

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Кафедра молекулярной физики

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ
БЭТ И АРАНОВИЧА

Лабораторная работа

Составители: С. И. Ткаченко
А. Ю. Хоменко

МОСКВА
МФТИ
2014

544.023.57

Рецензент

Доктор физико-математических наук *А. В. Максимычев*

Определение удельной поверхности пористых материалов методами БЭТ и Арановича : лабораторная работа / сост.: С. И. Ткаченко, А. Ю. Хоменко. – М.: МФТИ, 2014. – 47 с.

Целью данной работы является изучение основ сорбционных методов измерения удельной поверхности твердых тел и освоение хроматографического метода термической десорбции для измерения величины удельной поверхности на динамическом сорбционном приборе серии СОРБИ в рамках курса «Физические методы исследований».

УДК 544.023.57

© Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)», 2014
© С. И. Ткаченко, А. Ю. Хоменко, составление, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	4
1.1. Понятия физической и химической адсорбции	5
1.2. Экспериментальные методы изучения адсорбции	15
1.3. Классификация изотерм адсорбции	20
1.4. Классификация пористых материалов	30
1.5. Экспериментальные методы определения удельной поверхности, использующие адсорбцию	33
1.6. Недостатки и достоинства теории БЭТ	35
1.7. Уравнение полимолекулярной адсорбции Арановича	38
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	38
2.1. Описание прибора СОРБИ	38
2.2. Порядок выполнения работы	41
2.2.1. Подготовка лабораторной установки к работе	41
2.2.2. Подготовка образца	41
2.2.3. Проведение измерений	42
2.2.4. Выключение лабораторной установки	43
3. УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ	44
4. ЗАДАНИЕ	44
5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	45
Литература	46

ВВЕДЕНИЕ

Пористые материалы широко распространены в различных областях народного хозяйства, науки и техники, таких как строительство, геология, нефтехимия, катализ, хроматография, керамические и мембранные технологии и др. Синтез структурированных материалов с заранее заданными и контролируемыми свойствами имеет огромное значение для разработки различных высокотехнологичных продуктов. Не меньшее значение приобретают и методы детального анализа характеристик пористой структуры вещества на всех стадиях технологического процесса. В связи с этим большое значение имеют методы измерения удельной поверхности твердых тел, которую, как правило, изучают сорбционными методами. Несмотря на почти двухвековой опыт использования, методы для исследования состава и структуры поверхности пористых тел продолжают развиваться.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Визуальные методы определения удельной поверхности основаны на ее вычислении по гистограмме распределения размера частиц порошкообразных материалов, измеренных с помощью микроскопа. Этот метод очень трудоемок, у него низкая точность в случае исследования пористых или шероховатых частиц, а также частиц со сложной топологией.

Определение удельной поверхности по скорости растворения. Метод основан на сравнении скоростей растворения двух образцов твердого тела одинаковой химической природы. Предполагается, что скорость растворения прямо пропорциональна величине поверхности частиц, если все условия растворения одинаковы. Метод применим лишь к непористым частицам; если в исследуемом образце есть поры, то скорость растворения зависит также и от скорости диффузии растворителя и растворенного вещества в порах. Кроме того, скорость растворения должна зависеть от формы частиц, т.к. прочность связи частиц может зависеть от топологии поверхности.

В большинстве случаев величина площади поверхности твердых тел необходима для анализа процессов, происходящих на этой поверхности с участием молекул или атомов (адсорбция, катализ, гидратация, горение и т.д.). В этом случае молекулы должны быть инструментом, наилучшим способом подходящим для ее измерения. Если *измерять величину поверхности с помощью молекул или атомов*, нужно, казалось бы, уложить их на этой поверхности в один слой и подсчитать потом затраченное количество. Явление адсорбции может играть роль такого «укладчика».

Прежде чем продолжить обзор экспериментальных методов определения поверхности твердых тел, кратко рассмотрим процессы, происходящие при адсорбции, и способы ее измерения.

1.1. Понятия физической и химической адсорбции

Слово **адсорбция** образовано из латинского слова *sorbere* – поглощение и приставки *ad* – т.е. «над» и означает поглощение (точнее – концентрирование) каких-либо компонентов из объема гомогенных соприкасающихся фаз на поверхности раздела этих фаз. Адсорбированные молекулы взаимодействуют с молекулами или атомами поверхности и снижают как свободную поверхностную энергию конденсированной фазы, так и суммарную энергию системы. Поэтому **адсорбция** – *самопроизвольный процесс, происходящий с выделением тепла; процесс, обратный адсорбции, называют десорбцией*. Часто встречается и очень похожий термин – абсорбция. Отличие в том, что адсорбция происходит на поверхности конденсированной фазы, а абсорбция – в ее объеме (например, растворение CO_2 в воде или H_2 в непористом металлическом палладии). Термин **абсорбция** – синоним термину растворение, но включает растворение как в жидкой, так и твердой фазе. В ситуациях, когда различия между адсорбцией и абсорбцией неуловимо малы или механизм поглощения не ясен, используют более общий термин сорбция, как синоним термина поглощение без указания детального механизма.

Введем еще несколько терминов, предложенных Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC): **адсорбентом** называют вещество, на котором происходит адсорбция; **адсорбатом** называют уже адсорбированное вещество, находящееся на поверхности или в объеме пор адсорбента; **адсорбтивом** называют вещество, способное адсорбироваться, но еще не адсорбированное. Допускается и использование более общих терминов: *сорбент, сорбат, сорбтив*. Итак, **адсорбтив адсорбируется на адсорбенте, превращаясь в адсорбат**.

Динамический характер адсорбции. Необходимо предостеречь от упрощенного представления адсорбции как простого перехода молекул из подвижной (газовой или жидкой) фазы на поверхность. Молекулы подвижной фазы, непрерывно ударяясь о поверхность твердого тела, задерживаются на некоторое время на ней. Адсорбированные молекулы вращаются или совершают колебания около какой-то точки поверхности (в этом случае говорят, что адсорбция локализована) или двигаются по поверхности в разных направлениях (нелокализованная адсорбция). В некоторые моменты флуктуации тепловой энергии поверхности твердого тела могут оказаться достаточными, чтобы сообщить такой импульс молекуле, что она оторвется и улетит обратно в подвижную фазу – десорбируется. В каждый данный момент времени на поверхности имеется оп-

ределенное количество адсорбированных молекул, которое зависит от числа ударов о поверхность (т.е. от давления газа – чем больше давление, тем их больше). Температура оказывает обратное влияние: чем больше температура, тем больше энергия колебаний поверхностных частиц, следовательно, тем большее число молекул имеет возможность покинуть поверхность. Адсорбционное равновесие наступает, когда число адсорбирующихся и десорбирующихся в единицу времени молекул становится равным.

Причины адсорбции. Рассмотрим этот процесс на примере системы газ–твердое тело. Атомы и молекулы, образующие твердое тело, связаны между собой силами взаимодействия химической и физической природы. Это электростатические или кулоновские связи, типичные для ионных решеток (NaCl, KCl и др.), возникающие в результате передачи электронов от донора к акцептору; ковалентные связи, возникающие при обмене электронов (атомные решетки алмаза, графита); металлические связи, обусловленные обобществлением электронов в решетке металла; ван-дер-ваальсовы связи между молекулами в кристаллах органических соединений.

Какова бы ни была природа этих сил, частицы, расположенные внутри твердого тела, подвергаются действию одинаковых сил по всем направлениям и равнодействующая этих сил равна нулю. Частицы же, расположенные на поверхности, находятся под действием неуравновешенных сил, причем их равнодействующая направлена внутрь твердого тела (см. рис. 1) и поверхность тела стремится к сокращению. Поэтому твердые тела, как и жидкие, имеют поверхностное натяжение, причем величина его у твердых тел больше, чем у жидких. **В результате неуравновешенности сил у поверхности возникает силовое поле.** Молекулы газа, ударяясь о поверхность, удерживаются некоторое время в этом силовом поле, что и приводит к явлению адсорбции.

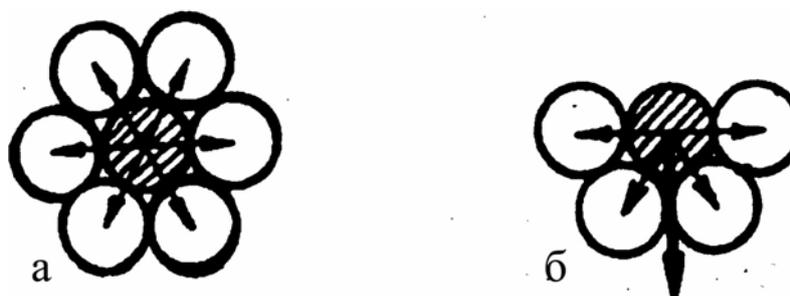


Рис. 1. Взаимодействие частицы твердого тела (заштрихована) с соседними частицами: а) в его объеме и б) на поверхности.

Жирная стрелка – равнодействующая сил

Адсорбционные силы. Физическая адсорбция. Взаимодействие между молекулами и атомами адсорбата и адсорбента может иметь физическую и химическую природу. В первом случае между ними действуют *молеку-*

лярные ван-дер-ваальсовы силы. Это те же силы, которые вызывают конденсацию паров в жидкость, отклонения свойств реальных газов от законов идеальных газов. Ван-дер-ваальсовыми называются взаимодействия между частицами с нулевым суммарным зарядом; существует три основных типа взаимодействий Ван-дер-Ваальса.

Индукционное и ориентационное взаимодействия связаны с наличием у молекул постоянного дипольного или какого-либо более высокого мультипольного момента. **Ориентационное взаимодействие** возникает, когда полярные молекулы, имеющие постоянный диполь, например, молекулы воды, аммиака, спиртов адсорбируются на поверхности с постоянными электростатическими зарядами, т.е. поверхности, имеющей ионы или диполи, например, ионных кристаллов NaCl, NaJ, KCl, MgO, BaSO₄ или гидроксильной поверхности силикагелей (дипольные моменты гидроксильных групп). Свое название эти силы получили потому, что в перечисленных случаях происходит ориентация дипольных молекул адсорбата в соответствии с расположением и знаком электрических зарядов на поверхности адсорбента. Диполи в конечном итоге ориентируются друг относительно друга так, чтобы силы притяжения между ними были максимальны (потенциальная энергия взаимодействия U_o – минимальна). При такой ориентации также выигрывается энергия, которая является вкладом в общий тепловой эффект ван-дер-ваальсовой адсорбции. Таким образом, в системе диполей с постоянным моментом притяжение осуществляется за счёт изменения их возможной ориентации. Энергию взаимодействия двух подвижных диполей, усреднённую по равновесному распределению их ориентаций, можно записать следующим образом:

$$U_o = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \frac{1}{r^6}, \quad (1a)$$

здесь r – расстояние между диполями; T – температура; μ_1 и μ_2 – моменты диполей; $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; ϵ – диэлектрическая проницаемость; $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

Причиной **индукционного взаимодействия** является поляризация нейтральной частицы электрическим полем диполя. Оно обусловлено наведением (индукцией) в адсорбированных молекулах дипольных моментов под влиянием зарядов поверхности или индукцией дипольных моментов в частицах адсорбента под влиянием адсорбирующихся диполей, его энергию можно записать

$$U_i = -2 \frac{\alpha_2 \mu_1^2}{16\pi^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{r^6}, \quad (16)$$

здесь α_2 – поляризуемость атомов или молекул.

Наибольший вклад в ван-дер-ваальсово взаимодействие дают **дисперсионные силы**. Эти взаимодействия относятся к взаимодействию нейтральных частиц, не имеющих постоянных электрических дипольных моментов, т.е. атомов с заполненными электронными оболочками. Согласно квантовой механике дипольный момент атома в основном состоянии испытывает квантовые флуктуации. Хотя среднее значение дипольного момента при этом равно нулю, но, например, среднее значение для квадрата дипольного момента уже не равно нулю. Учет этого обстоятельства приводит к новому, имеющему флуктуационное происхождение механизму возникновения ван-дерваальсова взаимодействия – к так называемым диполь-дипольным дисперсионным силам. Взаимодействие между невозбужденными инертными атомами на далеких расстояниях целиком обусловлено дисперсионными силами.

У атома водорода, например, средний электрический момент равен нулю, тогда как масштаб флуктуаций (виртуальный диполь) имеет значительную величину $\mu_{фл} = ea_0 = 4.8 \cdot 10^{-10} \cdot 0.53 \cdot 10^{-8}$ (СГС) = 2.5D (здесь e – заряд электрона; a_0 – радиус Бора; $1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30}$ Кл·м). Поле виртуального диполя убывает с расстоянием как $1/r^3$, так же как у обычного диполя. Это поле поляризует нейтральную частицу, в результате чего между ними возникают силы притяжения. Таким образом, дисперсионные силы вызываются согласованными флуктуациями электронной плотности сближающихся молекул. При сближении молекул флуктуации плотности электронного облака перестает быть независимым, поскольку мгновенный диполь одной молекулы индуцирует дипольный момент в соседней, что приводит к выигрышу энергии. Энергию взаимодействия в этом случае можно записать следующим образом

$$U_d = -\frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{I_1 I_2}{(I_1 + I_2)} \frac{1}{r^6}, \quad (1в)$$

здесь I_1 и I_2 – потенциалы ионизации атомов или молекул 1 и 2 соответственно; α_1 и α_2 – поляризуемость атомов или молекул 1 и 2.

При приближении молекулы к поверхности твердого тела в результате взаимодействия ее мгновенного диполя с мгновенными диполями частиц твердого тела также возникают дисперсионные силы и выигрываемая энергия дает основной вклад в тепловой эффект адсорбции, который близок по порядку величины к теплоте конденсации, но, в общем случае, не равен ей: движение электронов согласуется для разных по природе атомов или молекул. В большинстве случаев теплота адсорбции несколько больше теплоты конденсации. Так, теплота конденсации парообразного азота равна 5.9 кДж/моль, теплота ван-дер-ваальсовой адсорбции азота на железе составляет 8.5–12.5 кДж/моль.

Электростатическая трактовка ван-дер-ваальсова взаимодействия вполне согласуется с его флуктуационным происхождением. Именно флуктуационные процессы приводят к появлению постоянного усредненного по флуктуациям ван-дер-ваальсова перераспределения плотности электронов в атомах и в результате к силам Ван-дер-Ваальса. При этом имеется в виду флуктуационный процесс формирования взаимодействия. В конечном же счете рассматриваются статические ван-дер-ваальсовы силы между телами. Для ориентационных, индукционных и дисперсионных межмолекулярных взаимодействий характерна одна общая черта – их **флуктуационное электромагнитное происхождение**. В настоящее время к ван-дер-ваальсову взаимодействию как раз и относят все силы, имеющие флуктуационное электромагнитное происхождение.

Для ван-дер-ваальсова взаимодействия характерной является область расстояний от нескольких ангстрем до нескольких тысяч ангстрем. В сравнении с характерными атомными размерами эти расстояния относятся в основном к макроскопическим масштабам. В то же время во

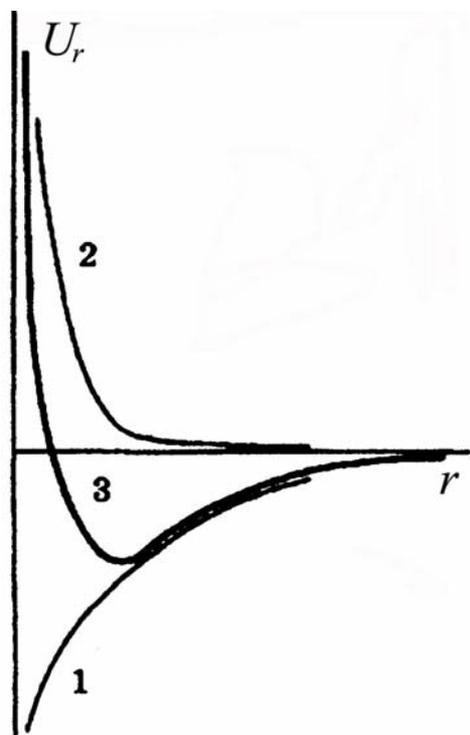


Рис. 2. Изменение энергии взаимодействия U_r двух изолированных атомов в зависимости от расстояния r между их центрами.

Потенциальные энергии: дисперсионного притяжения – 1, отталкивания – 2, суммарная – 3

взаимодействии больших макроскопических тел силы Ван-дер-Ваальса проявляют себя в сравнительно узком (хотя и имеющем макроскопический масштаб) слое вблизи поверхности. По этой причине ван-дер-ваальсовы силы относят также к классу поверхностных сил.

Все три вида взаимодействия приводят к ван-дер-ваальсовой адсорбции, причем дисперсионное взаимодействие присутствует во всех случаях ван-дер-ваальсовой адсорбции, и оно, как правило, вносит наибольший вклад в выигрыш энергии: энергия дисперсионного взаимодействия обычно превосходит в разы энергию ориентационного и значительно более слабого индукционного взаимодействия. **Зависимость энергии от расстояния у всех трёх типов ван-дер-ваальсовых взаимодействий одна и та же:** $U = -A_i/r^6$. Коэффициент A_i характеризует величину соответствующего типа взаимодействия.

Потенциальная энергия взаимодействия при физической адсорбции. Потенциальная энергия взаимодействия двух изолированных атомов, разделенных расстоянием r ,

складывается из энергии притяжения $U_d(r)$ и энергии отталкивания $U_r(r)$, возникающей из-за перекрытия электронных оболочек близко расположенных атомов. Приблизительно эту энергию можно оценить, например, потенциалом Леннарда-Джонса:

$$U_r = U_d(r) + U_r(r) = -C \cdot r^{-6} + B \cdot r^{-12}, \quad (1)$$

где константа C зависит от поляризуемости и магнитной восприимчивости атомов, B – эмпирическая константа. Для оценки потенциальной энергии взаимодействия двух атомов можно использовать также потенциалы Морзе, Бекингема и др.

Если потенциальную энергию U_r двух атомов, разделенных бесконечным расстоянием r , принять нулевой, то изменение обоих членов уравнения (1) можно изобразить кривыми 1, 2 (рис. 2), а суммарное выражение – кривой 3. Таким образом, потенциальная энергия взаимодействия с уменьшением расстояния между атомами сначала будет падать, а затем возрастать. Минимум кривой соответствует состоянию равновесия, когда молекула находится на дне потенциальной ямы.

При физической адсорбции изменение потенциальной энергии молекулы, приближающейся к поверхности твердого тела, описывается кривой, подобной той, которая изображена на рис. 2.

Особенности физической адсорбции

1. Это вид взаимодействия, сопровождающийся малыми изменениями энергии (не превышает нескольких десятков кДж/моль). Поскольку он вызван не электронными переходами, а лишь изменением характера движения электронов у прежних хозяев – частиц адсорбента и адсорбата, выигрыш энергии невелик. Адсорбированные частицы при этом сохраняют свою молекулярную природу, то есть они в химическом смысле остаются неизменными.

2. Указанный вид взаимодействий возможен не только между частицами адсорбата и адсорбента, но и между самими частицами адсорбата. Это означает, с одной стороны, возможность образования второго и последующих адсорбированных слоев (вертикальные взаимодействия), с другой – возможность взаимодействия молекул друг с другом в пределах адсорбционного слоя (горизонтальные взаимодействия).

Адсорбционные силы. Химическая адсорбция. В зависимости от условий между твердым телом и газом (или жидкостью) взаимодействие может иметь различный характер. Происходит либо настоящая гетерогенная реакция (***топохимическая реакция***), в результате которой образуется новое химическое соединение, прочность связей в котором больше, чем прочность связей в твердом теле. Либо связи в твердом теле могут оставаться неразорванными, и только его поверхностные частицы, в силу указанных выше причин, вступают в химическое взаимодействие с газовой фазой. При таком взаимодействии газа с твердым телом новая фаза не

образуется, на поверхности имеется лишь один слой химически связанных атомов или молекул. Это явление получило название **химической адсорбции**.

Итак, при химической адсорбции образуется химическая связь между адсорбированными атомами или молекулами и частицами твердого тела. В отличие от физической адсорбции, когда электроны атомов или молекул адсорбата и адсорбента остаются у своих «хозяев» и лишь меняется характер их движения, химическая связь при хемосорбции возникает в результате обмена электронами между адсорбированными атомами и молекулами и поверхностью твердого тела. Как и при химической реакции, имеются два основных типа этой связи: ковалентная, образующаяся при обобществлении электронов и передаче их в совместное обладание связываемыми частицами, и ионная, образующаяся при передаче электронов от адсорбата к адсорбенту и наоборот. В чистом виде оба типа связи практически не встречаются и более распространена промежуточная полярная связь, при которой электронная пара, связывающая атомы, принадлежит обоим частицам не в одинаковой степени: находится большую часть времени возле одной из них.

Пример существования трех типов взаимодействия представляет система углерод–кислород. Если опыт ведется при 77 К, происходит только физическая адсорбция кислорода на угле или саже. В интервале от 77 до 473 К кроме физической адсорбции кислорода происходит также его химическая адсорбция. Доказательством наличия хемосорбции является то обстоятельство, что при снижении давления (вплоть до высокого вакуума) не весь адсорбированный кислород выделяется в газовую среду, т.е. десорбируется, часть его остается в прочно связанном хемосорбированном слое и только при повышении температуры его удастся полностью удалить с адсорбента. При этом с ростом температуры уменьшается доля физической адсорбции. Наконец, при температуре 473 К происходит топохимическая реакция с образованием углекислого газа и значительным уменьшением массы угля, связанным с его расходом на реакцию.

Из этого примера можно видеть, что химическую адсорбцию и топохимическую реакцию можно четко различить: в первом случае продуктом десорбции является то же вещество, которое хемосорбировалось; во втором случае образуется новое химическое вещество. Кроме того, тип взаимодействия (химическая адсорбция или топохимическая реакция) зависит не только от природы системы, но и от температуры. При повышенных температурах увеличивается вероятность разрыва связей в твердом теле и вероятность преодоления активационного барьера реакции.

Критерии различимости физической и химической адсорбции. Экспериментальная диагностика разграничения двух видов адсорбции часто

бывает затруднительна. Рассмотрим опытные критерии, по которым можно различить физическую и химическую адсорбции.

Специфичность. Поскольку хемосорбцию можно рассматривать как поверхностную химическую реакцию, следует ожидать, что она будет резко специфичной, т.е. химическое взаимодействие данного адсорбата может быть совершенно различным на разных адсорбентах (требующих, например, различных условий – температуры и давления). Например, водород хорошо хемосорбируется на переходных металлах, но совсем не сорбируется на серебре. Если на платине и палладии кислород при комнатной температуре образует только хемосорбированный слой, то на никеле и железе происходит также его внедрение в приповерхностные слои металла. С другой стороны, физическая адсорбция, как правило, мало специфична.

Тепловой эффект. Теплоты химической адсорбции близки к теплотам химических реакций, а физической – к теплотам конденсации, т.е. их различие составляет примерно один порядок величины. Численное значение теплоты хемосорбции обычно составляют 80–400 кДж/моль, теплоты физической адсорбции – 10–50 кДж/моль.

Температура. Для каждой системы можно выделить две температурные области, в каждой из которых происходит преимущественно один из указанных видов адсорбции. Обычно химическая адсорбция происходит при более высоких температурах.

Скорость. Физическая адсорбция, как и конденсация пара, не требует значительной энергии активации, поэтому на открытой поверхности она идет практически мгновенно, а точнее, с той скоростью, с которой молекулы адсорбтива достигают поверхности. Скорость химической адсорбции часто зависит от температуры.

Обратимость. Физическая адсорбция почти всегда обратима в отношении изменения давления и температуры; химическая адсорбция очень часто необратима.

Число адсорбированных слоев. В силу природы адсорбционных сил химическая адсорбция мономолекулярна (только один слой молекул газовой фазы осаждается на поверхности твердого тела – *монослой*), физическая – полимолекулярна (молекулы газовой фазы могут связываться с молекулами газовой фазы уже сорбированными на поверхности, образуя слой толщиной в несколько молекул – *полислой*).

Необходимо отметить, что в силу имеющихся исключений каждый из перечисленных признаков в отдельности не всегда однозначно указывает на тип адсорбционного взаимодействия. Однако все вместе взятые они дают возможность практически безошибочно определить тип экспериментально наблюдаемой адсорбции.

Тепловой эффект адсорбции. Рассмотрим известное термодинамическое соотношение

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad T = \text{const}, \quad (2)$$

здесь ΔH , ΔG и ΔS – изменение суммарной энтальпии, свободной энергии и энтропии системы адсорбтив–адсорбент при адсорбции; T – абсолютная температура. В самопроизвольном процессе адсорбции G уменьшается. Энтропия при адсорбции также уменьшается, поскольку число степеней свободы у молекулы на поверхности уменьшается по сравнению с ее состоянием в газовой фазе. Оно может сократиться на одну поступательную степень для нелокализованной адсорбции или на три – для локализованной. Число вращательных степеней свободы также может уменьшиться для несферических молекул.

Поскольку в правой части (2) оба члена при адсорбции имеют отрицательное значение, то и изменение энтальпии также отрицательно, следовательно, адсорбция – экзотермический процесс, то есть при адсорбции теплота выделяется.

Действительно, практически все адсорбционные процессы экзотермичны. Исключения очень редки, они найдены лишь для нескольких случаев хемосорбции, для которой изменение энтропии зависит не только от изменения характера движения молекул, но и от химического взаимодействия с адсорбентом.

Суммируя вышесказанное, можно перечислить следующие возможные процессы, происходящие при *взаимодействии частиц* (молекул, атомов) *из газовой фазы с поверхностью твердого тела* (см. рис. 3):

1) частица может претерпеть упругое рассеяние и вернуться в газовую фазу (стадия 1);

2) молекула может передать твердому телу часть своей кинетической энергии и оказаться удержанной центром слабой (физической) адсорбции (стадия 2);

3) когда молекула первоначально удерживается твердым телом в состоянии A , связь между нею и поверхностью колебательно возбуждена, но при дальнейшем обмене энергии с твердым телом молекула может оказаться на нижнем уровне потенциальной ямы A (стадия 3);

4) молекула может попасть на нижний уровень потенциальной ямы не при первичном столкновении с поверхностью, как в случае 3, а перепрыгнув на соседний центр и потеряв при этом энергию возбуждения (стадия 4);

5) молекула, находящаяся на нижнем уровне потенциальной ямы A , может переместиться к соседнему центру A , получив от кристаллической решетки энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера E_m (стадия 5);

6) если на поверхности имеется второе состояние B с более высокой энергией связи, соответствующее хемосорбции, то молекула соседнего центра A может переместиться в состояние B , получив энергию активации

E_{AB} (стадия 6); в этом случае состояние A является подвижным предшественником состояния B ;

7) возможно также, что состояния A и B располагаются почти в одной и той же точке поверхности и молекула, попадая в состояние A из газовой фазы, переходит в состояние B без перемещения по поверхности (стадия 7); в этом случае состояние A называется неподвижным предшественником состояния B ;

8) при образовании прочных хемосорбционных связей молекул адсорбата с поверхностью освобождается большое количество энергии, которая, как и для описанной стадии 4, не поглощается полностью тем центром B , на котором произошла первоначальная хемосорбция. Тогда молекула будет диффундировать из одного состояния B в другое до тех пор, пока не передаст кристаллической решетке достаточное количество энергии, чтобы задержаться на определенном центре (стадия 8);

9) молекула может десорбироваться в любой момент времени. Следует отличать десорбцию в ходе диффузии (миграции по поверхности), требующую энергии активации E_{dm} (стадия 9), от десорбции из состояний A и B с энергиями активации E_{dA} и E_{dB} соответственно (стадии 10 и 11);

10) на перечисленные выше стадии могут влиять взаимодействия между адсорбированными частицами;

11) не исключена возможность перемещения молекул из состояний A и B в объем твердого тела с образованием слоя трехмерного соединения с адсорбентом (стадии 12 и 13).

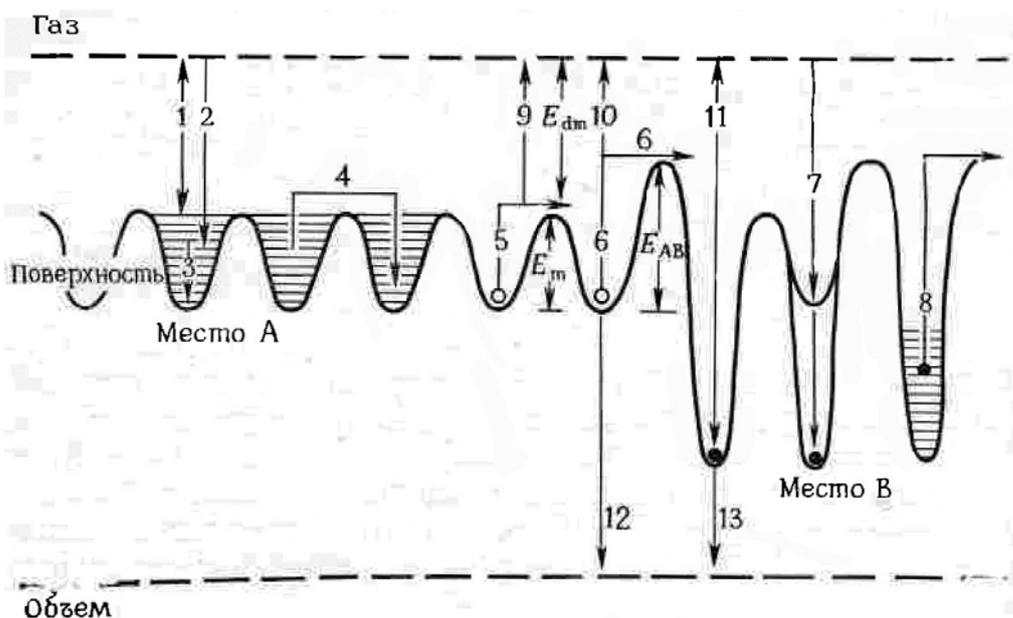


Рис. 3. Схема процессов, которые могут происходить при взаимодействии частиц газа с твердым телом

Таким образом, **критерий** степени взаимодействия молекулы подвижной фазы с адсорбентом можно сформулировать следующим образом: в том случае, если времени пребывания молекулы на поверхности твердого

тела достаточно, чтобы она избавилась от излишка энергии, можно считать, что *молекула адсорбировалась*. В том же случае, если за время ее пребывания на поверхности не успевают установиться термодинамическое равновесие (термализация) с адсорбентом, нельзя говорить, что адсорбция произошла.

Количественное выражение величины адсорбции. Величину адсорбции можно выражать в молях адсорбата. Адсорбированное количество относят обычно к 1 г адсорбента или 1 м² его поверхности. Необходимо отметить, что в первом случае действительные причины различий в величинах адсорбции – химические (природа поверхности) или геометрические (величины поверхности) – не будут видны.

1.2. Экспериментальные методы изучения адсорбции

Измерение величины адсорбции можно осуществить статическими или динамическими методами. При использовании статических методов сорбент помещают в замкнутую систему и измеряют либо убыль адсорбтива из газовой (или жидкой) фазы, либо его прирост на адсорбенте.

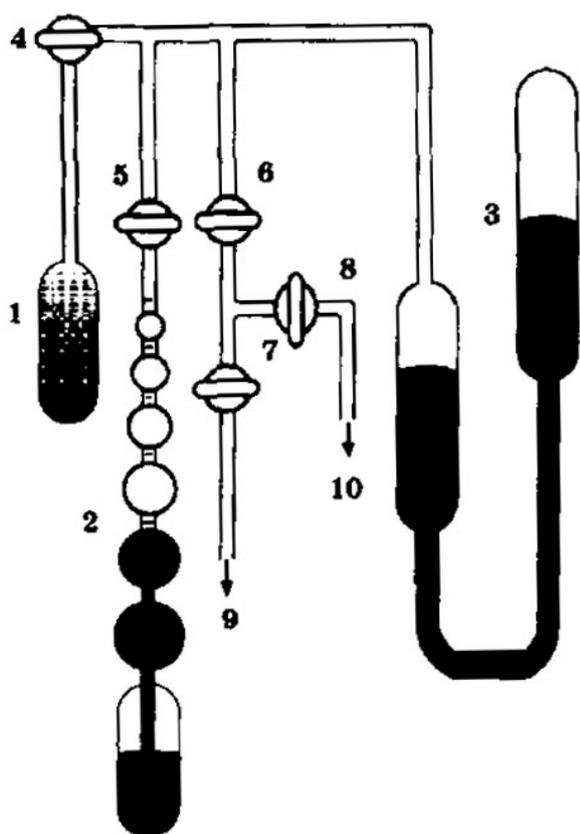


Рис. 4. Принципиальная схема объемного метода измерения адсорбции: 1 – ампула с адсорбентом; 2 – газовая бюретка; 3 – ртутный U-образный манометр; 4–8 – краны; 9 – к вакуумному насосу; 10 – к колбе с запасом газа

В динамических методах адсорбент находится в колонке, включенной в проточную систему. Через нее проходит газ-носитель, не адсорбирующийся на адсорбенте и содержащий адсорбтив. Измеряют изменение концентрации адсорбтива в газе-носителе, происходящее в результате адсорбции или десорбции.

Объемный метод измерения адсорбции газов и паров. Принципиальная схема измерений величин адсорбции этим методом показана на рис. 4. Адсорбент, помещенный в ампулу 1, отделен от измерительной системы краном 4. Измерительная система включает в себя прибор для измерения давления (на рисунке показан ртутный U-образный манометр 3) и прибор для точного измерения и дозирования газа – бюретка 2. Через краны 6 и 7 система соединяется с вакуумным насосом, а через краны 6 и 8 – с колбой, наполненной газом-адсорбтивом.

Перед измерением изотерм адсорбции проводится “тренировка” образца в ампуле 1, т.е. очистка его поверхности при нагревании и вакуумной откачке. Повышение температуры тренировки T_m снижает ее продолжительность, но для каждого адсорбента существует некоторая предельно допустимая температура, превышение которой может приводить к необратимым изменениям его текстуры из-за спекания или разложения. Поэтому, например, для материалов из полимеров $T_m \leq 373\text{--}423\text{ К}$, для минеральных оксидов $T_m \leq 573\text{--}773\text{ К}$ и т. д. Допустимое остаточное давление при тренировке перед измерениями физической адсорбции – $10^{-3}\text{--}10^{-5}$ мм рт.ст. Исследования хемосорбции обычно требуют более жесткой тренировки для более полной очистки поверхности, поэтому допустимое остаточное давление может достигать 10^{-10} мм рт. ст. и ниже. Порядок измерений следующий. После тренировки образца вакуумный насос отключают от системы краном 7 и из колбы, открывая кран 8, набирают газ-адсорбтив в измерительную систему. Количество газа (в зависимости от массы его адсорбента, развитости его поверхности и желаемого положения экспериментальной точки на изотерме адсорбции) варьируют его объемом (опуская ртуть в бюретке) и давлением. Затем, поместив ампулу 1 в термостат или сосуд Дьюара с охладителем, открывают кран 4. После того как установится равновесие (давление перестанет убывать) при фиксированном положении ртути, в бюретке измеряется равновесное давление.

Пусть n_1 и n_2 – количество молей адсорбтива в измерительной системе до и после установления равновесия; n_3 – количество молей адсорбтива, заполняющего свободный от адсорбента объем ампулы. Тогда величина адсорбции может быть записана как

$$a = n_1 - n_2 - n_3. \quad (3)$$

Значения n_1 , n_2 и n_3 вычисляют по известным параметрам газа: температуре T и давлению P , а также его используемому объему V в соответствии с уравнением состояния идеального газа

$$n = PV/RT, \quad (4)$$

R – газовая постоянная.

Проведя указанные измерения и вычисления, получают одну экспериментальную точку при выбранных значениях температуры и давления. Следующие точки находят, например, при постоянной температуре системы, добавляя газ в измерительную систему (при закрытом кране 4) и учитывая при вычислениях уже имеющееся на адсорбенте и в мертвом объеме количество адсорбтива.

Погрешность таких измерений определяется неточностями термостатирования, измерений объема и давления адсорбтива и массы адсорбента. Принципиальной является точность измерения свободного объема ампулы, часть которого занята образцом.

Для измерения изотерм адсорбции многокомпонентных смесей используются дополнительные анализаторы, например масс-спектрометры, позволяющие определять парциальные давления компонентов.

Весовой (гравиметрический) метод измерения изотерм адсорбции газов и паров. В этом методе взвешивают адсорбент до и после установления адсорбционного равновесия. Ранняя конструкция установки для измерений адсорбции таким методом, разработанная в 1926 г., названа по имени авторов весами Мак-Бэна–Бакра. В этой установке используется кварцевая спираль – пружина с прикрепленным к ней образцом адсорбента, которая растягивается пропорционально изменению массы адсорбента.

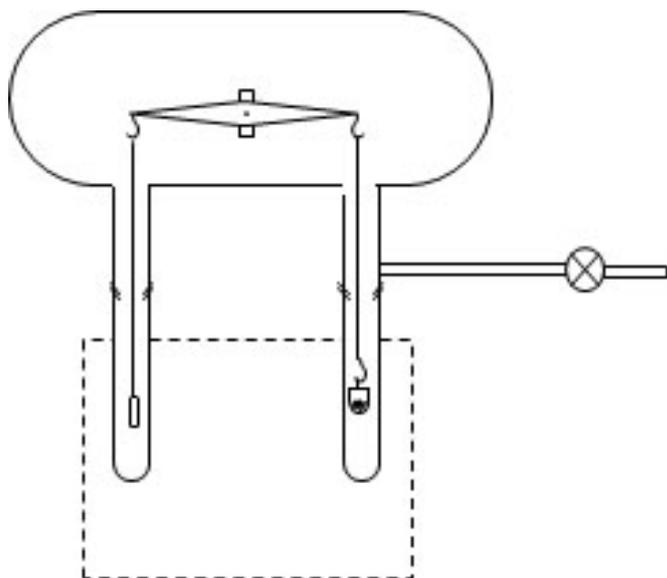


Рис. 5. Принципиальная схема измерения адсорбции весовым методом. На схеме показаны электронные коромысловые весы, на правом плече которых размещена навеска с исследуемым адсорбентом, левое плечо служит для компенсации диффузионных тепмоток. Обе ампулы снабжены разъемами и погружены в термостат

повышением или снижением давления со скоростью, близкой скорости установления адсорбционного равновесия.

Весовой метод не имеет ограничений на объем газовой фазы, при большом объеме системы и малой навеске адсорбента измерения проходят практически при постоянном давлении. Это позволяет на тех же приборах проводить измерения изобар адсорбции, а также кинетики адсорбции в условиях конвективной диффузии. Ампула с образцом может быть изготовлена в варианте, предусматривающем продувку, что расширяет возможности кинетических исследований.

Растяжение регистрируется специальным оптическим прибором – катетометром. Но в настоящее время весы Мак-Бэна–Бакра повсеместно вытесняются высокочувствительными электронными микровесами, позволяющими автоматизировать измерения и повысить их надежность.

Собственно измерения проводятся при периодическом изменении давления сорбтива в газовом объеме с выдержкой до равновесия, которое определяется по прекращению изменения массы. Принципиальная схема измерений этим методом показана на рис. 5. В последнее время стали применяться схемы с непрерывной дозировкой и

В газовой хроматографии широко распространенными являются *динамические методы*.

Хроматографический метод термической десорбции. Через колонку с адсорбентом (образцом) пропускают с постоянной скоростью поток смеси газа-носителя (чаще всего гелия) с адсорбтивом, обычно низкокипящим газом, например азотом, аргоном, кислородом. **Детектором по теплопроводности** (ДТП) определяется процентное соотношение газов, выходящих из колонки. Если температура колонки достаточно высока, чтобы адсорбтив практически не сорбировался на ее содержимом (для перечисленных газов это условие выполняется уже при комнатной температуре), то состав смеси до и после колонки будет одинаков, и сигнал с детектора будет постоянен во времени (нулевая линия на рис. 6). Если охладить колонку до низких температур (например, поместить ее в сосуд Дьюара с жидким азотом), состав смеси на выходе из колонки изменится за счет сорбции газа-адсорбтива на образце, следовательно, показания ДТП будут уменьшаться, и кривая на графике пойдет вниз относительно нулевой линии. Пройдя точку максимальной адсорбции (минимум на нижнем графике), показания ДТП начнут стремиться к нулю. Через некоторое время будет достигнуто равновесие, т.е. величина адсорбции будет соответствовать парциальному давлению адсорбтива в смеси, и поглощение его прекратится. Состав смеси на входе и выходе вновь станет начальным – на графике опять будет выписываться нулевая линия.

Нагрев колонки с адсорбентом (образцом) до первоначальной температуры вызовет десорбцию адсорбата, т.е. дополнительное его поступление в смесь газов, показания ДТП начнут расти (см. верхнюю линию на рис. 6). После удаления всего адсорбата с поверхности адсорбента состав смеси восстановится – на графике опять будет прописываться нулевая линия. Выписанный пик десорбции будет обращен в другую сторону по сравнению с пиком адсорбции. Величину адсорбции или десорбции можно рассчитать по площади соответствующего пика, используя калибровочные данные. При абсолютной калибровке в поток газа-носителя за колонкой вводят известную порцию адсорбтива (например, шприцем через иглу, вкалываемую в мембрану, или поворотом специального крана-дозатора) и сопоставляют ее с площадью полученного пика; относительная калибровка выполняется на эталонном образце с известной удельной поверхностью.

При работе по описанной методике площади обоих пиков – адсорбционного и десорбционного – должны быть равны. На практике для определения величины адсорбции используют десорбционный пик, так как он получается менее размытым из-за быстрого выделения адсорбтива при подъеме температуры, и его площадь может быть определена более точно (см. рис. 6).

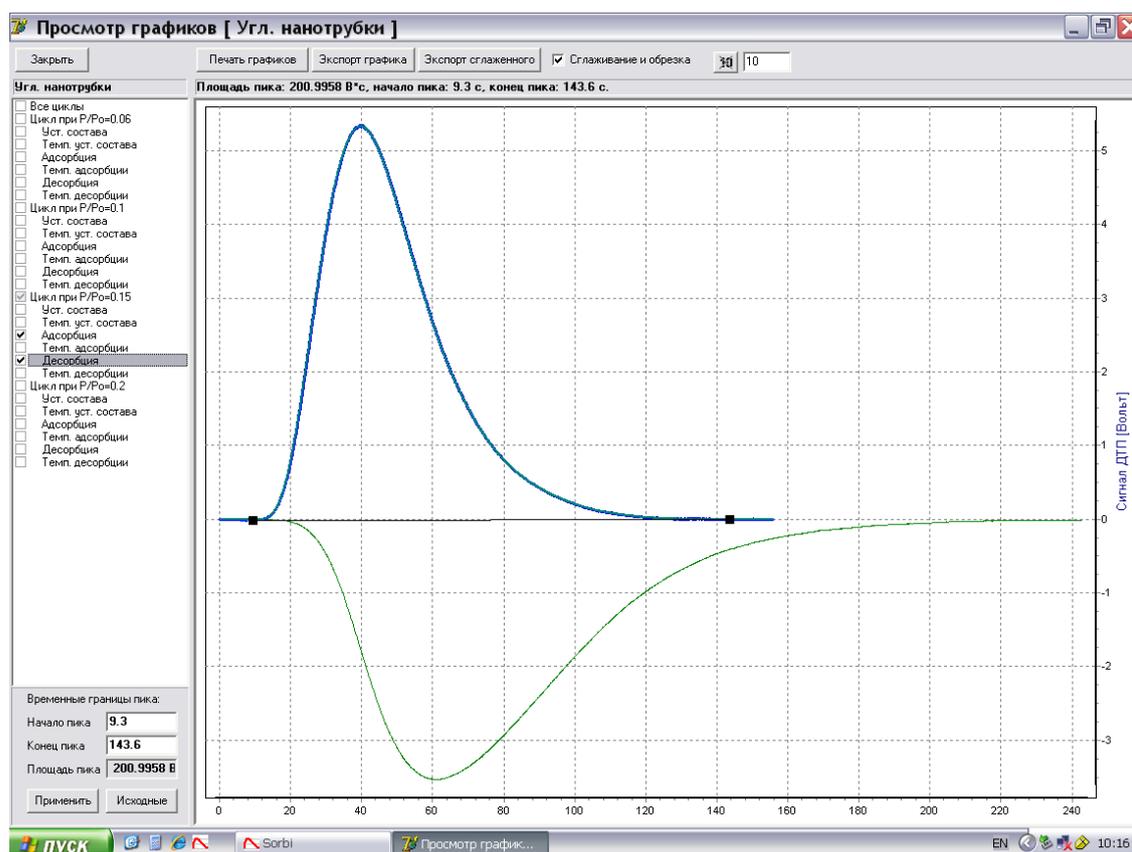


Рис. 6. Характерный вид сигналов, регистрируемых датчиком теплопроводности, при адсорбции (нижняя) и десорбции (верхняя линии). По оси абсцисс отложено время, по оси ординат – сигнал с ДТП (вольты)

Каждому составу смеси, т.е. каждому парциальному давлению адсорбтива соответствует одна точка при выбранной температуре адсорбции. Для того чтобы получить следующие экспериментальные точки при заданной температуре, необходимо повторить эксперимент с измененным составом смеси, увеличивая или уменьшая количество адсорбтива в ней.

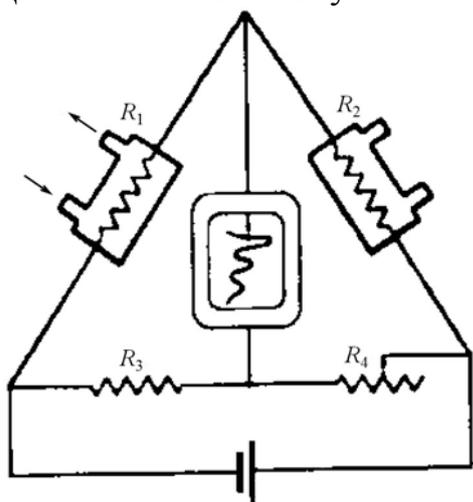


Рис. 7. Принципиальная схема катарометра

Таким образом, в динамических методах основным измерительным прибором является детектор, регистрирующий концентрацию адсорбтива в газе-носителе. Сравнительно просты и широко распространены детекторы по теплопроводности, называемые *катарометрами*. Катарометр состоит из двух ячеек с помещенными в них металлическими нитями. Через одну из ячеек проходит поток газа перед входом в колонку, через другую – выходящий из колонки поток.

Нагреваемые электрическим током нити являются двумя плечами моста

Уинстона R_1 и R_2 (рис. 7). К диагонали моста подключен потенциометр-регистратор. Мост балансируется с помощью сопротивления R_4 (т.е. добиваются отсутствия тока в его диагонали) при пропускании через обе ячейки смеси одинакового состава либо чистого газа носителя. Если в результате адсорбции или десорбции состав смеси на выходе изменится, это приведет к изменению теплопроводности газа, а следовательно, и теплоотода от проволоочки. В результате изменится температура и, как следствие, сопротивление проволоочки в одной из ячеек; баланс моста нарушится, возникнет разность потенциалов, которая после усиления и регистрируется. Если предварительно выполнены калибровочные измерения, таким образом можно определить состав данной газовой смеси.

Динамические методы очень удобны для изучения свойств катализаторов и адсорбентов. Они обладают рядом преимуществ по сравнению с классическими статическими методами: не требуют вакуумной аппаратуры, просты в монтаже, легко поддаются автоматизации.

Следует отметить преимущество метода термической десорбции (МТД) перед другими хроматографическими методами. Если в большинстве последних точность измерений зависит от выполнимости условий равновесной хроматографии, то в МТД каждая точка изотермы измеряется примерно с той же точностью, что и в статических методах благодаря тому, что контроль выхода графиков адсорбции и десорбции на нулевую линию гарантирует достижение адсорбционного равновесия. Действительно, если над адсорбентом непрерывно проходит смесь постоянного состава, т.е. с постоянным парциальным давлением адсорбтива, то это равнозначно тому, что над адсорбентом имеется газ определенного равновесного давления.

1.3. Классификация изотерм адсорбции

Явление адсорбции происходит в реальных сложных системах, имеющих неоднородную в геометрическом и энергетическом смыслах поверхность. Характер взаимодействия молекул с твердым телом и с соседями различен для молекул различной природы и меняется с изменением внешних условий. По мере увеличения концентрации молекул на поверхности или в порах это взаимодействие также становится иным. Наличие адсорбированных молекул изменяет и свойства самого твердого тела: механические, электрические, химические и т.д.

Процесс адсорбции можно описать в рамках нескольких моделей. В соответствии с наиболее простой из них при достижении равновесия между количеством молекул, адсорбированных на единице поверхности (n_a) и находящихся в единице объема (n), величина адсорбции будет тем больше, чем больше число ударов молекул газа о поверхность (n_p) и чем больше время пребывания молекулы на поверхности от момента удара до

момента ее перехода обратно в подвижную фазу. Скорость десорбции можно представить в виде

$$w_d = n_a v \exp(-Q/kT), \quad (5)$$

здесь $v \exp(-Q/kT)$ – константа скорости десорбции в расчете на одну молекулу или средняя вероятность того, что адсорбированная молекула десорбируется в объем в течение одной секунды; Q – энергия активации, необходимая для десорбции. Если каждая молекула, попавшая на поверхность, остается на ней, то скорость адсорбции из гомогенной фазы можно написать следующим образом:

$$w_a = n_p = n v_t / 4 = P / (2 \pi m k T)^{1/2}, \quad (6)$$

здесь v_t – тепловая скорость частиц газа; P – давление газа. Так как при равновесии число адсорбированных частиц не изменяется, получим

$$dn_a/dt = P / (2 \pi m k T)^{1/2} - n_a v \exp(-Q/kT) = 0. \quad (7)$$

Таким образом, получим, что величина адсорбции прямо пропорциональна давлению пара или газа:

$$a = K \cdot P, \quad (8)$$

здесь $K = N_A C \exp(-Q/RT) / \sqrt{2 \pi m RT}$ – константа равновесия, описывающая динамическое равновесие процессов адсорбции и десорбции; m – молярная масса; N_A – число Авогадро; C – коэффициент пропорциональности, зависящий от единиц измерения величины адсорбции (см. раздел 1.1). Это и есть уравнение изотермы сорбции Генри, описывающее экспериментальные данные, полученные при 1) малых степенях заполнения на 2) однородных поверхностях. Первое допущение оправдывается при изучении адсорбции при очень малых давлениях. Что касается второго, то адсорбцию практически всегда измеряют на неоднородных поверхностях. Однако адсорбция при очень малых давлениях отвечает очень малым степеням покрытия. Следовательно, важна однородность не всей поверхности, а малой ее доли, покрываемой при малых давлениях.

Можно сделать более реалистичное предположение, состоящее в том, что адсорбция происходит лишь на свободных участках поверхности и что любое попадание молекул на уже занятые места не приводит к акту адсорбции. Это предположение равносильно постулату монослойной адсорбции. При этом предположение о равноценности любого участка поверхности остается в силе. Наконец, третье допущение состоит в отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул, т.е. считаем, что время пребывания молекулы на поверхности не зависит от того, в какое место она ударилась – в непосредственной близости от другой молекулы или на большом расстоянии от нее. Эти допущения были приняты Ленгмюром при выводе изотермы адсорбции. Считая, что при равновесии скорость адсорбции равна скорости десорбции, он получил следующее выражение:

$$a = a_m K P / (1 + KP), \quad (9)$$

здесь a_m – величина адсорбции, соответствующая полному заполнению поверхности, иначе говоря, это емкость монослоя. Степень заполнения θ при этом можно записать как $\theta = a/a_m = KP/(1+KP)$.

В области малых концентраций, т.е. при малых давлениях $KP \ll 1$, уравнение (9) соответствует закону Генри, таким образом, при постоянной температуре величина адсорбции пропорциональна давлению. В области больших концентраций (больших давлений – $1 \ll KP$) величина адсорбции стремится к пределу, при котором она уже практически не зависит от давления. В промежуточной области важны все члены уравнения (9). Таким образом, по модели Ленгмюра, вначале адсорбция растет пропорционально давлению газа, затем, по мере заполнения мест на поверхности, этот рост замедляется и, наконец, при достаточно высоких давлениях рост адсорбции практически прекращается, так как покрытие поверхности становится весьма близким к монослойному. Форма изотермы адсорбции, предсказываемая уравнением Ленгмюра, экспериментально наблюдается в случае химической адсорбции на однородных поверхностях. Для физической адсорбции такое соответствие наблюдается только на начальной части изотермы.

Уравнение (9) можно переписать в следующем виде:

$$P/a = 1/(a_m K) + P/a_m . \quad (10)$$

Если по оси абсцисс откладывать P , а по оси ординат P/a , то в случае выполнимости уравнения Ленгмюра экспериментальные точки должны укладываться на прямую. Начальной ординатой будет $1/a_m K$, тангенсом угла наклона прямой $1/a_m$. Из того и другого легко вычислить обе константы a_m и K . По определению величина a_m не должна зависеть от температуры или может ненамного меняться с изменением температуры. Поэтому, если величины a_m , найденные по изотермам, полученным при различных температурах, сильно отличаются между собой, это свидетельствует о том, что оценка этой величины ненадежна.

Форма экспериментальных изотерм. Большинство изотерм физической адсорбции можно отнести к одному из пяти типов по классификации, впервые предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером. Для первого типа рост величины физической адсорбции прекращается уже при малых или средних относительных давлениях, возрастание химической адсорбции обычно становится столь малым, что во многих случаях оно едва превышает ошибки экспериментальных измерений (см. рис. 8). Такая форма изотермы для обоих видов адсорбции имеет принципиально различную природу. Для физической адсорбции она обусловлена полным заполнением микропор и может соответствовать более чем монослойному покрытию; для химической адсорбции – завершением образования монослоя.

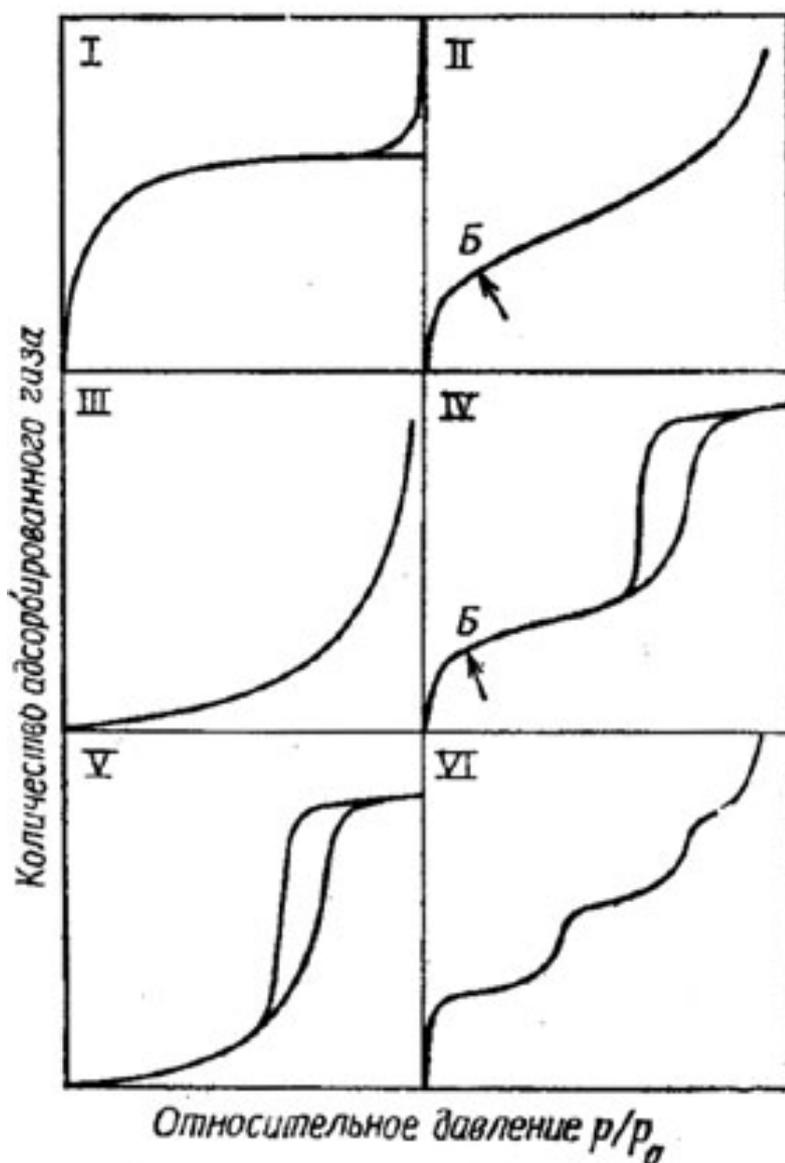


Рис. 8. Пять типов изотерм адсорбции (I–V) по классификации Брунауэра, Деминга, Теллера и ступенчатая изотерма (VI)

II тип изотерм соответствует полимолекулярной адсорбции. При увеличении давления изотерма асимптотически приближается к прямой $P/P_0 = 1$. В начальной ее части изотерма имеет выпуклую форму, так как взаимодействие адсорбата с адсорбентом достаточно велико. Если энергия взаимодействия мала, то адсорбция на непористых адсорбентах описывается III типом изотермы вогнутой формы. IV и V типы аналогичны II и III типам по форме их начального участка, однако в средней части они имеют так называемый сорбционный гистерезис, нижняя ветвь которого соответствует величинам адсорбции, полученным при возрастании давления, верхняя ветвь – при уменьшении давления. Кроме того, при приближении прямой $P/P_0 = 1$ величина адсорбции перестает возрастать, и изо-

терма подходит к этой прямой под некоторым конечным углом. Обе эти особенности связаны с наличием пор в адсорбенте.

В дополнение к этим пяти типам С. Грег и К. Синг [1] предложили выделить VI тип изотерм, имеющих ступенчатую форму, которая обусловлена последовательным заполнением слоев (рис. 8). Они получаются обычно для непористых адсорбентов с энергетически однородной поверхностью.

Адсорбция как функция двух переменных. Изотермы, изобары и изостеры адсорбции. В соответствии с (8) и (9) для данной системы адсорбат–адсорбент при установившемся равновесии процесса «сорбция–десорбция» адсорбированное количество (a) подвижной фазы является функцией двух переменных – равновесного давления P и температуры T :

$$a = f(P, T). \quad (11)$$

При изучении адсорбции одну из этих величин поддерживают постоянной и исследуют функциональную зависимость двух других. **Изотермой адсорбции** называется зависимость величины адсорбции от давления при постоянной температуре

$$a = f(P); \quad T = \text{const}. \quad (12)$$

Часто при изучении физической адсорбции давление выражают в относительных единицах (P/P_0) как долю от давления насыщенного пара адсорбтива P_0 . Для данной системы адсорбат–адсорбент можно построить семейство изотерм, каждая из которых отвечает своей температуре. Причем чем больше температура, тем меньше величина адсорбции (см. рис. 9а). Это отвечает принципу Ле-Шателье: физическая адсорбция – всегда экзотермический процесс, десорбция – эндотермический. Повышение температуры можно осуществить, только подводя к системе энергию. Такое воздействие вызовет усиление того из направлений процесса, которое сопровождается поглощением энергии, т.е. десорбцию. В результате равновесие сместится при повышении температуры в сторону меньших величин адсорбции, что ослабит влияние внешнего воздействия.

Зависимость адсорбции от давления – наиболее распространенный способ количественного описания адсорбционных явлений на поверхности твердого тела, помещенного в газовую среду, поскольку он наиболее просто осуществляется в эксперименте: ампула с адсорбентом помещается в термостат, а давление в системе просто изменять, последовательно прибавляя или убавляя порции газа.

Если поддерживают постоянное давление, а изменяют температуру, то получают изобару адсорбции:

$$a = f(T); \quad P = \text{const}. \quad (13)$$

Чем больше давление, тем больше величина адсорбции; величина адсорбции сильно зависит от температуры, резко уменьшаясь с ее возрастанием (см. рис. 9б).

На рис. 10 приведена изобара адсорбции водорода на никеле в широком интервале температур (1 моль занимает объем 22.4 л НТД, здесь НТД – нормальная температура и давление, т.е. стандартные нормальные условия: 273 К и 1 атм). Крутой нисходящий участок кривой при низких температурах отражает быстрое уменьшение физической адсорбции водорода с возрастанием температуры. В области высоких температур физическая адсорбция водорода пренебрежимо мала, однако химическая его адсорбция значительна; она также уменьшается с увеличением температуры. В промежуточной области адсорбция возрастает с температурой, что при экзотермическом эффекте противоречит принципу Ле-Шателье. Это может указывать только на то, что величины, измеряемые в этой области параметров, являются неравновесными. При малых температурах только малая часть молекул может преодолеть активационный барьер и химически связаться с поверхностью никеля, т.е. хемосорбироваться. При возрастании температуры их число возрастает и, соответственно, возрастает величина хемосорбции. При достаточно высоких температурах оно начинает убывать в соответствии с тем, что в этой области главным фактором становится не доля преодолевающих активационный барьер молекул, а среднее время жизни молекул на поверхности, которое тем меньше, чем выше температура.

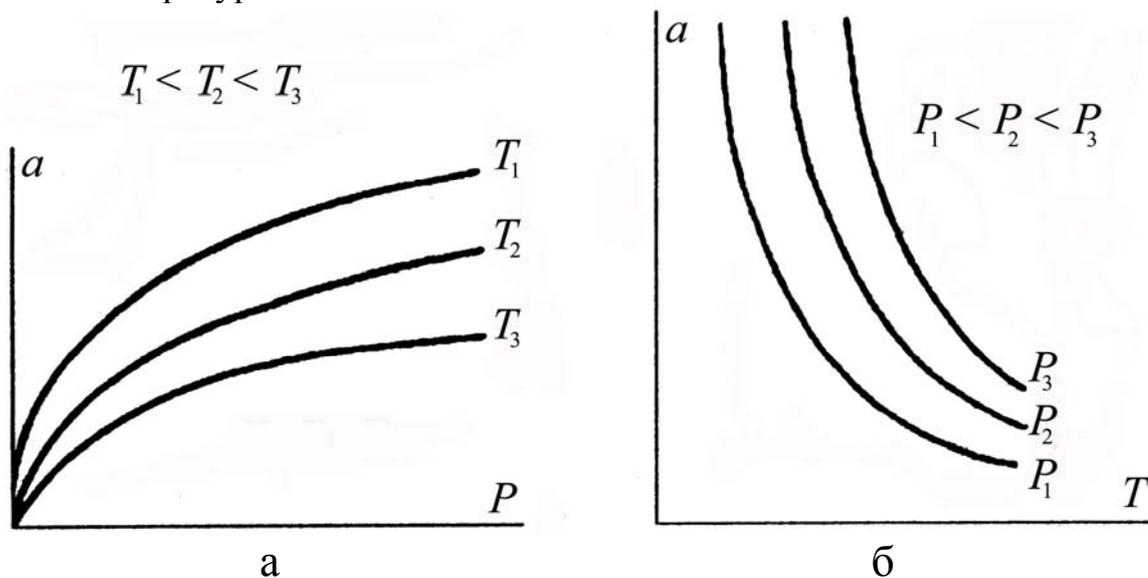


Рис. 9. а) Семейство изотерм адсорбции и б) семейство изобар адсорбции

Семейство изостер ($P = \varphi(T)$; $a = \text{const}$) адсорбции изображено на рис. 11. Оно может быть получено из семейства изобар или семейства изотерм рассечением горизонтальными прямыми.

Модель адсорбции БЭТ. В дальнейшем Эммет и Брунауэр вместе с Теллером вывели уравнение полимолекулярной физической адсорбции. **Теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ)** является дальнейшим развитием теории адсорбции Ленгмюра. Она

снимает ограничения Ленгмюра об адсорбции исключительно на свободных местах поверхности, а *допускает возможность физической адсорбции на втором и последующих слоях*. Остальные допущения теории Ленгмюра – однородность поверхности и отсутствие взаимодействия адсорбированных молекул вдоль поверхности (локализация адсорбции) – оставлены.

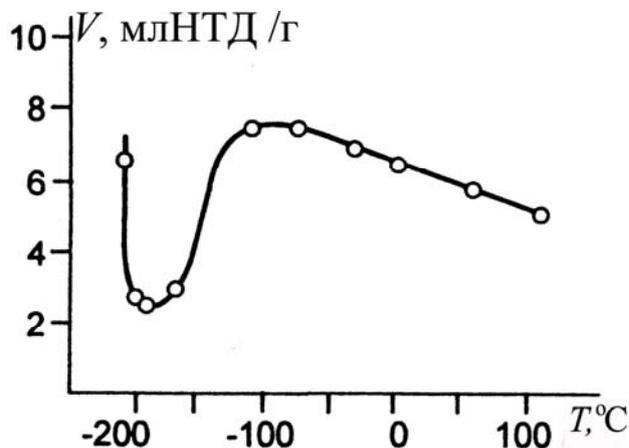


Рис. 10. Изобара адсорбции водорода на никеле при давлении 26.5 кПа

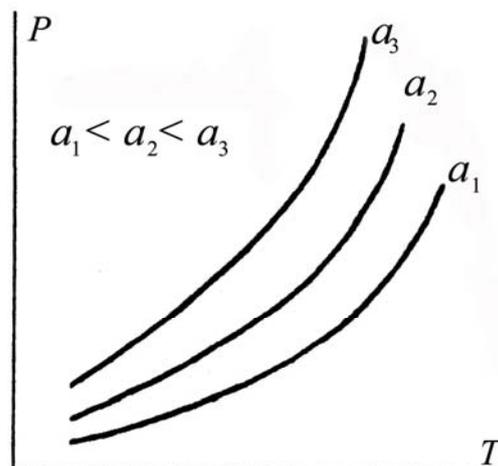


Рис. 11. Семейство изостер адсорбции

Явление физической адсорбции аналогично явлению конденсации пара, но в то же время отличается от него тем, что при адсорбции молекула взаимодействует не с такими же по природе молекулами жидкости, а с частицами поверхности твердого тела, и что выигрываемая при этом энергия чаще всего больше, чем теплота конденсации. Поэтому теплота адсорбции в первом слое больше, чем во втором, во втором больше, чем в третьем, и т.д. Иначе говоря, теплоты адсорбции проходят практически непрерывный ряд значений от теплоты адсорбции в первом слое Q_1 до некоторой теплоты Q_n в удаленных от поверхности слоях. Причем Q_n должна быть очень близка к теплоте конденсации Q_L , поскольку состояние адсорбата в них близко к состоянию жидкости в условиях минимального влияния силового поля твердого тела в этих удаленных слоях. Таким образом, теплота адсорбции в разных слоях лежит между двумя крайними значениями Q_1 и Q_L .

В теории БЭТ сделано следующее упрощающее допущение: считается, что только в первом слое теплота адсорбции имеет отличное от других слоев значение, во всех остальных слоях она одинакова и равна теплоте конденсации.

Схема адсорбции, на которой основан вывод уравнения БЭТ, показана на рис. 12, на нем схематически показан разрез адсорбционных слоев при каком-либо определенном давлении в определенный момент установившегося динамического равновесия.

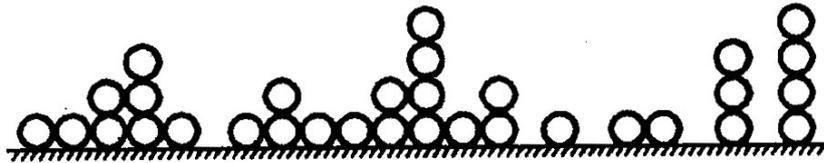


Рис. 12. Схема физической адсорбции на поверхности твердого тела в модели БЭТ

Согласно этой модели процесс адсорбции состоит не в поочередном заполнении адсорбционных слоев, а в *одновременной адсорбции на поверхности твердого тела и на ранее адсорбированных молекулах первого, второго, третьего или других слоев*. Причем только для первого слоя среднее время пребывания молекул в нем является отличным от прочих и большим, чем для молекул в последующих слоях, где оно уже одинаково для любого слоя. Таким образом, на поверхности образуются вертикальные комплексы, состоящие из одной, двух, трех и т.д. молекул, и, кроме того, имеются свободные места. При увеличении давления доля низших (с малым числом вертикально соединенных молекул) комплексов (и свободных мест) уменьшается, доля высших – растет.

В результате было получено уравнение полимолекулярной сорбции, которое имеет вид

$$a = \frac{a_m C \cdot P / P_0}{(1 - P / P_0)[1 + P / P_0 \cdot (C - 1)]}, \quad (14)$$

здесь $C = K / K_L$, K_L – константа равновесия жидкость–пар. При малых значениях $P / P_0 \ll 1$ и при больших значениях $C \gg 1$ оно переходит в уравнение Ленгмюра:

$$a = \frac{a_m C \cdot P / P_0}{1 + C P / P_0}. \quad (15)$$

Уравнение БЭТ содержит две константы C и a_m , определить которые можно, переписав его в линейной форме:

$$\frac{P / P_0}{(1 - P / P_0) \cdot a} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} P / P_0. \quad (16)$$

На оси ординат откладывают величину $\frac{P / P_0}{(1 - P / P_0) \cdot a}$, а на оси абсцисс –

P / P_0 . Если уравнение БЭТ выполняется, экспериментальные точки расположатся на прямой. Эта прямая отсекает на оси ординат отрезок $D = 1 / a_m C$, а тангенс ее наклона равен $E = (C - 1) / a_m C$ (см. рис. 13). Из величин D и E можно вычислить константы уравнения: a_m и C . Константа a_m представляет собой емкость монослоя, если число молей в монослое помножить на число Авогадро N_A , получим число молекул в монослое, по-

множив его на площадь, приходящуюся на одну молекулу в монослое ω_m (для азота $\omega_m = 0.162 \text{ нм}^2$), получим величину поверхности адсорбента A :

$$A = a_m N_A \omega_m. \quad (17)$$

Своей широкой популярности уравнение БЭТ обязано в первую очередь именно тому, что оно дало возможность сравнительно просто оценивать удельную поверхность дисперсных тел.

Вторая энергетическая константа C представляет собой отношение констант сорбционного равновесия в первом слое K_1 и при конденсации K_L :

$$C = \frac{K_1}{K_L} = \frac{g_1 e^{\frac{Q_1}{RT}}}{g_L e^{\frac{Q_L}{RT}}} = \frac{g_1}{g_L} e^{\frac{Q_1 - Q_L}{RT}}. \quad (18)$$

Допуская, что отношение статистических весов $g_1/g \approx 1$ (в силу сходства процессов адсорбции и конденсации), авторы теории БЭТ получили приближенное значение константы C :

$$C \approx e^{\frac{Q_1 - Q_L}{RT}}, \quad (19)$$

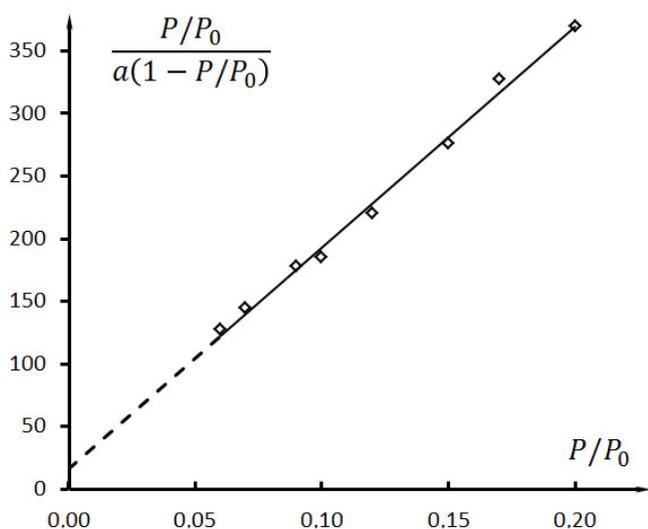


Рис. 13. Изотерма адсорбции азота на непористом адсорбенте ГСО58

где $Q_1 - Q_L$ — «чистая» теплота адсорбции, которая характеризует превышение теплоты адсорбции в первом слое над теплотой конденсации. Найдя по справочнику Q_L , можно вычислить Q_1 . Однако такая оценка будет весьма грубой из-за приближений, принятых при выводе уравнения БЭТ.

В том случае, если отсекаемый на оси ординат отрезок мал, его величина определяется с большой погрешностью даже в случае хорошей точности измерения

экспериментальных точек. Это означает, что при малых величинах D определение a_m и C (и, соответственно, удельной поверхности и теплоты адсорбции) становится ненадежным. Если можно считать, что прямая проходит через начало координат, то $D = 0$. В этом случае можно допустить, что C — большая величина, тогда получим $E \approx 1/a_m$, это позволит оценить константу a_m (а следовательно, и удельную поверхность) из одного угла наклона. Это является основанием для так называемого **одноточечного определения удельной поверхности**, в котором одну экспериментальную точку соединяют прямой линией с началом координат и по ее

наклону оценивают a_m . Очевидно, что в этом методе погрешность определения a_m тем больше, чем больше прямая линия, проведенная через ряд экспериментальных точек, отклоняется от прямой, проведенной через одну точку и начало координат.

Следует отметить, что интервал применимости уравнения БЭТ $P/P_0 = 0.05-0.35$, определенный его авторами, не является универсальным для всех систем. В тех случаях, когда константа C велика, этот интервал сдвигается в сторону меньших давлений. Это свидетельствует о том, что при большой энергии адсорбции преимущественное заполнение монослоя наступает при меньших P/P_0 , и, следовательно, отклонения от этого уравнения начинаются раньше. Так, для системы графитированная сажа-азот при 77 К уравнение БЭТ справедливо в интервале $P/P_0 = 0.0003-0.1$, что соответствует $\theta = 0.5-1.1$. По этой причине интервал применимости уравнения БЭТ правильнее оценивать не в единицах относительного давления, а степенью покрытия поверхности. Для этого надо относительные давления, соответствующие точкам отклонения от прямолинейного графика, сопоставить по изотерме величине адсорбции, а затем величины адсорбции сравнить с величиной емкости монослоя.

Важно отметить, что крутизна изотермы адсорбции в определенных пределах мало влияет на точность определения a_m и A . На рис. 14 показаны две схематические изотермы адсорбции на образцах с равной удельной поверхностью, но с сильно отличающимися константами C . И в том и другом случае a_m примерно равны, однако давление, при котором они достигаются, различно. Только для систем с малым значением константы C точность определения a_m по уравнению БЭТ может заметно снижаться.

Майер обратил внимание на то, что из самого уравнения БЭТ можно получить зависимость давления $(P/P_0)_m$, при котором достигается полное монослойное заполнение, от константы C . Если в это уравнение подставить вместо величины адсорбции a емкость монослоя a_m , то после преобразований получим

$$(P/P_0)_m = \frac{1}{1 + \sqrt{C}}. \quad (20)$$

Из этого уравнения видно, что чем больше C , т.е. чем больше энергия адсорбции, тем при меньшем давлении образуется монослой. Так, для $C = 1000$ монослой образуется при $P/P_0 \approx 0.03$, а для $C = 10$ – при $P/P_0 \approx 0.24$. Для адсорбции азота при 77 К на многих адсорбентах C близка к 100, в этом случае монослой образуется при относительном давлении ≈ 0.1 , а отклонения экспериментальных точек от прямолинейной зависимости на графике БЭТ начинаются, как правило, при $P/P_0 = 0.3-0.35$, что соответствует $\theta \approx 1.2$.

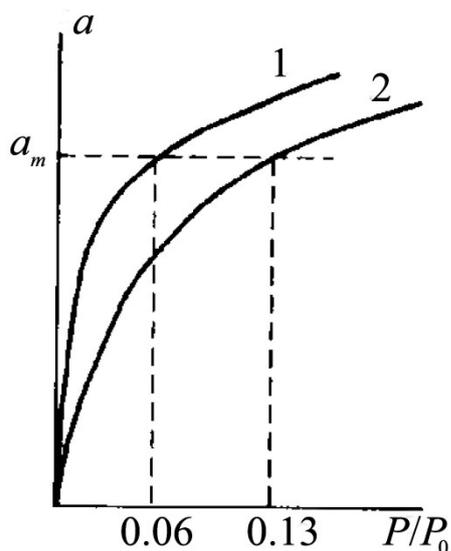


Рис. 14. Схематические изотермы адсорбции азота на двух образцах с одинаковой удельной поверхностью и сильно отличающимися энергиями адсорбции и константами C уравнения БЭТ: 1) $C = 225$; 2) $C = 50$

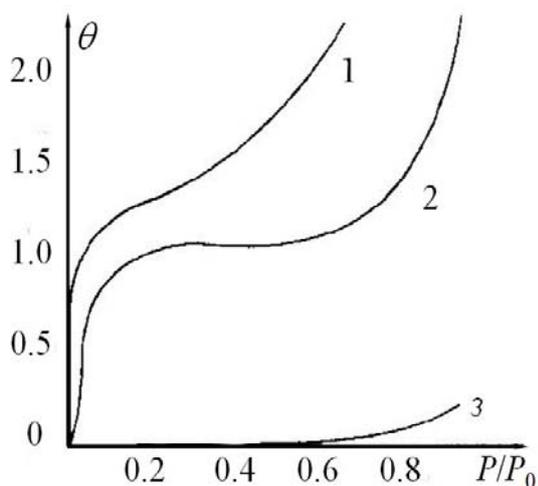


Рис. 15. Изотермы адсорбции 1) бензола, 2) тетрахлорида углерода и 3) воды на графитированной саже

На рис. 15 показаны три характерных случая соотношения величины взаимодействия адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат. Кривая 1 представляет собой изотерму адсорбции в случае сильного взаимодействия адсорбат–адсорбент и очень слабого адсорбат–адсорбат. Кривая 2 отражает случай сильного взаимодействия адсорбат–адсорбент и сильного адсорбат–адсорбат. Адсорбция воды (кривая 3) – пример очень слабого взаимодействия адсорбат–адсорбент (теплота адсорбции меньше теплоты конденсации), которое приводит к редкому расположению молекул на поверхности и невозможности взаимодействия их друг с другом. Только при больших давлениях адсорбтива (область не показана на рисунке) становится заметным вклад взаимодействия молекул адсорбата друг с другом, и изотерма адсорбции круто возрастает. Этому способствует кооперативный эффект, проявляющийся в том, что каждая новая адсорбирующаяся молекула вблизи ранее поглощенных стимулирует адсорбцию, увеличивая силовое адсорбционное поле.

1.4. Классификация пористых материалов

Пористые тела по своей структуре делятся на корпускулярные (гранулярные) и губчатые (трещиноватые). **Корпускулярные** пористые тела состоят из слипшихся или сросшихся частиц разной формы и размеров, в этом случае порами являются промежутки между этими частицами. В **губчатых** телах невозможно выделить отдельные первичные частицы, поры в

них представляют сеть каналов и полостей различной формы и переменного сечения. Исследования показали, что имеются также смешанные **корпускулярно-губчатые** (в первичных частицах тонкие поры губчатого строения) и **губчато-корпускулярные** (в крупных полостях губчатых систем отложения мелких частиц) тела.

По классификации М. М. Дубинина, принятой в 1972 г. в качестве официальных рекомендаций IUPAC, поры с эффективным размером менее 2 нм называют **микropорами**. Поры с размером, изменяющимся в диапазоне от 2 нм до 50 нм – **мезопорами**, а свыше 50 нм – **макропорами**.

Эта классификация базируется на особенностях механизмов адсорбции в порах разного размера. В **микropорах** потенциал адсорбции повышен из-за сложения дисперсионных потенциалов близко расположенных стенок пор (см. рис. 16), что приводит к повышению теплоты адсорбции и заполнению таких пор при малых относительных давлениях P/P_0 .

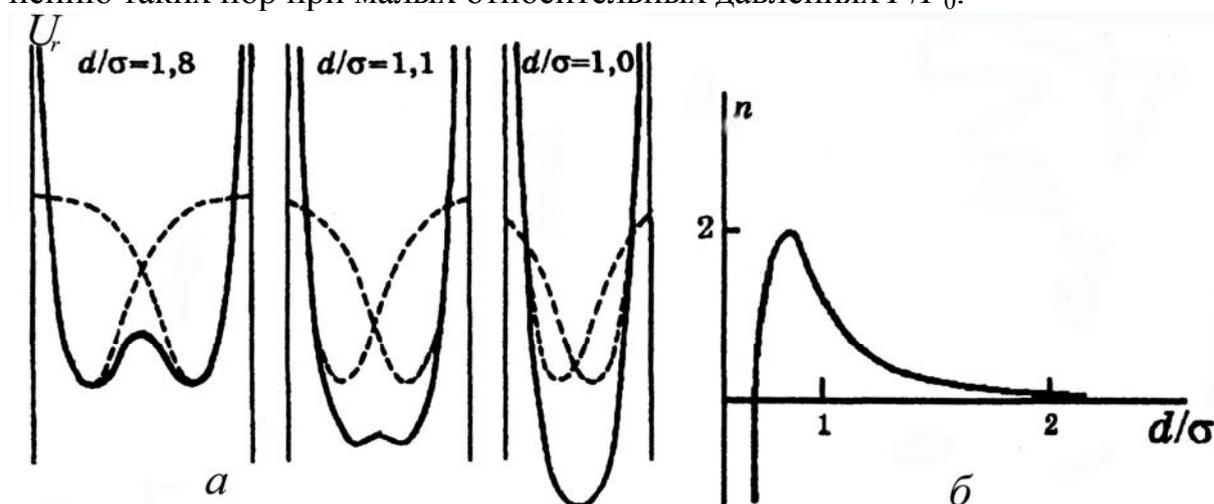


Рис. 16. а) Кривые потенциальной энергии U_r в щелевидной микропоре (схема) при различном соотношении d/σ ширины пор и диаметра молекул; б) зависимость возрастания (в n раз) потенциала взаимодействия в щелевидной поре от относительного диаметра пор

Это повышение можно теоретически рассчитать, если учесть не одностороннее влияние силового поля твердого тела, а суммарное воздействие на молекулу силового поля стенок поры, считая, что дисперсионный потенциал аддитивен. Оно будет зависеть от расстояния до стенок, а также от их формы. На рис. 16 приведены кривые потенциальной энергии в щелевидной поре, образованной двумя параллельными пластинами. Видно, что в широкой микропоре потенциальная кривая имеет два минимума, т.е. молекула, «скатываясь» в потенциальные ямы, предпочитает находиться у стенок поры; это и означает адсорбцию на стенках твердого тела. Разница лишь в едва заметном увеличении потенциала, т.е. некотором повышении энергии адсорбции (Q). В случае же, когда одиночная молекула плотно сидит в поре ($d = \sigma$, здесь d – ширина пор, σ – диаметр молекул), ее по-

тенциал увеличивается в 1.6–2 раза. В соответствии с (9) увеличение энергии адсорбции приводит к экспоненциальному росту величин адсорбции. Это и является причиной значительно большей кривизны изотермы адсорбции в случае микропористых тел.

На рис. 17 представлена изотерма адсорбции азота на микропористом активированном угле, полученном из полимера. Крутая начальная (при малых относительных давлениях) часть этой изотермы адсорбции – следствие повышенного адсорбционного потенциала в порах из-за наложения потенциального поля близко расположенных стенок пор. Далее при определенном давлении она становится практически параллельной оси абсцисс, т.е. при этом и более высоком давлении дальнейшая адсорбция прекращается. Это обусловлено чисто геометрическим фактором – полным заполнением молекулами адсорбата пространства пор.

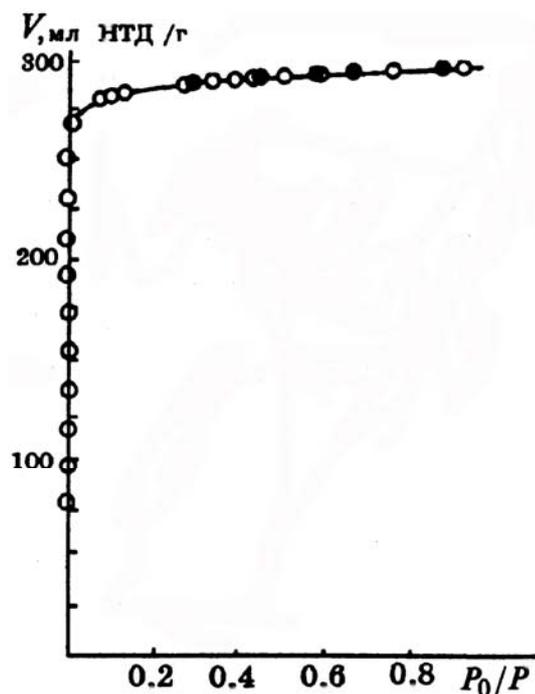


Рис. 17. Изотерма адсорбции азота на микропористом активированном угле Carbosieve

Такая форма кривой напоминает изотерму Ленгмюра и даже часто описывается уравнением Ленгмюра. Однако это сходство чисто формальное. Механизм адсорбции, приводящий к такой форме изотермы, в обоих случаях совершенно различный. В одном из них это монослойная адсорбция на поверхности твердого тела, в другом – объемное заполнение пор в геометрически ограниченном пространстве.

Поэтому вычисляемые из этого уравнения параметры a_m и K в случае микропор не соответствуют их физическому содержанию.

В **мезопорах** сначала происходит моно- и полимолекулярная адсорбция на поверхности, а затем объемное заполнение по механизму капиллярной конденсации. В **макропорах** происходит лишь обратимая моно- и полимолекулярная адсорбция.

Адсорбенты, имеющие поры с преимущественным размером в диапазоне микропор, называют **микропористыми**, в диапазоне мезопор – **мезопористыми**, в диапазоне макропор – **макропористыми**. Системы с порами разных типов называют соответственно **микромезопористыми**, **микромакропористыми** и т.д. или **разнороднопористыми**. В последнем случае адсорбция происходит одновременно в порах всех типов вплоть до полного заполнения микропор, далее продолжается в мезо- и макропорах по меха-

низмам полимолекулярной адсорбции, затем в мезопорах начинается капиллярная конденсация при продолжающейся полимолекулярной адсорбции в крупных мезо- и макропорах. После предельного заполнения мезопор продолжается лишь полимолекулярная адсорбция на поверхности макропор.

При *полислоином* заполнении поверхности, начиная с определенной толщины адсорбционной пленки (или некоторого давления насыщенного пара), адсорбционная пленка становится жидкостью. То есть в пористых телах поглощение пара происходит по двум принципиально различным механизмам: адсорбция пара на поверхности пор и его конденсация в объеме пор.

1.5. Экспериментальные методы определения удельной поверхности, использующие адсорбцию

Выше было подчеркнуто, что величину поверхности твердого тела можно было бы измерять, укладывая на ней молекулы в один слой и подсчитывая их количество. С этой точки зрения наилучшим образом подходила бы хемосорбция. Хемосорбционные атомы или молекулы при определенных условиях одним слоем устилают поверхность и таким образом «пересчитывают» поверхностные атомы твердого тела. Однако в силу специфичности хемосорбции и ее зависимости от чистоты поверхности, а также неясности во многих случаях механизма хемосорбции этот способ измерений не привился в научной практике. Необходимо иметь универсальный метод, малочувствительный к химической природе поверхности, условиям тренировки, наличию пор в твердом теле и другим факторам.

Таковым оказался метод, основанный на физической адсорбции. Действительно, значение физической адсорбции зависит от величины поверхности. Важно было найти форму этой зависимости.

Эммет и Брунауэр, анализируя в 1937 г. форму изотерм физической адсорбции, обратили внимание на то, что после первоначального крутого подъема большинство изотерм замедляет рост адсорбции с ростом давления и в средней части изотермы этот подъем практически прямолинеен (см. рис. 11). После анализа нескольких характерных точек изотермы авторы остановились на *точке начала прямолинейного подъема, предположив, что она отвечает завершению образования первого слоя, а сам подъем – началу заполнения второго слоя*¹. Она была названа *точкой Б*. Обозначив соответствующую ей емкость монослоя a_m (в молях/г), они предложили вычислять *удельную поверхность A* в соответствии с уравнением (17). Опробовав не-

¹ Следует отметить, что это предположение противоречит предложенной впоследствии авторами теории полимолекулярной адсорбции, в которой отвергается последовательное образование на поверхности молекулярных слоев адсорбата. Однако это практически не влияет на точность определения a_m .

сколько адсорбтивов для определения A этим эмпирическим методом, авторы остановились на адсорбции азота при температуре его кипения 77 К. Необходимо отметить, что этот выбор был очень удачным, и вплоть до настоящего времени азот успешно применяется для определения удельной поверхности.

В дальнейшем они предложили определять a_m из уравнения (16). Следует обратить внимание на то, что для определения a_m нет никакой необходимости строить изотерму адсорбции в широком интервале. Достаточно иметь лишь несколько экспериментальных точек (минимально две) в интервале применимости уравнения БЭТ, в том числе в области покрытий, далеких от завершения монослоя. Такое определение a_m основано, следовательно, не на физическом достижении этой величины в опыте, а на основании знания закономерностей возрастания адсорбции с увеличением давления.

Оказалось, что величина емкости монослоя, вычисленная этим способом, весьма близка к определенной по точке Б: расхождения обычно не превышают 10%. Однако в настоящее время, в большинстве случаев, a_m определяют по уравнению БЭТ вследствие того, что иногда встречаются случаи, когда точка Б трудно определима. Кроме того, по методу БЭТ не требуется построение большого участка изотермы.

Другие адсорбтивы. Из большого числа доступных газов в силу ряда причин для определения удельной поверхности пригодны лишь немногие. В первую очередь необходимо, чтобы изотермы данного адсорбтива на широком ряде адсорбентов удовлетворяли требованиям, предъявляемым моделью БЭТ. В частности, имели крутой изгиб и четко выраженную точку Б. Необходимо, чтобы выполнялся также ряд требований: адсорбтив должен быть химически инертным по отношению к поверхности твердого тела; давление насыщенных паров при температуре опыта должно быть достаточно большим, чтобы его можно было точно измерять в широком интервале давлений ($\sim 0.001 < P/P_0 < \sim 0.5$); однако, чтобы удобно было проводить эксперимент, P_0 не должно превышать 1–2 атм. Кроме того, рабочие температуры должны быть такими, чтобы их можно было легко получить при помощи обычных хладагентов (азота – точка кипения 77 К, кислорода – 90 К, диоксида углерода – 195 К, тающего льда – 273 К) или при помощи подходящих термостатов (в интервале от 253 до 323 К). Наконец, желательно, чтобы форма молекул адсорбата не слишком отличалась от сферической, с тем чтобы свести к минимуму неопределенность в величине ω_m из-за возможной различной ориентации на поверхности.

Эти довольно жесткие требования сильно ограничивают число адсорбтивов, пригодных для измерения удельной поверхности: азот (0.162 нм^2 при $T = 77 \text{ К}$), аргон (0.176 нм^2 при 77 К), криптон (0.21 нм^2 при 77 К и 0.297 нм^2

при 195 К), бензол (0.43 нм^2 при 77 К), бутан (0.321 нм^2 при 273 К и 0.247 нм^2 при 195 К)².

1.6. Недостатки и достоинства теории БЭТ

Уравнение БЭТ описывает экспериментальные данные в сравнительно узком интервале покрытий ($\theta \approx 0.5-1.2$), хотя оно и называется уравнением полимолекулярной адсорбции, призванным, казалось бы, соответствовать экспериментальным результатам, охватывающим по крайней мере несколько монослоев.

Допущения о равенстве теплоты адсорбции во втором и последующих слоях и неизменности величины адсорбирующей поверхности для пористых систем весьма далеки от действительности. Предположение об адсорбции на одиночных и даже на двух молекулах первого слоя с теплотой Q_L неправдоподобно, так как конденсация пара в жидкость происходит в условиях, когда попавшая из паровой фазы на поверхность жидкости молекула оказывается в поле сил, создаваемом многими молекулами. Необходимо наличие больших групп молекул в адсорбированном первом слое для того, чтобы теплота Q_2 стала достаточно близкой к Q_L . Вероятность образования таких групп мала до тех пор, пока степень заполнения не станет близкой к единице. Поэтому изотермы адсорбции, полученные в опытах на однородных поверхностях, должны иметь ступенчатый характер: время жизни молекул на незанятых местах поверхности отличается от времени жизни на уже образовавшихся островках адсорбированных молекул, поскольку теплоты адсорбции в этих случаях отличаются между собой. Иначе говоря, пока практически не завершится образование первого слоя, адсорбция во втором и последующих слоях гораздо менее вероятна. Из рис. 18 видно, что теплоты адсорбции метилового спирта на кварце уменьшаются плавно вплоть до завершения монослоя.

По разным причинам поверхность реальных адсорбентов и катализаторов энергетически неоднородна (поры, трещины, дефекты кристаллической решетки, аморфные включения и т.д.). Ситуация, однако, такова, что доля «высокоэнергетических» участков сравнительно невелика. Так, Баррер [5] нашел, что неоднородной в отношении адсорбции аргона является 1/6 часть поверхности сажи, т.е. до $\theta \approx 0.17$. Если вспомнить, что уравнение БЭТ выполняется обычно, начиная с $\theta \approx 0.5$, то в этом случае адсорбция происходит на примерно однородной поверхности. В других случаях, однако, интервал неоднородности может быть значительно более широким.

² Необходимо отметить, что молекулярная площадь может варьироваться в некоторых пределах при адсорбции на твердых телах различной химической природы, например, для азота от 0.16 нм^2 на гидроксिलированном силикагеле и термической саже до 0.28 нм^2 на тефлоне.

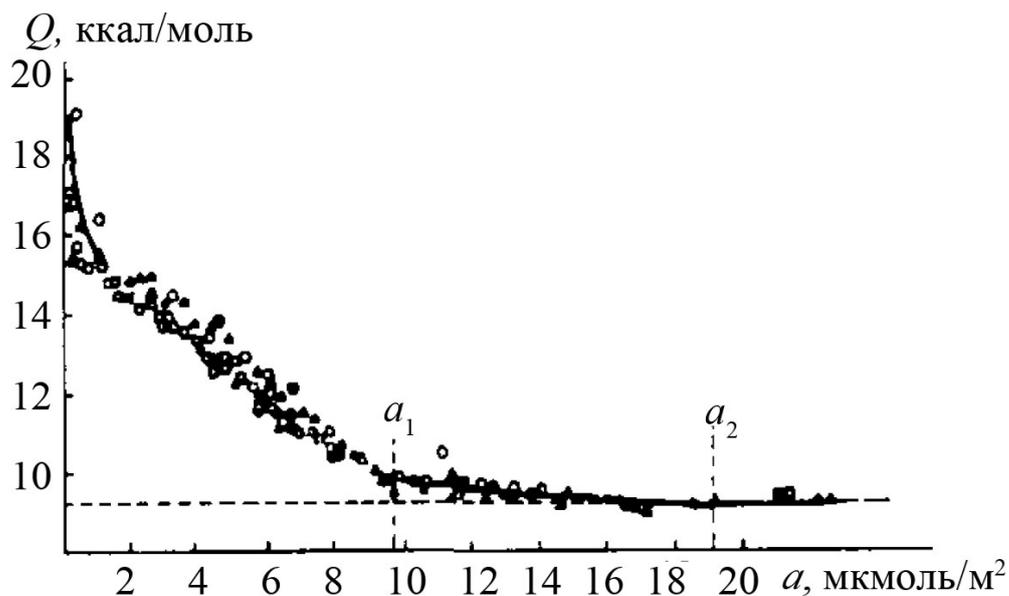


Рис. 18. Зависимость дифференциальной теплоты ($Q_{\text{диф}} = \lim(\Delta Q/\Delta a)$ при $\Delta a \rightarrow 0$) адсорбции метанола от величины адсорбции на кварце (кружочки) и двух образцах силикагеля (треугольники и квадраты); a_1 – монослойное и a_2 – двухслойное покрытие; штриховая линия – теплота конденсации [4]

Кроме того, из выше приведенного анализа (раздел 2.4) следует, что **традиционный метод БЭТ для изучения микропористых систем неприменим**. Во-первых, заполнение микропор не соответствует принятой в теории БЭТ модели полимолекулярной адсорбции. Во-вторых, из-за повышения энергии адсорбции в микропорах константа C в уравнении БЭТ имеет аномально высокое значение, не соответствующее этой теории.

Поэтому уравнение БЭТ скорее можно назвать полуэмпирическим, удовлетворяющим небольшому отрезку изотермы полимолекулярной адсорбции. Уравнение БЭТ удовлетворительно описывает данные, полученные на неоднородных поверхностях; пригодно также для систем, в которых наблюдается «**продольное**» **взаимодействие молекул** (адсорбат–адсорбат).

Несмотря на недостатки, уравнение БЭТ обладает большой практической ценностью для определения величин удельной поверхности твердых материалов через одну из своих констант a_m , являясь признанным во всем мире стандартом. Сопоставления, проведенные с наиболее надежными измерениями удельной поверхности, показывают, что абсолютная погрешность метода БЭТ в большинстве случаев не превосходит 10 %.

Современная практика определения удельной поверхности методом БЭТ. Если раньше наряду с методом БЭТ применялись и другие методы, то в последнее время он стал практически монопольным. Хотя основы метода остались теми же, практика его применения значительно изменилась.

1. Расширен диапазон дисперсности материалов, для которых возможно применение метода БЭТ: при использовании криптона удалось снизить потолок измерения A до $0.01 \text{ м}^2/\text{г}$ (при использовании азота не удавалось измерять адсорбцию меньше $0.15 \text{ м}^2/\text{г}$). Уменьшив объем «мертвого» пространства за счет применения компактных датчиков давления (вместо громоздких приборов, заполненных ртутью), получили возможность измерять поверхность загруженного образца площадью всего 10 см^2 .
2. Получили большое развитие экспресс-методы. Так, в методе термической десорбции аргона количество поглощенного адсорбтива автоматически определяется интегратором; совмещение операций тренировки и предварительной адсорбции аргона одновременно на нескольких образцах увеличивает скорость выполнения анализов.

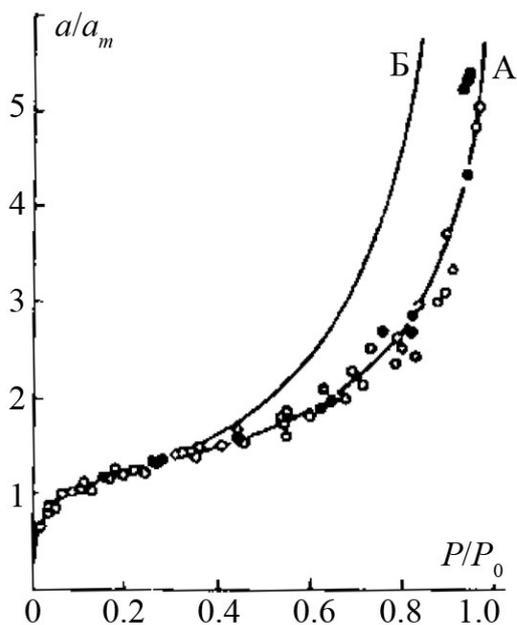


Рис. 19. Изотермы адсорбции азота при 77 К на непористых образцах кремнезема и оксида алюминия; точки – экспериментальные данные [6]; кривая А построена по уравнению Арановича, кривая Б – по уравнению БЭТ; a/a_m – число монослоев

3. **Упрощенная методика расчетов.** Если для вычисления удельной поверхности обычно использовались 5–6 экспериментальных точек для того, чтобы построить соответствующий график и определить обе константы уравнения БЭТ, то теперь часто используют одноточечный метод, суть которого состоит в том, что константа C этого уравнения для данного адсорбтива принимается постоянной, независимо от природы адсорбента. Так, для аргона принято постоянным среднее значение этой константы, равное 50. Тогда в уравнении БЭТ требуется определить только одну константу a_m , и оно может быть преобразовано к виду

$$a_m = a \cdot (1 - P/P_0) \left(1 + \frac{P/P_0 - 1}{C} \right). \quad (21)$$

Таким образом, измерив всего одну точку изотермы, т.е. получив величину a при каком-либо P/P_0 , можно по этому уравнению вычислить a_m , а затем и A . Как показал анализ, отклонение принятой константы C от действительной вносит очень небольшую погрешность в определение A , экспериментальная же и расчетная работа намного упрощается. Кроме того, отпадает необходимость в построении графиков БЭТ. Именно такая мето-

дика принята в большинстве установок, работающих по методу термической десорбции, хотя по этому методу можно получать несколько точек изотермы.

1.7. Уравнение полимолекулярной адсорбции Арановича

Аранович вывел уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции, удовлетворяющее экспериментальным данным в очень широком интервале относительных давлений.

Сохранив основные допущения теории БЭТ (поверхность адсорбента плоская и однородная; продольные взаимодействия адсорбированных молекул отсутствуют; энергия адсорбции во втором и последующих слоях одинакова), Аранович принял в противоположность этой теории новое допущение о возможности испарения (десорбции) молекул не только с поверхности твердого адсорбента, но и из любого места адсорбированного слоя.

Таким образом, динамическая картина адсорбции, принятая в модели БЭТ – обмен молекулами между газовой фазой и поверхностью твердого тела и адсорбционной пленки, – была дополнена динамической картиной процессов, происходящих в самом адсорбционном слое. На основе принятых допущений Аранович вывел следующее уравнение полимолекулярной адсорбции:

$$a = \frac{a_m C \cdot P / P_0}{(1 - P / P_0)^{0.5} [1 + P / P_0 \cdot C]} \quad (22)$$

В этом уравнении величина C имеет несколько иной смысл:

$$C \approx \rho_g / \rho_l e^{\frac{Q_1 - Q_L}{RT}}, \quad (23)$$

здесь ρ_g и ρ_l – плотности насыщенного пара адсорбтива и жидкого адсорбата соответственно.

На рис. 19 показаны изотермы Арановича и БЭТ на разных непористых образцах. Изотерма БЭТ отклоняется от экспериментальных точек уже при $P/P_0 = 0.03-0.35$, тогда как изотерма Арановича находится внутри области разброса точек во всем исследованном интервале.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Описание прибора СОРБИ

Аналитические приборы серии СОРБИ (ЗАО “МЕТА” Новосибирск) предназначены для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов путем сравнения объемов газа, сорбируемого исследуемым образцом и эталоном с известной удельной площадью поверхно-

сти. В качестве газа-адсорбтива используется азот (может также использоваться аргон).

Оборудование лабораторной работы состоит из прибора СОРБИ-MS (рис. 20а), станции пробоподготовки SORBIPREP (рис. 20б), персонального компьютера, баллонов с газом-носителем (гелий) и газом-адсорбтивом (азот) с редукторами.



Рис. 20. Внешний вид прибора СОРБИ-MS (а) и станции пробоподготовки SORBIPREP (б)

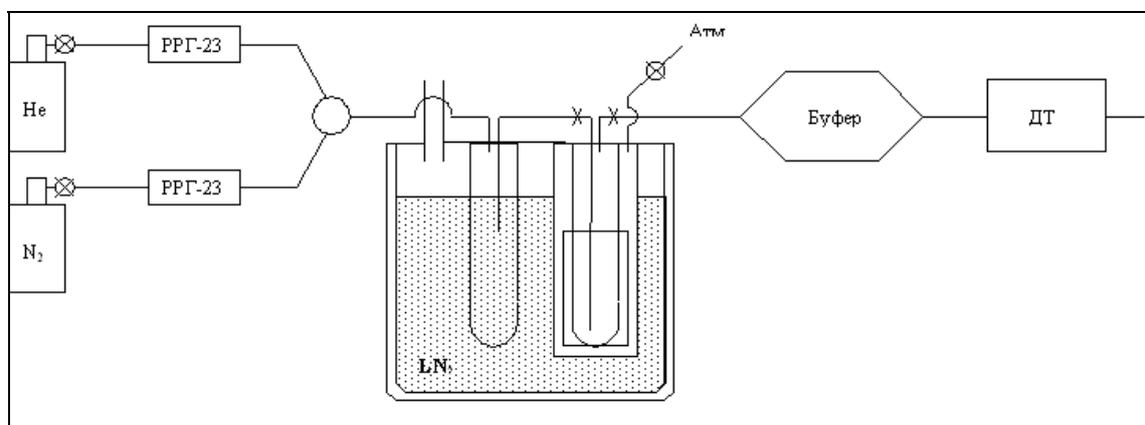


Рис. 21. Принципиальная схема лабораторной установки на основе прибора СОРБИ-MS

На рис. 21 представлена принципиальная схема лабораторной установки на основе прибора СОРБИ-MS. Газ-адсорбтив и газ-носитель поступают на входные штуцера прибора через полимерные трубки, присоединённые к соответствующим газовым баллонам. Газовая смесь заданного состава готовится смешиванием потоков газа-носителя и газа-адсорбтива, очищается от летучих примесей и паров воды в охлаждаемой жидким азотом ловушке и поступает в адсорбер (центральная часть

рис. 21). Изменение и стабилизация расходов газа-носителя и газа-адсорбтива обеспечивается регуляторами расхода газа РРГ-23 (левая часть рис. 21).

Исследуемый образец загружается в ампулу, которая закрепляется в



держателе ампулы (рис. 22) и помещается в адсорбер, снабженный встроенным нагревателем с датчиком температуры. Его конструкция, основанная на принципе сообщающихся сосудов, позволяет многократно в автоматическом режиме охлаждать ампулу с образцом до температуры жидкого азота, а затем нагревать до температуры десорбции. В режиме десорбции специальный клапан закрывает сообщение адсорбера с атмосферой, вследствие чего в нем увеличивается давление паров азота (из-за испарения жидкого азота) и происходит выталкивание жидкого азота из адсорбера, в котором давление продолжает оставаться атмосферным (рис. 21).

Рис. 22. Ампула калиброванная в держателе ампулы с теплообменником

В режиме адсорбции клапан, наоборот, открывается, давление в адсорбере и вне его уравнивается (и становится равным атмосферному), уровень азота повышается, ампула с исследуемым образцом погружается в жидкий азот.

Уровень жидкого азота в адсорбере контролируется датчиком уровня, а температура – термопарой.

Состав газовой смеси, прошедшей через ампулу с образцом, регистрируется детектором, снабженным схемой управления и термостабилизации (рис. 21, правая часть: ДТ). В качестве детектора состава газовой смеси используется датчик по теплопроводности. Схема управления и термостабилизации обеспечивает постоянную температуру нити датчика и формирует сигнал, пропорциональный концентрации газа-адсорбтива в газовой смеси. Прибор автоматизирован, подключается к ПК и имеет специальное программное обеспечение.

2.2. Порядок выполнения работы

2.2.1. Подготовка лабораторной установки к работе

- Включите компьютер, дождитесь завершения загрузки операционной системы.
- Запустите программное обеспечение SoftSorbi (ярлык расположен на рабочем столе).
- Откройте вентили газовых баллонов с гелием и азотом, проверьте, что выходное давление газов составляет 3.0 ± 0.3 атм. В противном случае обратитесь к преподавателю, самостоятельно вращать вентили регуляторов расхода газа студентам запрещено.
- Включите приборы СОРБИ-MS и SORBIPREP. После успешной загрузки внутреннего ПО прибор СОРБИ-MS издает два двойных звуковых сигнала.

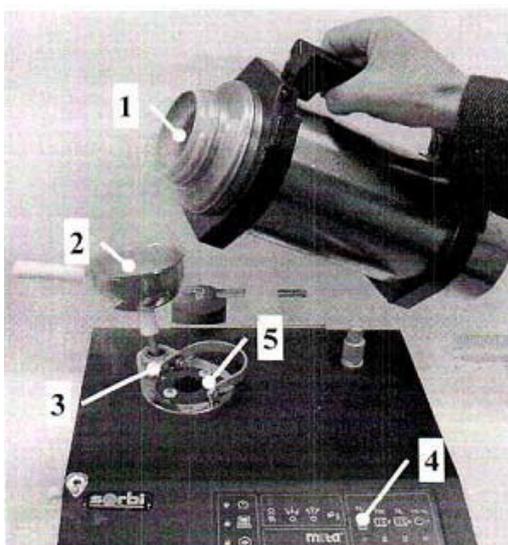


Рис. 22. Заливка прибора СОРБИ-MS жидким азотом

индикатора 4). Уберите воронку, заливную горловину при этом закрывать пробкой не нужно.

ВНИМАНИЕ! Данную процедуру необходимо выполнять строго под контролем преподавателя.

2.2.2. Подготовка образца

- Прибор позволяет измерять удельную поверхность таких образцов, абсолютная площадь поверхности которых лежит в диапазоне от 4 до 12 м^2 . Для определения разумного количества образца оценим его вес, полагая, что общая его площадь должна быть порядка 8 м^2 . Разделив эту величину на величину ожидаемой удельной поверхности, выраженной в $\text{м}^2/\text{г}$, получим искомое значение веса. Удельная площадь поверхности ак-

➤ После установления связи прибора с компьютером необходимо прогреть азотную ловушку прибора. Для этого в появившемся диалоговом окне «Начать прогрев азотной ловушки?» программы SoftSorbi нажмите кнопку «Ок». Параметры прогрева выставлены автоматически и не подлежат изменению студентами.

➤ Залейте жидкий азот в прибор СОРБИ-MS. Для этого поместите воронку (2 на рис. 23) в заливную горловину прибора (3), адсорбер (5) при этом должен быть открыт. Заливайте жидкий азот до перелива (непрерывное горение

тивированного угля, используемого в нашей работе, $\sim 500 \text{ м}^2/\text{г}$. Взвесьте и поместите необходимое количество исследуемого образца в ампулу.

➤ Поместите ампулу с образцом в головку держателя ампулы, при этом теплообменник не должен касаться образца (рис. 22). Длину теплообменника можно регулировать с помощью винта; ампулу зафиксируйте накидной гайкой.

➤ Установите держатель с ампулой, содержащей исследуемый образец, в станцию пробоподготовки SORBIPREP в канал А.

➤ Установите параметры пробоподготовки: температура – 200°C , длительность – 20 минут.

➤ Запустите процесс нагрева длительным нажатием на кнопку канала А.

➤ После окончания пробоподготовки держатель с ампулой необходимо изъять из прибора SORBIPREP.

2.2.3. Проведение измерений

➤ Поместите ампулу с образцом в прибор СОРБИ-MS.

➤ Запустите измерение. Для запуска измерения нажмите кнопку «Начать измерение без термотренировки». После запуска измерения откроется окно выбора метода измерения; необходимо выбрать метод «БЭТ». После этого откроется окно «Новый образец», в котором необходимо указать значения следующих параметров.

Идентификация:

- «Название образца» – название, определяемое пользователем, с целью идентификации полученных данных;
- «Оператор» – укажите вашу фамилию.

Параметры образца:

- «Масса образца, гр.» – укажите массу образца в граммах,
- «Влажность образца, %» – введите 3%.

Параметры измерения:

- «Атмосферное давление» – выберите единицы измерения и впишите соответствующее значение, используя показания барометра.
- «Градуировка» – при выборе необходимой градуировки обратитесь к преподавателю. При выборе градуировки из списка относительных парциальных давлений автоматически отобразится набор относительных концентраций, при которых проводилась данная градуировка. При использовании абсолютной градуировки предложенный список можно отредактировать, отмечая галочками нужные значения относительных концентраций.
- «Список относительных концентраций» – установите «галочки» напротив тех значений относительных концентраций, при которых будут

проводиться циклы измерения. По указанию преподавателя выберите не менее пяти точек.

После того как все параметры будут заданы, необходимо нажать на «ОК». Главное окно программы перейдет в режим измерения. Прерывание измерения осуществляется нажатием на красную кнопку стоп ■.

➤ **ВНИМАНИЕ!** Обязательно проследите за процессами установления состава газа, адсорбции и десорбции в первом цикле. Нередки случаи, когда установленное в программе значение «время автозавершения адсорбции» меньше времени, необходимого для полного завершения адсорбции на исследуемом образце. В этом случае необходимо увеличить значение «время автозавершения адсорбции» (кнопка ■ «настройки программы», в ней закладка «Параметры измерения») на 60–100 с во время процесса адсорбции, не прерывая измерения и не дожидаясь его автозавершения.

➤ После окончания всех циклов измерения будет выведено диалоговое окно «Измерение завершено».

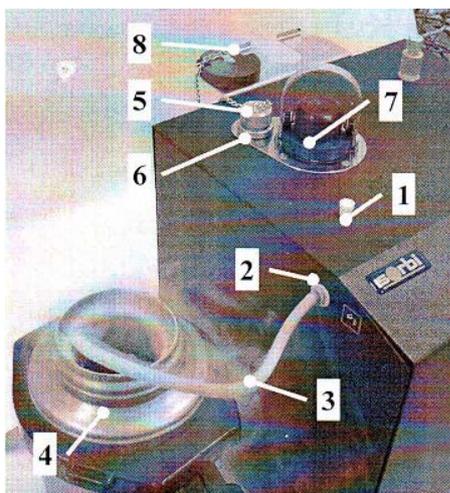


Рис. 24. Выливка жидкого азота из прибора СОРБИ-MS

➤ Сохраните все графики процессов адсорбции и десорбции на ваш личный носитель информации (флеш-карту). Для этого после завершения измерения выберите данные, относящиеся к вашему образцу, из имеющегося списка; нажмите на верхней панели кнопку «Просмотр графиков» ; затем, последовательно отмечая нужные графики, нажимайте кнопку «Экспорт сглаженного» и сохраняйте массивы данных на свою флеш-карту. При отсутствии последней обратитесь к преподавателю.

➤ Обратитесь к преподавателю за файлом с градуировочными коэффициентами, сохраните его к себе на флеш-карту.

2.2.4. Выключение лабораторной установки

➤ Извлеките из прибора СОРБИ-MS ампулу с образцом. Образец нужно выбросить, а ампулу промыть дистиллированной водой и оставить сушиться.

➤ Теперь необходимо вылить жидкий азот (рис. 24). Уберите защитный колпачок 1 со штуцера выливки 2, присоедините к нему пластиковую трубку 3, опустите второй ее конец в сосуд Дьюара 4. Закройте пробкой 5 заливную горловину 6, вставьте любой свободный держатель ампулы 7.

Для включения нагревателя выливки используется кнопка  на верхней панели программы SoftSorbi. Подождите, пока сольется весь жидкий азот,

после чего в диалоговом окне нажмите «Ок», извлеките держатель ампулы и поместите его на подставку 8. Через 5–10 минут снимите со штуцера 2 пластиковую трубку 3.

- Закройте ПО SoftSorbi. Выключите ПК.
- Выключите приборы СОРБИ-MS и SORBIPREP.
- Закройте вентили газовых баллонов.

3. УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

1. При любых неисправностях обращайтесь к преподавателю.
2. Аккуратно работайте с жидким азотом, не допускайте его попадания в замкнутое пространство (в обувь, в складки одежды).
3. Не оставляйте прибор без присмотра.

4. ЗАДАНИЕ

1. Определите удельную площадь поверхности образца по методу БЭТ.
 - Для всех значений парциального давления азота рассчитайте площади под графиками адсорбции и десорбции, сравните их между собой.
 - Рассчитайте объем сорбированного газа на грамм образца по формуле: $V_i(\text{мл НТД/гр}) = K_i \cdot S_i / m$, где K_i – градуировочный коэффициент для i -го парциального давления азота; S_i – площадь под графиком адсорбции (десорбции); m – масса образца в граммах.
 - Постройте изотерму адсорбции в координатах V_i от P/P_0 . Какие значения объемов при этом лучше использовать, полученные при адсорбции или десорбции? Утверждение аргументируйте. Классифицируйте изотерму.
 - Используя значения объема газа при десорбции, постройте изотерму адсорбции в координатах БЭТ.
 - Определите удельную площадь поверхности образца по методу БЭТ.
2. Сравните полученную величину с паспортными (или другими, имеющимися в наличии) данными образца.
3. Получите оценку удельной поверхности исследуемого образца методом однотоочечного измерения.
4. Оцените погрешность определения удельной площади поверхности.
5. Оцените теплоту адсорбции.
6. Определите степень заполнения, соответствующую каждому экспериментальному значению давления.
7. Постройте изотерму Арановича в линейных координатах. Определите по ней удельную площадь поверхности образца. Сравните с результатом, полученным по методу БЭТ.

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте физический критерий, в соответствии с которым можно отличить молекулы, адсорбированные на поверхности, от остальных молекул адсорбтива.
2. В чем принципиальные отличия между физической и химической адсорбцией?
3. Сформулируйте положения модели, принятые при выводе уравнения Ленгмюра. Получите уравнение Ленгмюра.
4. Какие допущения лежат в основе теории БЭТ?
5. Нарисуйте характерный вид изотерм адсорбции и десорбции.
6. При каких условиях на изотермах адсорбции и десорбции может возникать гистерезис?
7. Какие материалы можно исследовать на приборе СОРБИ?
8. Можно ли использовать прибор СОРБИ в качестве хроматографа? Если да, то опишите метод?
9. Изменится ли результат, если перед измерениями не провести термотренировку образца? Если да, то почему?
10. Какие еще методы исследования пористых сред и определения удельной поверхности Вы можете назвать?
11. Можно ли использовать другие вещества в качестве адсорбтивов (кроме азота) для определения удельной поверхности? Если да, то какими свойствами они должны обладать?
12. Приведите примеры адсорбционных явлений в природе. Объясните их.
13. Приведите примеры использования адсорбционных явлений в технике.
14. Перечислите особенности физической адсорбции.
15. Как можно различить хемосорбцию и топохимическую реакцию?
16. Как зависит адсорбция от температуры? Аргументируйте вид этой зависимости с помощью принципа Ле-Шателье.
17. Оцените изменение объема 1 моля адсорбтива при монослойной адсорбции, происходящей при нормальных условиях.

Литература

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. М.: Мир, 1984.
2. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999.
3. Брандт Н.Б., Кульбачинский В. А. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М.: Физматлит, 2005.
4. Киселев А.В. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
5. Barrer R.M. // Proc. Roy. Soc. 1939. V. A161.
6. Harris M.R., Sing K.S.W. // Chem. and Ind. 1959. V. 487.
7. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988.
8. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл–газ. М.: Мир, 1981.

Учебное издание

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ БЭТ И АРАНОВИЧА

Лабораторная работа

Составители: **С. И. Ткаченко**
А. Ю. Хоменко

Редактор *Л. В. Себова*. Корректор *О. П. Котова*

Подписано в печать 19.06.2014. Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$. Усл. печ. л. 3,0.
Уч.-изд. л. 2,7. Тираж 100 экз. Заказ 217.

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Московский физико-технический институт (государственный университет)»
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9
+7(495)408-58-22, +7(498)744-65-12 E-mail: rio@mail.mipt.ru

Отдел оперативной полиграфии «Физтех-полиграф»
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9
+7(495)408-84-30 E-mail: polygraph@mipt.ru