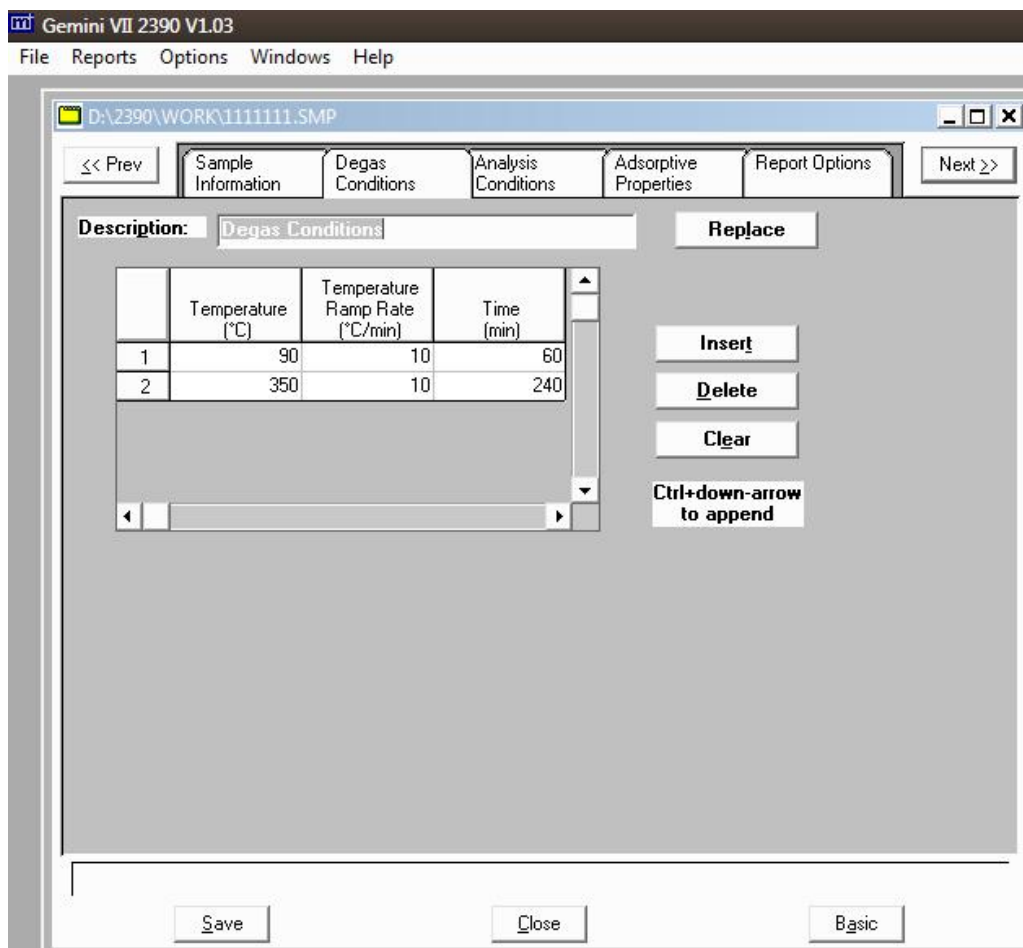


Рис. 7.12. Заполнение вкладки – Условия дегазации

Заполнение вкладки – *Условия анализа (Analysis conditions)*

На данной вкладке указываются значения относительных давлений, при которых будет происходить измерение количества адсорбированного газа, теории, которые будут использованы для характеристики пористой структуры материала, а также условия проведения анализа.

Параметры проведения анализа

Условия проведения дегазации (Analysis preparation)

В данной вкладке указываются условия дегазации образца (скорость и продолжительность)

- Вводится значение скорости вакуумирования (заданное значение должно лежать в интервале значений от 0,13 до 133,2 кПа/мин).
- Вводится значение времени вакуумирования (заданное значение должно лежать в интервале значений от 0 до 999,0 мин).

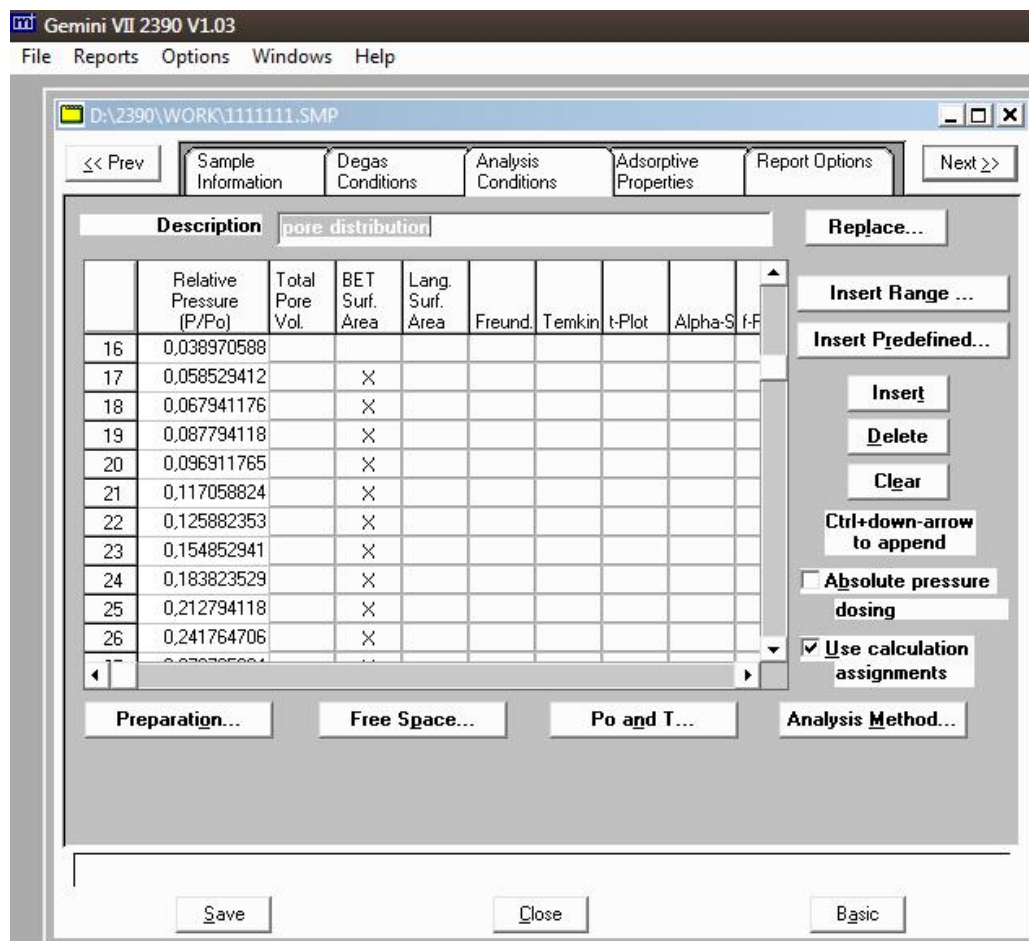


Рис. 7.13. Заполнение вкладки – Условия анализа

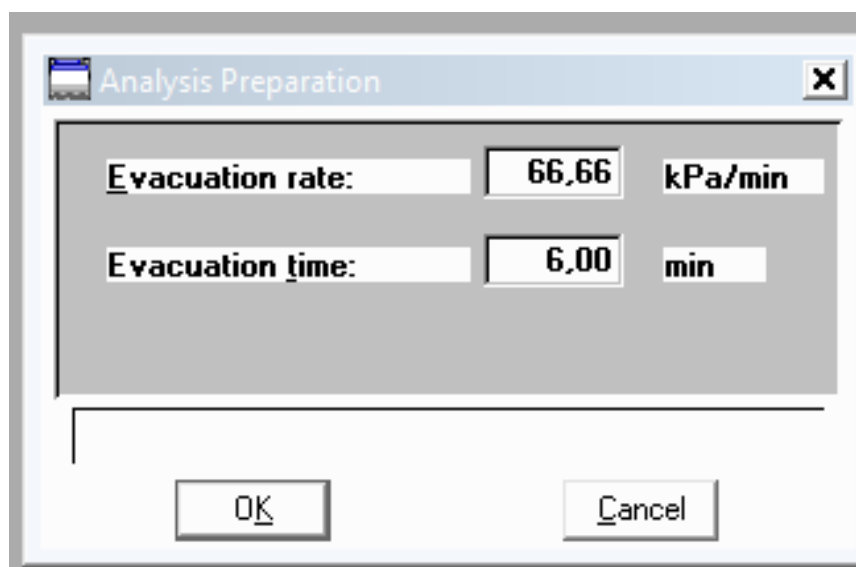


Рис.7.14. Установка условий дегазации образца

Определение свободного объёма (Free space)

Данная вкладка позволяет выбрать несколько вариантов вычисления данного параметра.

- Не проводятся измерения свободного объёма.
- Используются значения, полученные при измерении предыдущего образца (такой вариант следует выбрать при измерении серии подобных образцов).
- Измерения свободного объёма проводятся для исследуемого образца.
- Свободный объём вычисляется с использованием необходимых поправок.
- Вводится рассчитанное значение свободного объёма (данный вариант следует использовать, если при измерениях пробирки заполнялись специальным наполнителем или использовался заполняющий стержень).

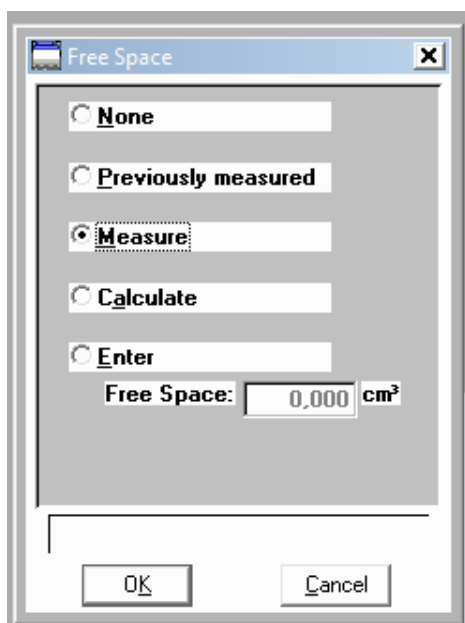


Рис. 7.15. Условия определения свободного объема

Определение температуры и давления насыщенного пара (p_s и Temperature Options)

В данном диалоговом окне можно ввести значение давления насыщенного пара адсорбата, использовать среднее значение нескольких измерений или проводить измерения в каждой экспериментальной точке. Также возможно установить значение температуры жидкости, находящейся в сосуде Дьюара.

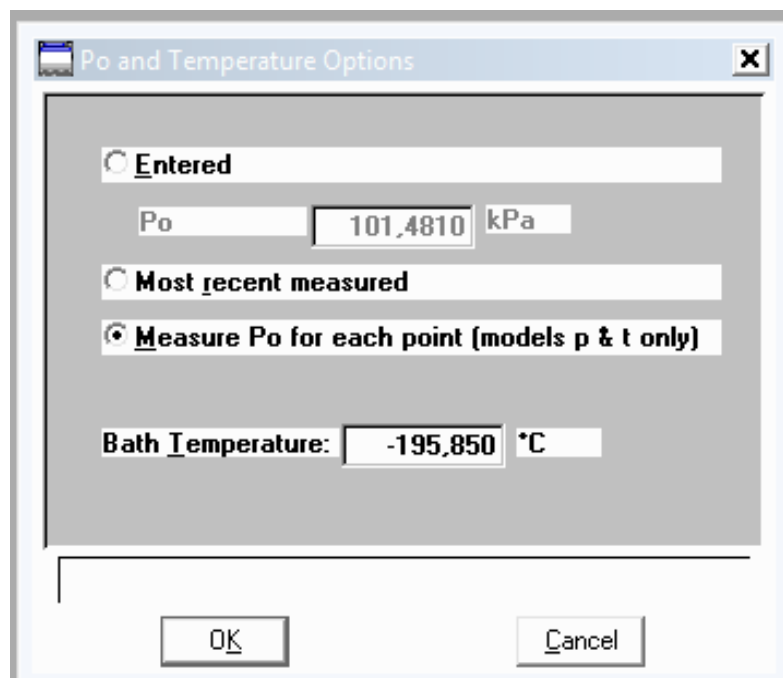


Рис. 7.16. Определение температуры и давления насыщенного пара

Выбор метода анализа (Analysis Method)

Данная вкладка позволяет сделать выбор из двух вариантов проведения измерений: в равновесном режиме и режиме сканирования, а также время их проведения.

- Равновесный режим позволяет переходить к следующей точке относительного давления при достижении равновесного состояния. Данный режим используется при получении изотерм адсорбции/десорбции. Введённые значения означают, что равновесие считается достигнутым, если за 5 с изменение давления в пробирке не превышает 0,1 %.

- Режим сканирования позволяет измерять количество адсорбированного вещества при заданной постоянной скорости измерения величины адсорбции. Анализ данным методом протекает значительно быстрее, но может быть далек от равновесного состояния. Используется только при снятии изотермы адсорбции.

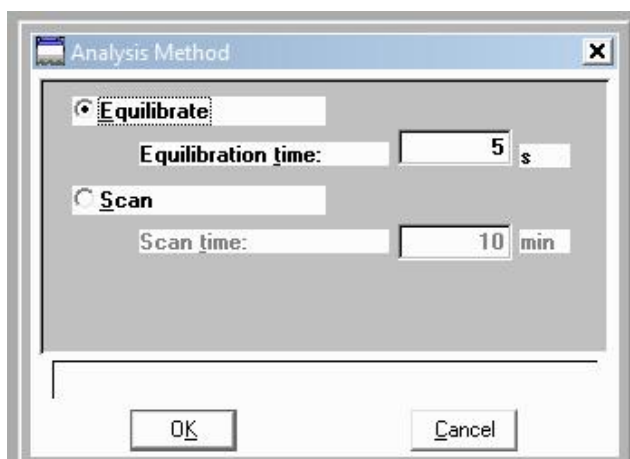


Рис. 7.17. Выбор метода анализа

7.4. Выбор уравнений и моделей для расчётов характеристик пористой структуры

Каждая модель или уравнение может использоваться в определённом интервале относительных давлений. На данной вкладке необходимо указать значения давлений, а затем отметить те теории, которые будут использоваться для дальнейших расчётов.

Если планируется измерение удельной поверхности образца согласно теории БЭТ, то в столбце $\frac{p}{p_s}$ необходимо указать значения от 0,05 до 0,20–0,30. Для корректных расчётов нужно указать не менее 10 точек. После того, как значения введены, в столбце БЭТ (ВЕТ) необходимо отметить крестиками ячейки, соответствующие выбранным давлениям, т.е. отмечаются точки, участвующие в расчётах по данной теории.

Если требуется более детальный анализ пористой структуры материала, необходимо получить полную изотерму адсорбции и десорбции. Для этого в столбце относительных давлений указывается большое количество точек в интервале от 0,05 до 0,995. Следует отметить, что для анализа микропор (если наличие таковых предполагается) должно быть не менее 10 точек в интервале относительных давлений до 0,2.

В этом же столбце после достижения максимального значения $\frac{p}{p_s}$ записываются значения $\frac{p}{p_s}$ в сторону их уменьшения, что необходимо для получения изотермы десорбции. Обычно измерения изотермы десорбции заканчивают в области существования капиллярной конденсации, т.е. при $\frac{p}{p_s} = 0,42$. Если анализу будет подвергаться микропористый образец, ветвь десорбции можно продлить до меньших значений $\frac{p}{p_s}$, вплоть до 0,05, поскольку в микропорах также может наблюдаться характерный гистерезис. В среднем для получения достоверной информации достаточно задать 30-50 точек для всей изотермы (включая и десорбционную ветвь).

После создания программы и шага измерений необходимо отметить теории для дальнейших расчётов. В табл. 12 приведены рекомендации по выбору моделей и уравнений, а также области относительных давлений, в которых они работают.

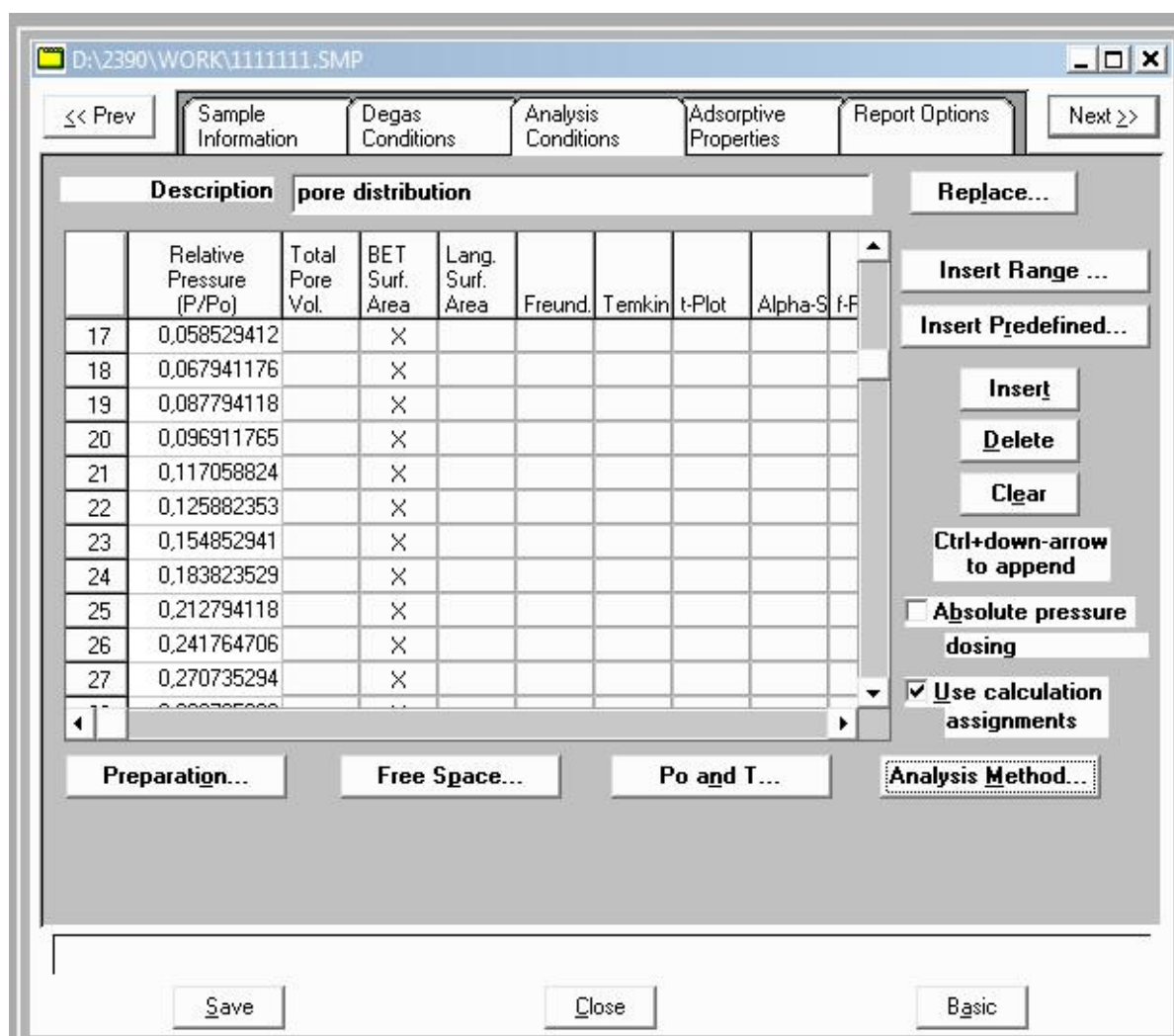


Рис. 7.18. Диалоговое окно выбора моделей и уравнений для расчетов

**Рекомендации по выбору моделей и уравнений для расчётов
характеристик пористой структуры**

Задача исследования	Модель/теория	Условия применимости
Определение удельной поверхности	Теория Ленгмюра	$\frac{p}{p_s} < 0,35$ Изотерма адсорбции должна относиться к I типу
	Одноточечный метод БЭТ	Для расчётов используется одна точка при $\frac{p}{p_s} \sim 0,2-0,3$
	Метод БЭТ	$0,05 < \frac{p}{p_s} < 0,20-0,30$ Изотерма адсорбции должна относиться ко II типу
Определение объёма и площади поверхности мезопор. Расчёт распределения пор по размерам.	Метод ВЈН Метод ДН	$0,42 < \frac{p}{p_s} < 0,995$ Изотерма адсорбции должна относиться к IV типу, для расчётов предпочтительнее использовать кривую десорбции
Расчёт объёма микропор	Уравнение Д-А	$\frac{p}{p_s} < 0,1$
	Уравнение Д-Р	При наличии адсорбции в макропорах в координатах данных уравнений может наблюдаться отклонение от прямой. В таком случае требуется привлечение сравнительных методов анализа
Расчёт объёма микропор и внешней поверхности адсорбента	t-метод	$0,05 < \frac{p}{p_s} < 0,995$ Необходимо привлечение данных по сравнительной изотерме или эталонному образцу
	α_s - метод	
	Метод сравнительных графиков (f-ratio)	
Расчёт распределения объёма микропор по размерам	Метод Н-К	$\frac{p}{p_s} < 0,1$
	Метод S-F	
	Метод С-У	
	МР-метод Безмодельный подход	
Расчёт распределения объёма микропор по размерам	Теория функционала плотности (DFT)	$\frac{p}{p_s} < 0,1$ Метод математического моделирования
Получение изотермы адсорбции на неоднородной поверхности	Уравнение Фрейндлиха	$0,08 < \frac{p}{p_s} < 0,80$
	Уравнение Темкина	

Заполнение вкладки – Свойства адсорбата (Adsorbative Properties)

На данную вкладку вносятся все необходимые свойства адсорбата. В случае использования других газов такую информацию можно извлечь из соответствующих файлов, находящихся в базе данных программного обеспечения анализатора (рис. 7.19).

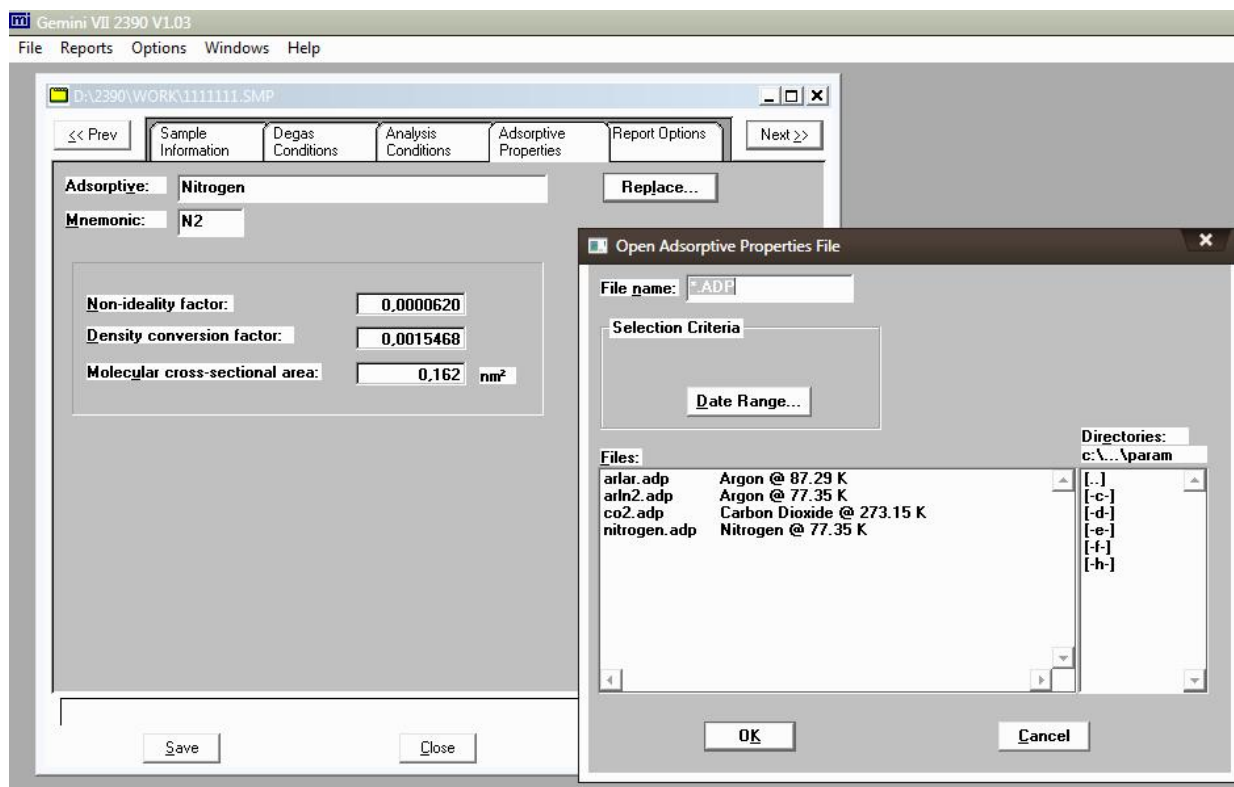


Рис. 7.19. Заполнение вкладки – свойства адсорбата

Заполнение вкладки – Опции отчёта (Report Options)

- После выполнения измерений формируется файл отчёта.
- В приведённом списке теорий необходимо галочками отметить те, которые будут использованы при расчётах. Результаты этих расчётов и будут отражены в отчёте.
- Дополнительное представление данных по каждой из выбранных моделей/теорий можно редактировать.
- Редактировать данную вкладку можно и после завершения измерений.

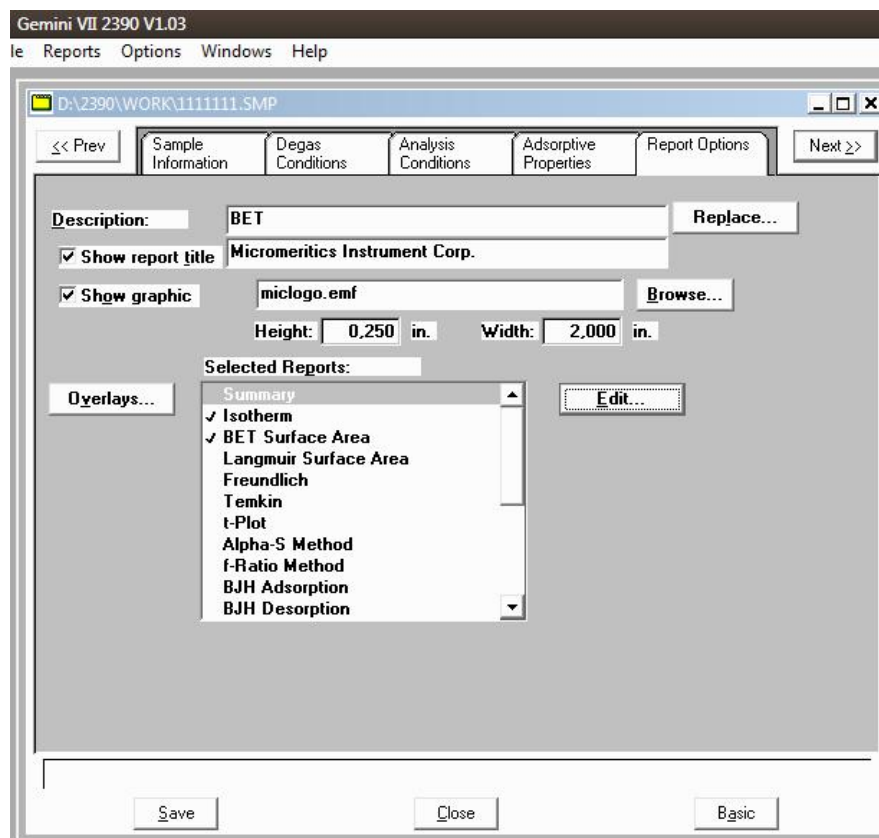


Рис. 7.20. Заполнение вкладки – опции отчёта

Так, например, выглядит диалоговое окно, которое позволяет редактировать содержание первого листа отчёта (рис. 7.21):

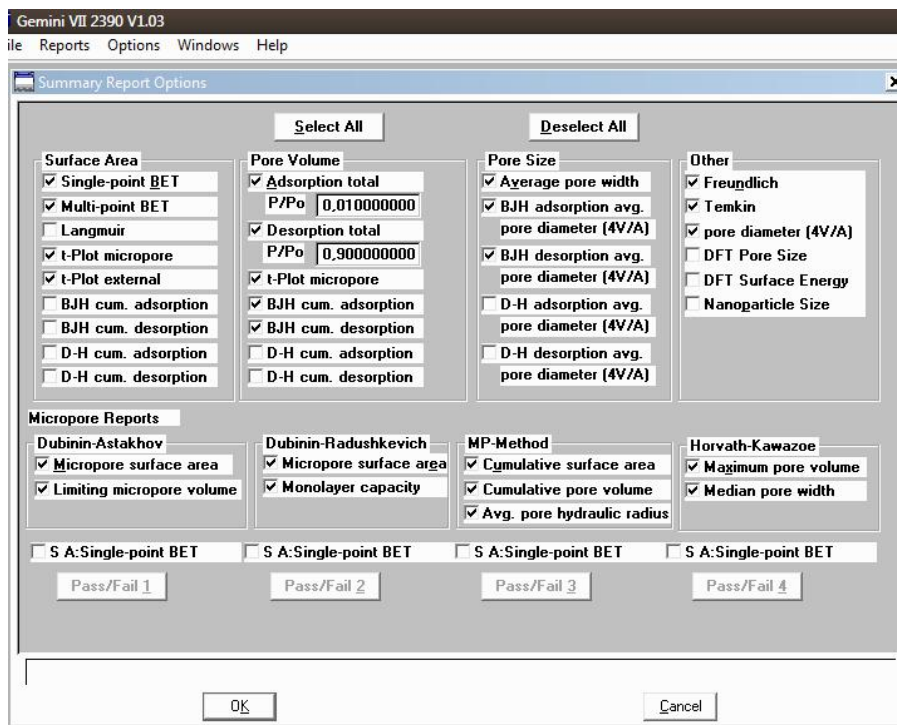


Рис. 7.21. Содержание первого листа отчёта

Результаты, отмеченные галочкой, будут представлены в виде суммарного заключения по исследованному образцу.

Аналогичным образом можно редактировать и способы представления различных расчётов. Диалоговое окно теории БЭТ позволяет выбрать:

- табличное или графическое представление результатов расчётов,
- точки для построения прямой линии,
- масштаб построения графика.

BET Surface Area Report Options

☒ **Tabular report**

☒ **BET Transform plot**

☐ **Overlay samples**

☒ **Autoscale x-axis** X: 0,000000000 1,000000000 P/Po

☒ **Autoscale y-axis** Y: 0,00000 2241,40998 g/mmol

☐ **BET Isotherm plot**

☐ **Overlay samples**

☒ **Autoscale x-axis** X: 0,000000000 1,000000000 P/Po

☒ **Autoscale y-axis** Y: 0,00000 446,10312 mmol/g

Pressures...

OK **Cancel**

Рис. 7.22. Содержание отчёта по определению удельной поверхности по методу БЭТ

Особое внимание стоит уделить условиям расчёта распределения объёма пор по размерам. Рассмотрим возможности на примере ВЈН–метода.

Для более точного расчёта распределения объёма пор по размерам используются коррекции, основанные на расчёте толщины адсорбционной плёнки, находящейся на поверхности стенок пор. В качестве толщины плёнки может быть задано некое среднее значение (оценочный расчёт) либо функция, которая позволяет рассчитать изменение толщины в зависимости от давления. На данной вкладке можно задать тип коррекции расчётов в ВЈН–методе.

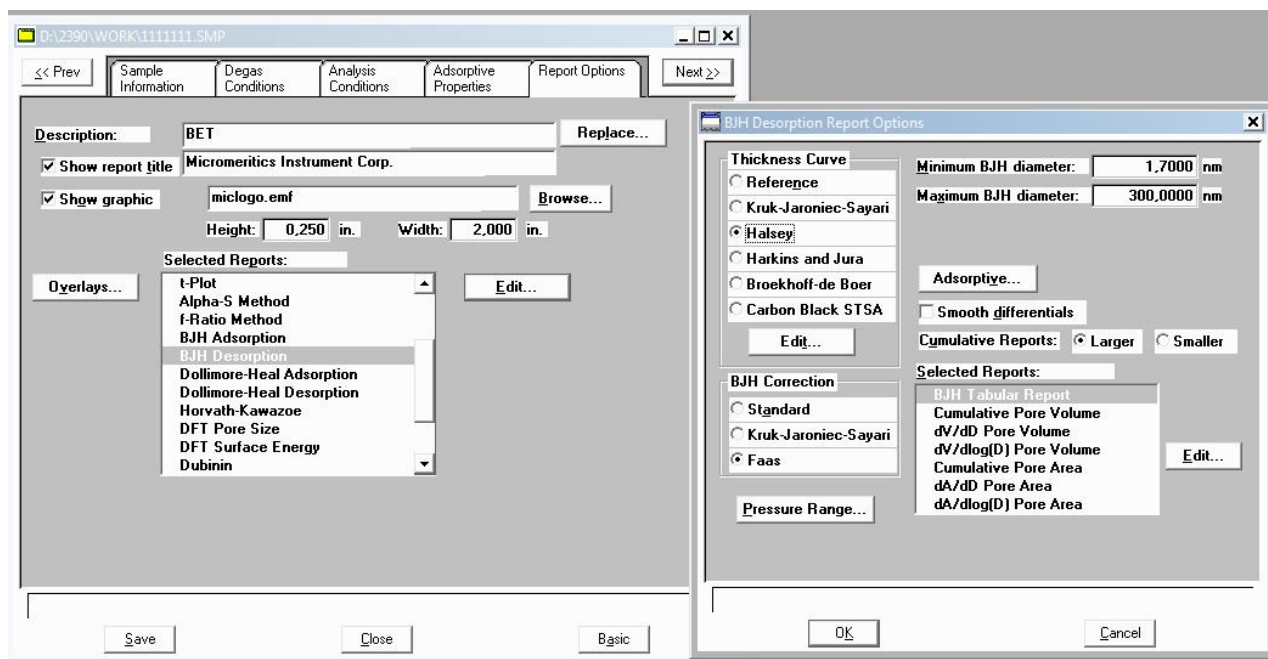


Рис. 7.23. Содержание отчёта по расчёту распределения объёма пор по размерам методом ВЖН

Среди наиболее часто используемых – уравнения Гаркинса–Юра и Хелси. Наиболее точные расчёты даёт уравнение Брозкхофа–Де-Бура. Подробнее о них было сказано выше. Все представленные уравнения можно посмотреть и при необходимости внести в них свои коррективы.

На этой вкладке (рис. 7.23) также можно указать необходимость сглаживания при получении дифференциальной кривой распределения объёма или поверхности пор по размерам.

Данные методы позволяют рассчитать достаточно большой массив данных. В дополнительном окошке существует возможность выбора формы представления результатов. Во-первых, они могут быть представлены в виде таблиц (наличие или отсутствие столбцов в которых также можно указать) или соответствующих зависимостей. Среди них есть интегральные и дифференциальные кривые распределения объёма и поверхности мезопор по размерам. Данные зависимости могут быть представлены как в традиционных координатах, так и в логарифмических.

При исследовании характеристик микропор в соответствующей вкладке необходимо указать, какое из уравнений Дубинина будет использоваться. Затем можно провести корректировку итоговых расчётов. Представление возможно как в виде таблицы, так и в форме графика. Также теория Дубинина позволяет рассчитать распределение объёма микропор по размерам.

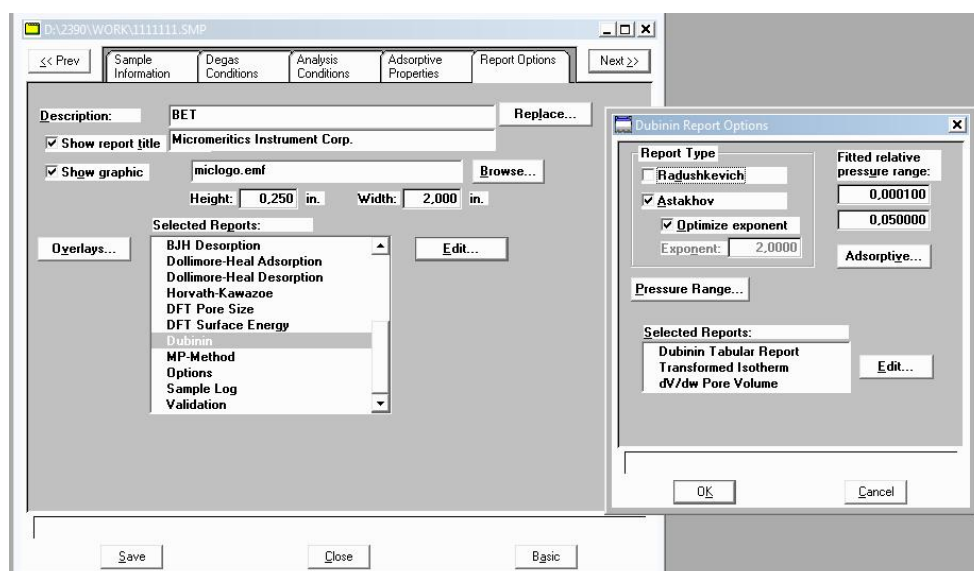


Рис. 7.24. Содержание отчёта по определению объёма микропор по Дубинину

Аналогичным образом корректируются и отчёты других методов и моделей. Это позволяет получить в суммарном отчёте только необходимые данные.

После заполнения всех вкладок необходимо сохранить внесённые изменения. К данному диалоговому окну можно вернуться в любое время, возможно внесение корректировок расчётов и после проведения измерений образца. Возможно также и получение данных без расчёта характеристик пористой структуры. В таком случае могут быть выведены информация об условиях получения изотермы и численные значения для ее построения.

7.5. Проведение измерений

Для запуска программы измерений необходимо в основном меню во вкладке Файл (File) выбрать Анализ образца (Sample Analysis) (рис. 7.25). Программа запрашивает название файла информации образца, после его выбора можно приступить к анализу, нажав кнопку Старт (Start). Дальнейшие измерения происходят автоматически без участия оператора

Последовательность проведения измерений заключается в следующем. После предварительной подготовки (дегазации) исследуемый образец помещается в кювету анализатора. Первой стадией измерения является вакуумирование системы до стабилизации давления. Затем измеряется свободный объём пробирки (объём пробирки за вычетом объёма исследуемого образца), для чего в систему подаётся гелий при комнатной температуре. После установления равновесного давления, происходит подъём сосуда Дьюара и кюветы погружаются в жидкий азот.

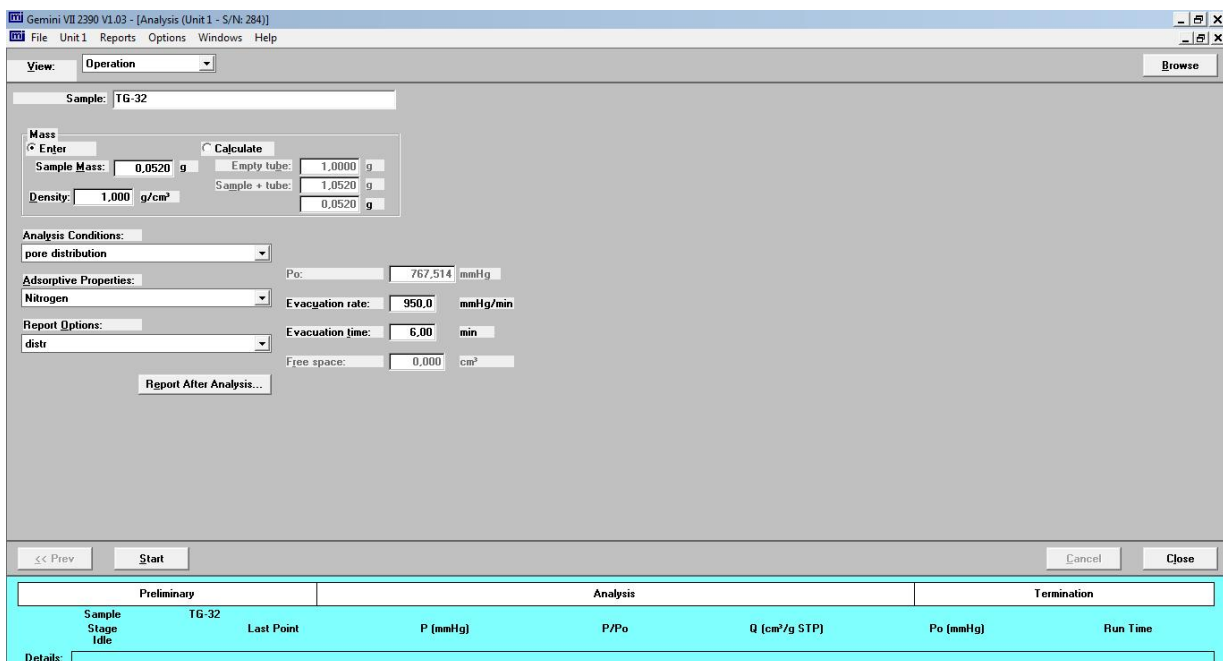


Рис. 7.25. Диалоговое окно запуска измерений

По разнице давлений гелия при различных температурах рассчитывается величина свободного объёма. После этого вновь проводится вакуумирование системы, и затем порционно подается газообразный азот под определённым давлением. За происходящим можно наблюдать в режиме реального времени (рис. 7.26), открыв вкладку (Instrument Schematic).

После откачки гелия в пробирку подается азот при определенном давлении, указанном в условиях проведения анализа. Азот адсорбируется на образце. После установления адсорбционного равновесия на изотерме адсорбции появляется измеренное значение величины адсорбции, и анализатор переходит к следующему заданному значению относительного давления. Анализатор отслеживает кинетику изменения давления, при достижении равновесия переходит к следующему заданному значению давления. В строке состояния можно отследить текущие действия анализатора.

Процесс получения изотермы адсорбции можно наблюдать в режиме реального времени, переключив опцию Вид (View) на Операции (Operation) (рис. 7.27).

По завершении измерений, программа прекращает работу. Подъёмный столик опускает сосуд Дьюара, пробирки нагреваются до комнатной температуры. В строке состояния появляется запись о завершении работы.

Файл отчёта, содержащий результаты расчётов, можно посмотреть нажав кнопку Отчет (Report). Затем отчёт можно вывести на печать или сохранить в формате .xls или .txt. Также к полученным результатам можно вернуться в любое время, просмотрев файл отчёта – в главном меню выбрать вкладку Отчёт (Report) – старт (start), выбрав требуемый файл.

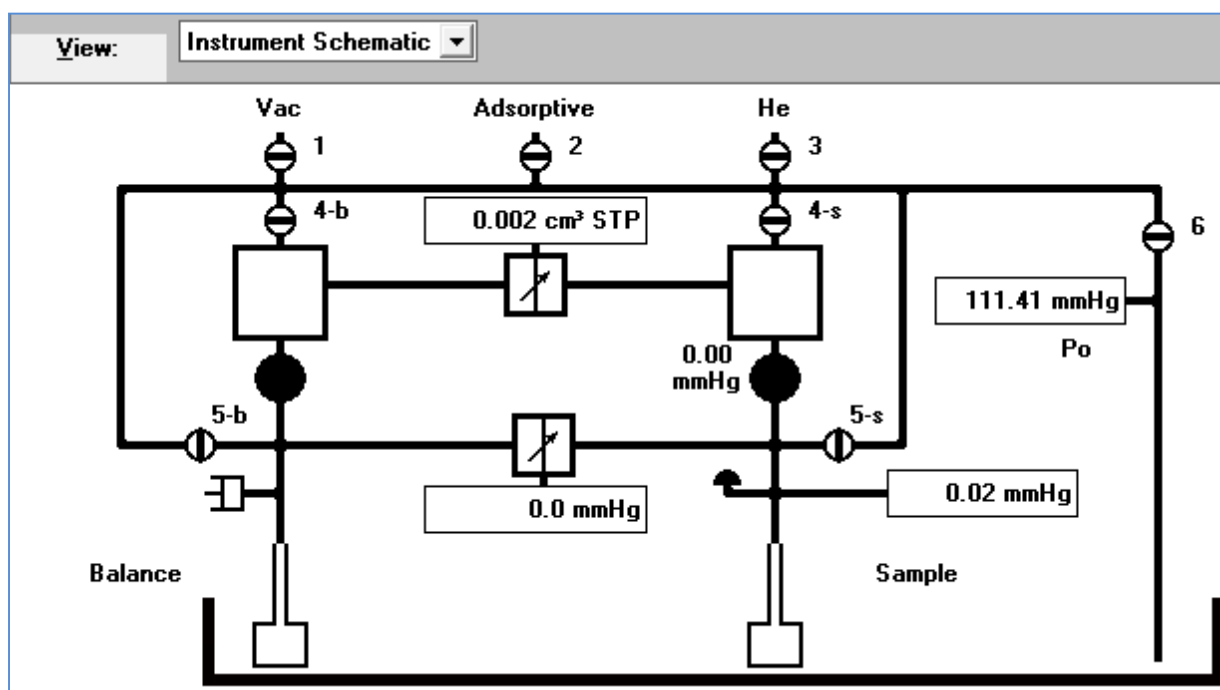


Рис.7.26. Схема волюмометрической установки GEMINI

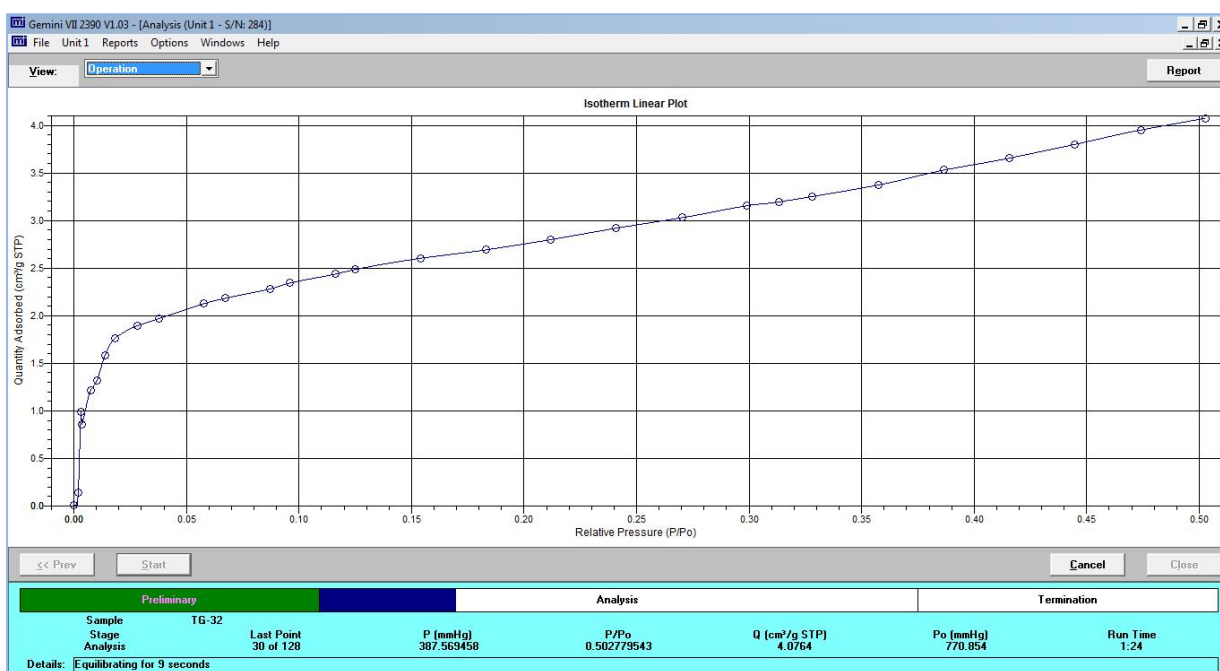


Рис. 7.27. Диалоговое окно – операции, позволяющее в реальном времени наблюдать за процессом измерений

В качестве примера на рис. 7.28 представлена главная страница отчёта для мезопористого образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в которой указаны основные определенные характеристики пористой структуры. Открыв соответствующие вкладки (отчёт БЭТ, отчёт t-метод и т.д.) можно ознакомиться с результатами расчётов, а также с графическими

зависимостями. На рис. 7.29 представлены результаты расчётов интегральной и дифференциальной кривых распределения объёма пор по размерам.

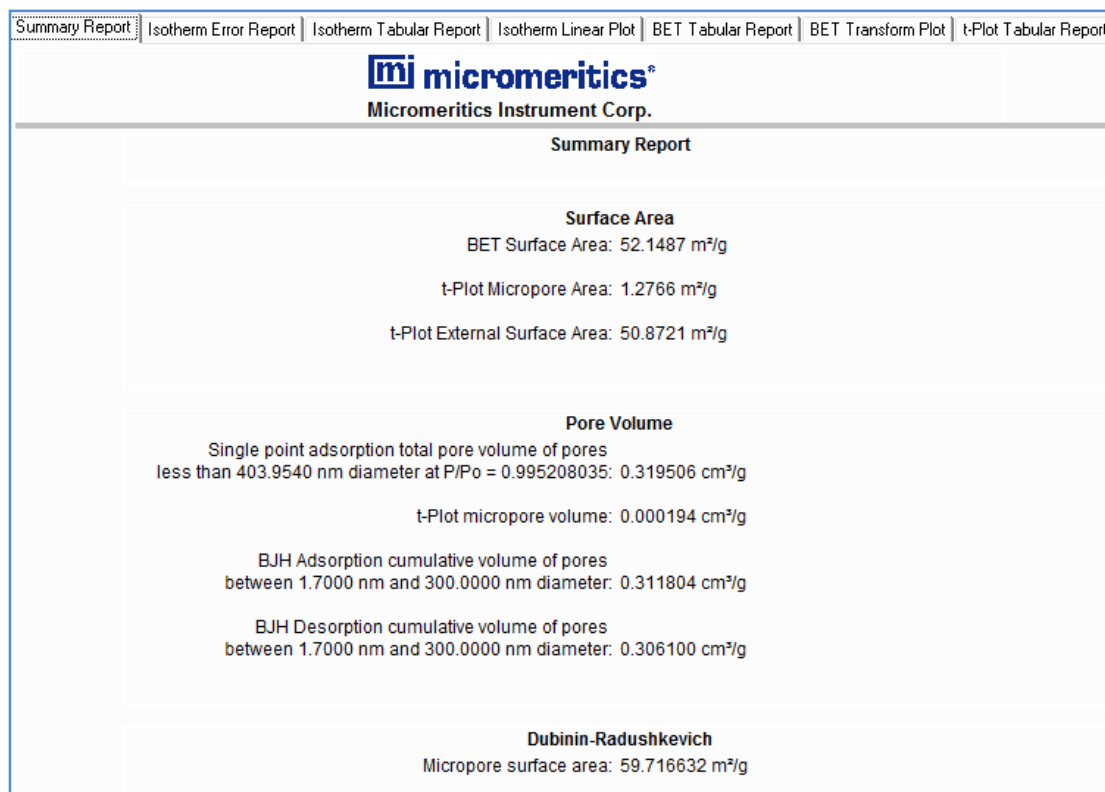


Рис. 7.28 . Главная страница отчёта для исследуемого образца

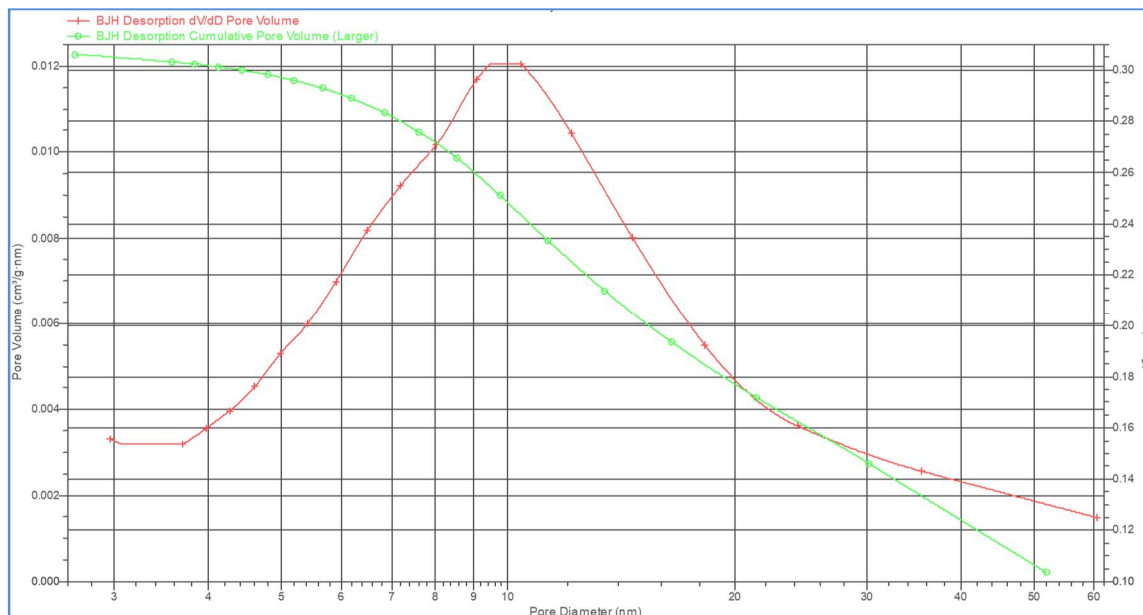


Рис.7.29. Страница отчёта о распределении объёма пор по размерам для исследуемого образца

При выполнении анализа серии образцов процедуру можно немного упростить, создав файл – Условия анализа образцов (рис. 7.30). Например, для определения удельной поверхности серии образцов можно создать файл BET, в котором указать необходимый интервал давлений. Аналогичным образом можно прописать условия измерения для получения распределения объёма мезо или микропор по размерам. Файлы создаются в специальном формате .aps и хранятся в соответствующей директории.

При составлении файла информации образца на вкладке Условия анализа указывается выбранный файл, что позволяет сократить время на создание программы испытаний.

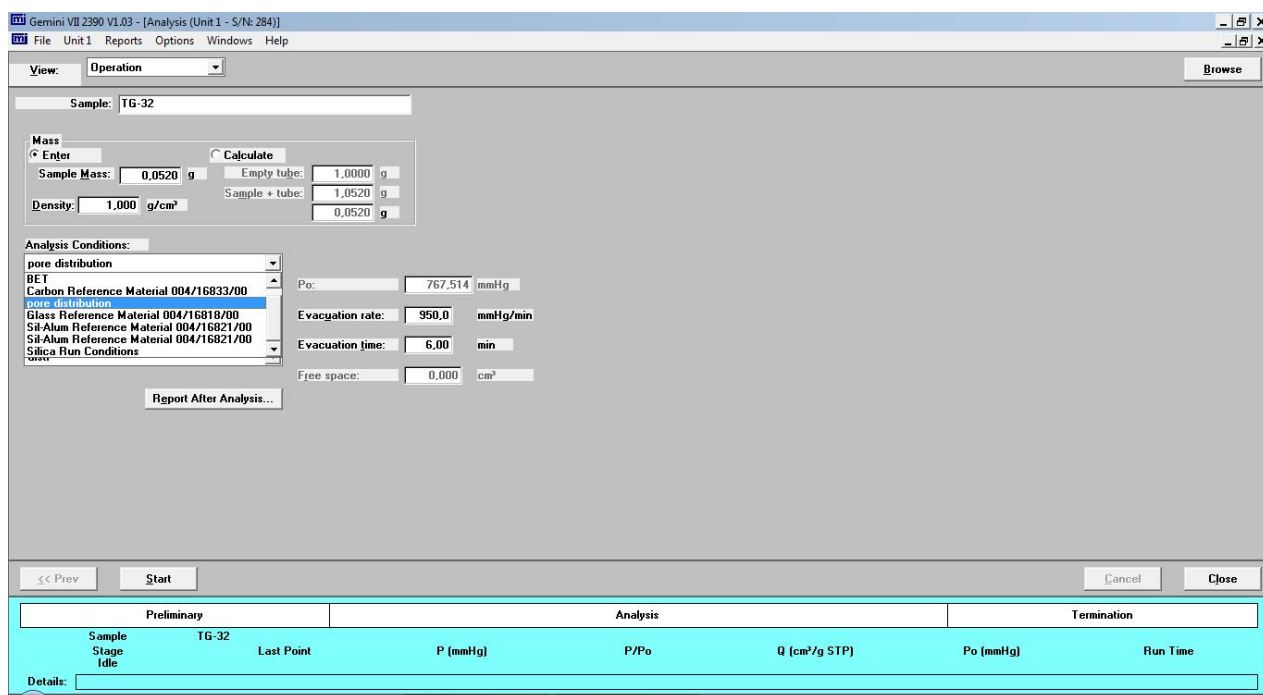


Рис. 7.30. Выбор файла – Условия анализа образцов

Завершение работы анализатора

После завершения работы анализатора следует выйти из программы и отключить оборудование в следующей последовательности:

- Отключить питание анализатора тумблером на задней панели.
- Отключить питание форвакуумного насоса.
- Закрывать вентили баллонов.
- Отсоединить пробирку от порта анализатора.
- Извлечь образец из пробирки.
- Подготовить пробирку (вымыть и высушить) для последующих измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адсорбционные методы, используемые для определения основных характеристик некоторых дисперсных систем (адсорбентов, катализаторов, порошков и др.), являются достаточно доступными, информативными, а также отличаются точностью, относительной простотой аппаратного оформления и хорошей воспроизводимостью результатов.

Анализ и обработка экспериментально измеренных изотерм адсорбции на исследуемом материале позволяет определить все основные характеристики: удельную поверхность, объём пор и распределение объёма пор по размерам.

Приложение

Таблица 1

Данные по адсорбции N₂ при 77 К на α-Al₂O₃

$\frac{p}{p_s}$	A, ммоль/г	$\frac{p}{p_s}$	A, ммоль/г
0.015	0.0034	0.762	0.0094
0.019	0.0036	0.791	0.0097
0.029	0.0038	0.820	0.0101
0.039	0.0040	0.822	0.0101
0.059	0.0043	0.850	0.0106
0.068	0.0045	0.879	0.0113
0.088	0.0047	0.908	0.0121
0.097	0.0048	0.937	0.0135
0.117	0.0050	0.966	0.0165
0.126	0.0051	0.996	0.0435
0.155	0.0053	0.990	0.0296
0.184	0.0056	0.961	0.0161
0.213	0.0058	0.933	0.0133
0.242	0.0060	0.905	0.0118
0.271	0.0061	0.877	0.0110
0.300	0.0063	0.848	0.0103
0.329	0.0065	0.820	0.0099
0.358	0.0067	0.791	0.0094
0.387	0.0069	0.763	0.0090
0.417	0.0070	0.734	0.0088
0.445	0.0071	0.706	0.0085
0.475	0.0072	0.678	0.0082
0.504	0.0075	0.649	0.0080
0.533	0.0077	0.621	0.0079
0.557	0.0078	0.593	0.0077
0.615	0.0081	0.565	0.0075
0.645	0.0082	0.536	0.0074
0.674	0.0084	0.508	0.0072
0.703	0.0089	0.479	0.0070
0.732	0.0091	0.451	0.0068

Таблица 2

Данные по адсорбции N₂ при 77 К на γ -Al₂O₃

$\frac{p}{p_s}$	A, ммоль/г	$\frac{p}{p_s}$	A, ммоль/г
0.001	0.1901	0.995	9.2156
0.006	0.2909	0.990	8.7863
0.009	0.3194	0.976	7.1671
0.019	0.3990	0.962	6.1091
0.028	0.4308	0.947	5.4307
0.038	0.4549	0.933	4.9966
0.058	0.4905	0.919	4.6401
0.067	0.5048	0.905	4.3305
0.087	0.5305	0.891	4.0513
0.096	0.5414	0.877	3.7854
0.116	0.5636	0.848	3.2920
0.125	0.5731	0.834	3.0569
0.154	0.6020	0.819	2.8278
0.183	0.6298	0.791	2.4198
0.212	0.6574	0.777	2.2345
0.241	0.6853	0.763	2.0775
0.270	0.7137	0.734	1.8322
0.299	0.7432	0.720	1.7333
0.328	0.7736	0.706	1.6452
0.357	0.8050	0.692	1.5665
0.416	0.8723	0.678	1.4984
0.445	0.9090	0.649	1.3815
0.503	0.9898	0.621	1.2886
0.557	1.0779	0.607	1.2484
0.615	1.1946	0.593	1.2111
0.644	1.2655	0.579	1.1775
0.703	1.4481	0.565	1.1449
0.761	1.7147	0.536	1.0871
0.790	1.9096	0.522	1.0607
0.820	2.1505	0.508	1.0361
0.849	2.4955	0.479	0.9895
0.908	3.5980	0.472	0.9769
0.937	4.3885	0.468	0.9697
0.966	5.5218	0.456	0.9446
0.995	9.2156	0.429	0.9030

Таблица 3

Данные по адсорбции N₂ при 77 К на активированном угле

$\frac{p}{p_s}$	A, ммоль/г
0.000	0.0000
0.002	11.1407
0.003	11.7233
0.004	12.0704
0.007	12.6591
0.009	13.0682
0.014	13.8704
0.019	14.5399
0.029	15.2105
0.039	15.7429
0.058	16.5982
0.068	16.9343
0.088	17.5402
0.097	17.7796
0.117	18.2373
0.126	18.4295
0.155	18.9502
0.184	19.3741
0.212	19.7302
0.242	20.0326
0.271	20.2931
0.300	20.5231
0.329	20.7200
0.358	20.8944
0.387	21.0533

Таблица 4

Данные по адсорбции N₂ при 77 К на Mo₂C/ γ -Al₂O₃

$\frac{p}{p_s}$	A, ммоль/г	$\frac{p}{p_s}$	A, ммоль/г
0.002	0.0273	0.703	0.0949
0.003	0.0284	0.732	0.0988
0.005	0.0300	0.762	0.1032
0.007	0.0318	0.791	0.1083
0.010	0.0337	0.820	0.1142
0.014	0.0371	0.822	0.1145
0.019	0.0405	0.849	0.1208
0.029	0.0425	0.879	0.1284
0.038	0.0440	0.908	0.1371
0.058	0.0463	0.937	0.1471
0.068	0.0472	0.938	0.1469
0.087	0.0490	0.966	0.1595
0.097	0.0498	0.996	0.2259
0.117	0.0513	0.962	0.1706
0.125	0.0519	0.933	0.1639
0.155	0.0540	0.905	0.1600
0.184	0.0559	0.848	0.1541
0.212	0.0577	0.819	0.1518
0.241	0.0595	0.791	0.1499
0.270	0.0613	0.763	0.1479
0.300	0.0631	0.734	0.1459
0.329	0.0649	0.706	0.1440
0.358	0.0667	0.678	0.1420
0.387	0.0685	0.649	0.1400
0.416	0.0703	0.621	0.1378
0.445	0.0722	0.593	0.1356
0.475	0.0742	0.565	0.1333
0.503	0.0762	0.536	0.1250
0.532	0.0783	0.508	0.1100
0.557	0.0803	0.479	0.0900
0.615	0.0852	0.422	0.0800
0.644	0.0882	0.41	0.079

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. – М. : ООО ТИД «Альянс», 2004. – 464 с.
2. Плаченев Т. Г., Колосенцев С. Д. Порометрия. – Л. : Химия, 1988. – 176 с.
3. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск : Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
4. IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Version 2.3.2. 2012-08-19. <http://www.iupac.org/>
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд. – М. : Мир, 1984. – 306 с.
6. Gemini VII 2390 Windows Operator's Manual. MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION. – 2010.
7. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск : Изд-во СО РАН. 2002. – 413 с.
8. Материалы сайта компании ООО "СИ-ЛАБ" – представителя фирмы Micromeritics <http://www.sy-lab.ru/gemini.php>.

Учебное издание

ГАВРИЛОВА Наталья Николаевна

НАЗАРОВ Виктор Васильевич

АНАЛИЗ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ АДСОРБЦИОННЫХ ДАННЫХ

Редактор Н.А. Заходякина

Подписано в печать 03.07.15 Формат 60х84 1/16

Усл. – печ.л. 7,44 Уч.-изд. л.7,66 Тираж 150 экз.

Заказ ...

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра:

125047 Москва, Миусская пл., 9