

Анализ начальных участков изотерм адсорбции

Рассмотрена классификация адсорбентов по размерам пор, применимость уравнения БЭТ, сравнительный метод, теория объемного заполнения микропор Дубинина (ТОЗМ), распределение объема микропор по размерам.

Начальные участки ИА (до начала капиллярной конденсации) используются для определения удельной поверхности A , объема микропор V_{μ} и их распределения

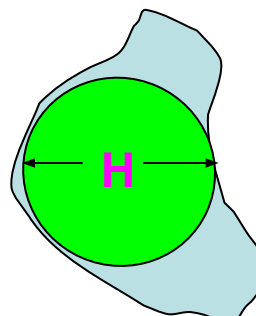
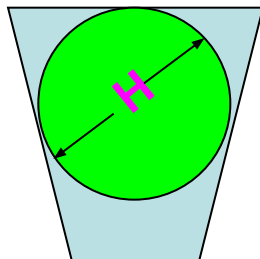
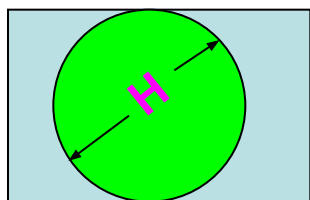
Классификация адсорбентов по размерам пор (принята IUPAC в 1972 на основе работ М.М.Дубинина)

Микропоры – эффективный размер $H \leq 2$ нм

Мезопоры – размер $2 \text{ нм} < H < 50 \text{ нм}$

Макропоры – $H > 50$ нм

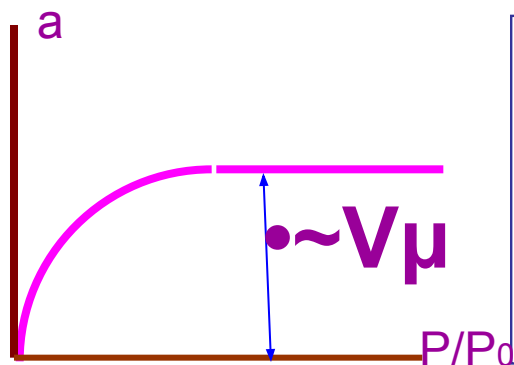
Эффективный размер H – диаметр наибольшей окружности, которая может быть вписана в плоское сечение поры произвольной формы (эфф. размер полости – по максим. диаметру вписанной сферы)



Эта классификация основана на особенностях адсорбции в порах разных размеров

Классификация адсорбентов по размерам пор

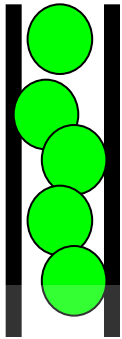
- В микропорах потенциал адсорбции повышен из-за сложения дисперсионных потенциалов близко расположенных стенок пор. Поэтому такие поры заполняются при малых значениях P/P_0 с повышенными $Q_{\text{адс}}$



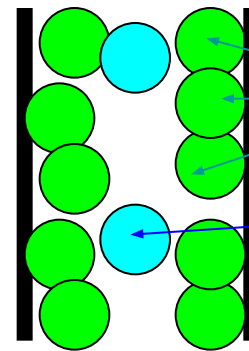
Изотерма адсорбции, характерная для микропористых систем, область насыщения соответствует заполнению объема микропор V_{μ}

Микропоры

разделяют на **ультрамикропоры** ($H < 2 D_{N_2}$) и **супермикропоры** ($H \sim < 2 - 5$ молекулярных диаметра)



Ультрамикропоры (< 0.7 нм для N_2), объемное заполнение без образования монослоя



Молекулы монослоя

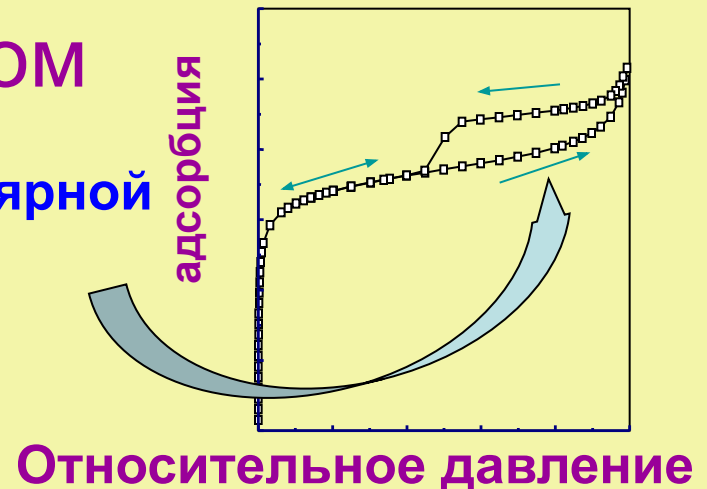
Объемное заполнение

Супермикропоры (0.7-2.0 нм) сначала образуется монослой, затем – объемное заполнение оставшегося пространства

Мезопоры

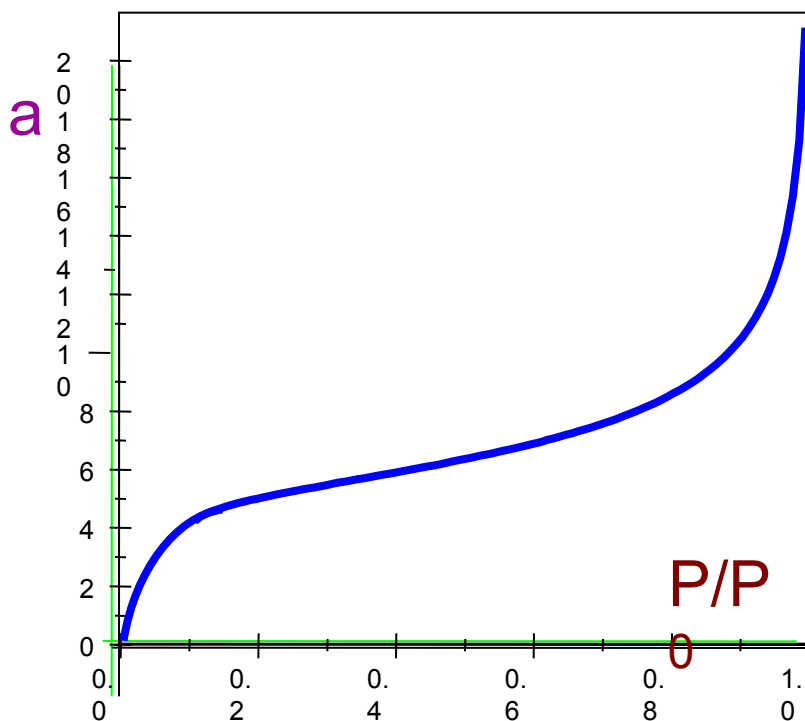
- В мезопорах сначала происходит моно- и полимолекулярная адсорбция, затем (из-за большой кривизны поверхности)- капиллярная конденсация, обычно - с характерным гистерезисом

Область капиллярной
конденсации с
гистерезисом



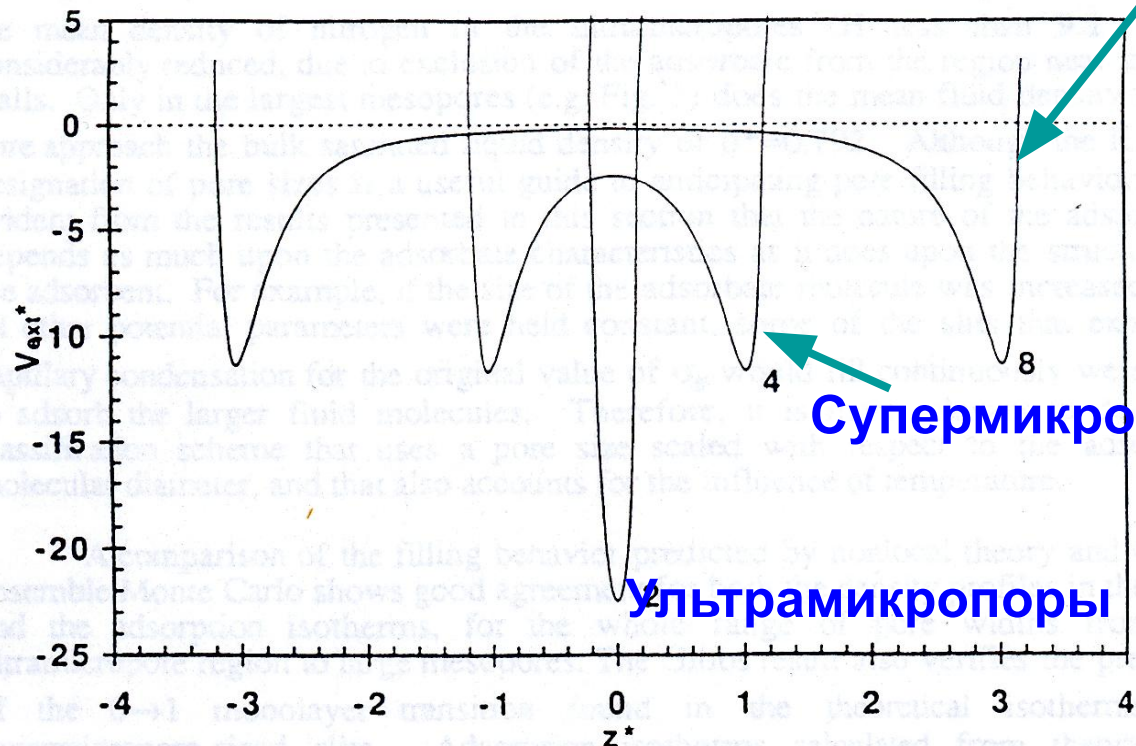
Макропоры

Поверхность макропор обладает малой кривизной, на ней возможна только мономерная и полимолекулярная адсорбция



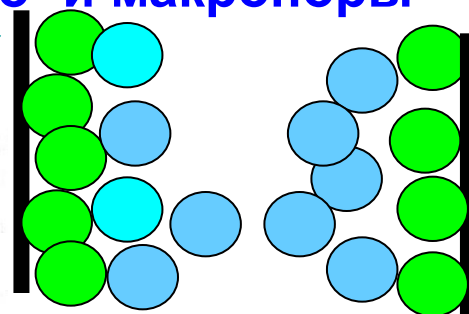
Расчетный профиль потенциала взаимодействия

Потенциал взаимодействия

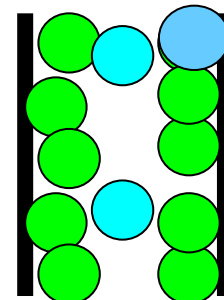


расстояние от центра

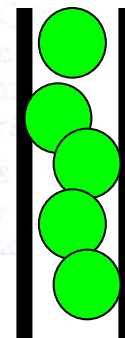
Мезо- и макропоры



Супермикропоры



Ультрамикропоры



Расчет удельной поверхности по адсорбционным измерениям

Наиболее распространенным является метод БЭТ (обычно – область P/P_0 0.05- 0.30).

С момента рождения (1938 г) этот метод критикуют, модифицируют и тем не менее он остается наиболее широко используемым методом расчета удельной поверхности по адсорбционным данным

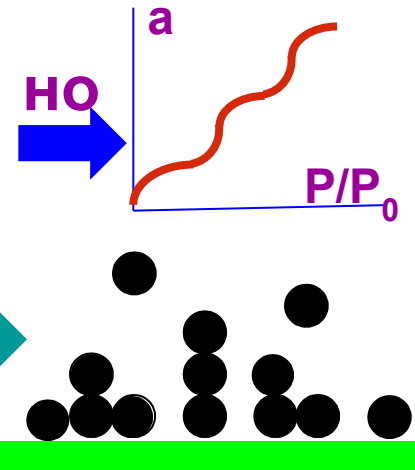
Недостатки метода БЭТ для расчета удельной поверхности **A**

модель БЭТ предполагает:

-энергетическую однородность поверхности,

-полимолекулярную адсорбцию до завершения образования монослоя

-отсутствие взаимодействия G/G в слое **????**



Проблематично определение значений молекулярных посадочных площадок ω_i в заполненном монослое, как и постоянство принятого значения $\omega_{N_2} = 0.162 \text{ нм}^2$

$$A_{\text{БЭТ}} = a_m \omega N_A$$

Поэтому **БЭТ** с современной точки зрения - это не обоснованная теория адсорбции на **реальной неоднородной поверхности**, а **модель**, дающая простое аналитическое уравнение.

Но отличия **Абэт** от результатов **независимых** измерений на **гладких поверхностях** макропористых или непористых систем обычно не превышают 20-30% относ.

• Это рождает проблемы:

- Создание альтернативных моделей адсорбции;
- Поиск более корректных методов расчета ω ;
- Поиск методов, не использующих значения ω ;

Проблема значений ω

Одна из наиболее острых проблем связана с определением значений ω , которые необходимы для перехода от емкости монослоя a_m к поверхности A

Удельная поверхность

$$A = a_m N_A \omega$$

где N_A – число Авогадро

Проблема значений ω

На плоской статистически однородной поверхности можно допустить приблизительное постоянство средних значений ω , размерность:

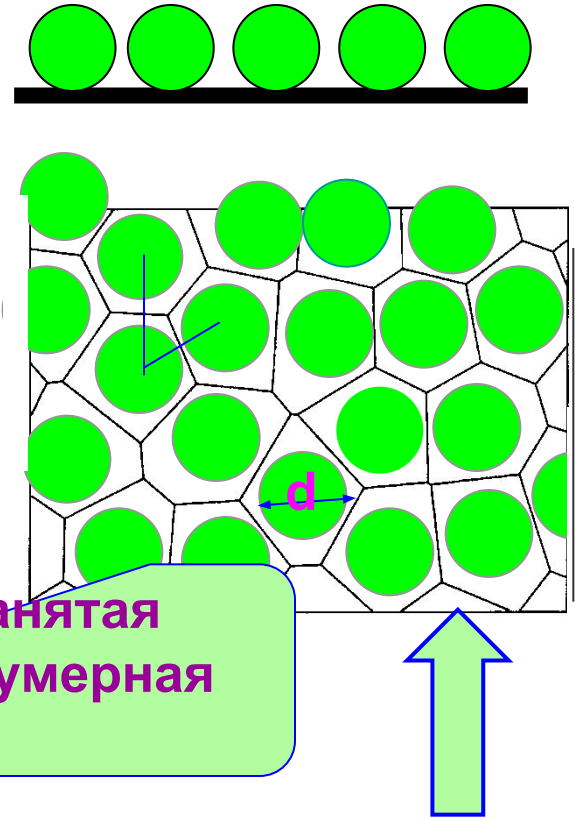
нм² поверхности/молекула

Например, для сферических молекул адсорбата $\omega \approx (\pi d^2/4)/(1 - \epsilon_s) = A_{пр}/(1 - \epsilon_s)$

площадь проекции молекулы $A_{пр}$

Доля поверхности, занятая проекциями, ϵ_s – «двумерная пористость»

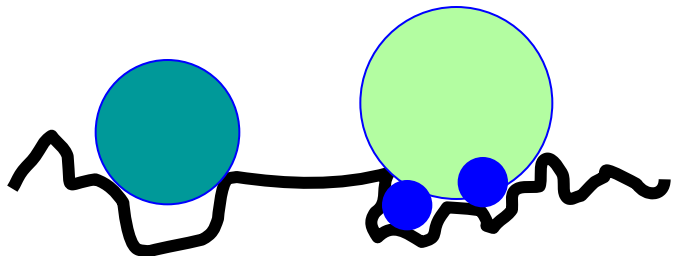
Для простых молекул удовлетворительное согласие $A_{БЭТ}$ при $\epsilon_s \approx 0.35$



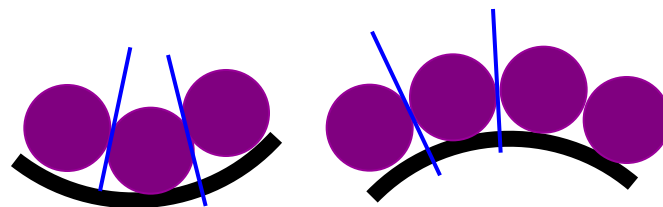
ω - многоугольники,

$$\epsilon_s = (\omega - A_{пр})/\omega$$

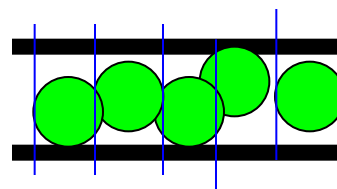
Проблема значений ω для микропористых и микрошероховатых систем



Молекулы адсорбатов разных размеров на микрошероховатой поверхности: доступная поверхность зависит от размера молекулы «зонда».



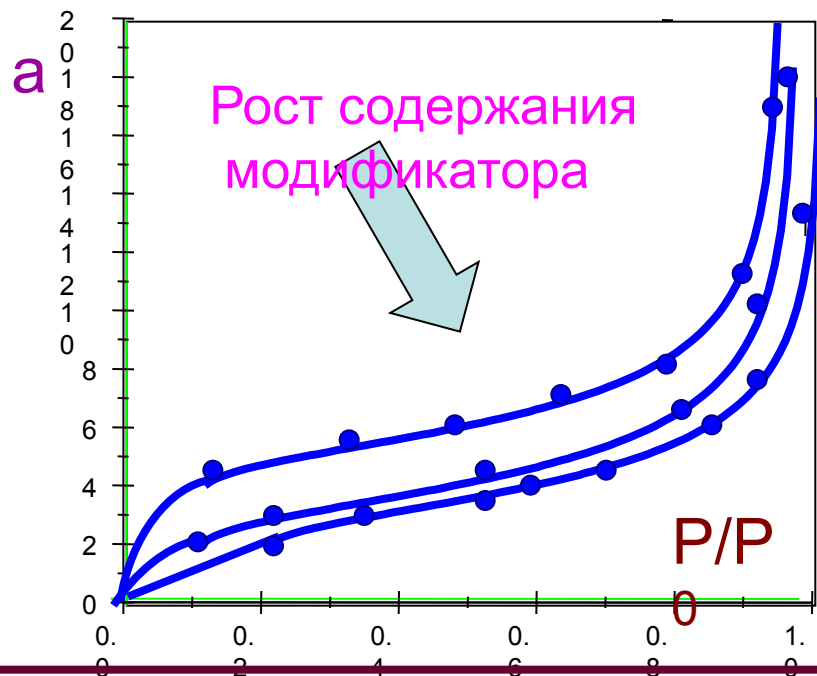
На сильно искривленных поверхностях



две проекции

в микропорах зависят от размера и морфологии пор.

Модификация поверхности и метод БЭТ



На рис. показан типовой вид ИА **N₂** (или **Ar**), измеренных на непористых системах (кварц, слюда, макропористые силикагели, **ГС** (графитизир. сажа и др) после физадсорбции на этой поверхности при 298К небольших количеств H_2O , CH_3OH и др. модификаторов: системы **N₂/CH₃OH/ГС**; **Ar/H₂O/кварц**

Введение малых количеств модификатора на практически непористые материалы не должно приводить к существенным изменениям их уд. поверхности, но расчетные значения **А_{БЭТ}** снижаются на 30-50%, так же сильно снижаются значения **С_{БЭТ}**.

Проблема $\omega_{\text{БЭТ}}$

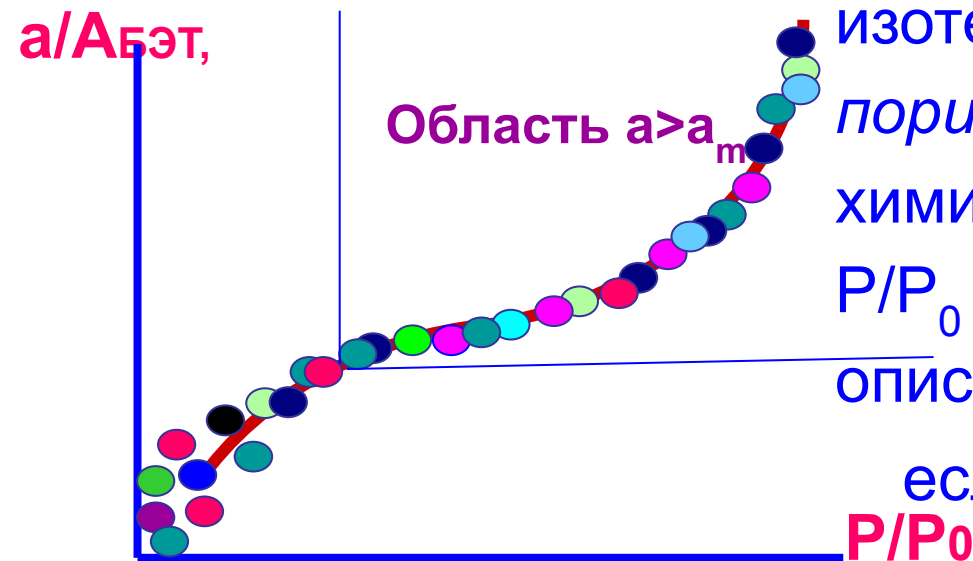
Но как быть, если модифицирована только часть поверхности? Как обойтись без ω ?

Альтернатива – отказаться от ω и определять уд. поверхность A по области полимолекулярной адсорбции, менее чувствительной к природе поверхности адсорбента, где определяющим становится взаимодействие G/G .

По результатам прецизионных *калориметрических* исследований, для этого надо нанести на поверхность ~ 1.2 монослоя адсорбата (G)

Экспериментальные исследования полимолекулярной адсорбции

- В 1948 г Шалл обнаружил, что изотермы адсорбции N_2 на крупно-пористых системах разной химической природы в области $P/P_0 > 0.1 - 0.2$ удовлетворительно описываются общим графиком, если нормировать ИА как $a/A_{БЭТ}$



Это подтверждает относительно слабое влияние природы поверхности на полимолекулярную адсорбцию на поверхности мезо- и макропор.

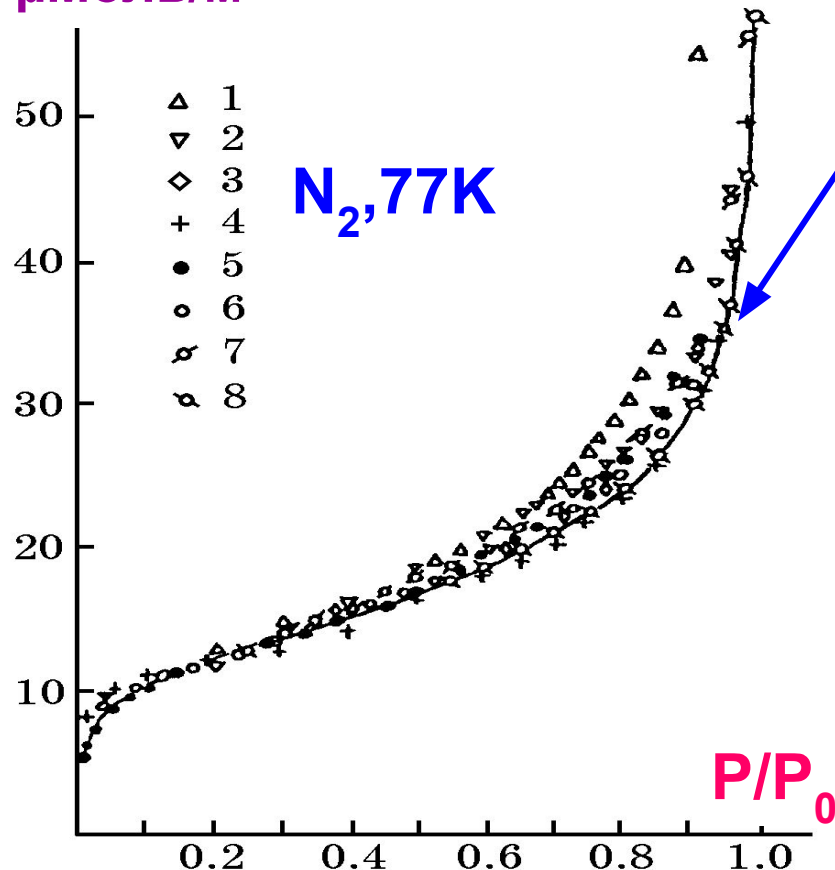
ИА в этой области называли стандартными (СИА).

- Идея СИА была подтверждена и развита многими авторами, получившими СИА для разных систем.
- Использовались разные способы нормировки изотерм адсорбции:
 $\alpha = a/A$ (мкМоль/м²) – А.В. Киселев
 t (нм) = $a v_m / A$ - (где v_m – мольный объем)- де Бур и т.д.
 В настоящее время за рубежом наиболее популярна нормировка Синга
 $\alpha_s = \alpha / \alpha_{0.4}$, где $\alpha_{0.4}$ – уд. адсорбция при $P/P_o = 0.4$)
 но все эти нормировки линейно взаимосвязаны, например, $t = \alpha v_m$

Стандартные изотермы адсорбции (СИА) N_2

$\alpha(P/P_0)$

$\mu\text{Моль}/\text{м}^2$



1 - современные
измерения при
 $A < 10 \text{ м}^2/\text{г}$

СИА разных авторов
отличимы лишь в области
возможной капиллярной
конденсации при больших
 P/P_0 и $A \sim 40-200 \text{ м}^2/\text{г}$

Область возможного начала К/К

Сравнительный метод анализа изотерм адсорбции

Практическое постоянство удельных величин адсорбции $\alpha(P/P_0)$ в области полимолекулярной адсорбции, измеренных в идентичных условиях на различных макро- и мезопористых системах, соответствует условию

$$a(P/P_0) = A\alpha(P/P_0)$$

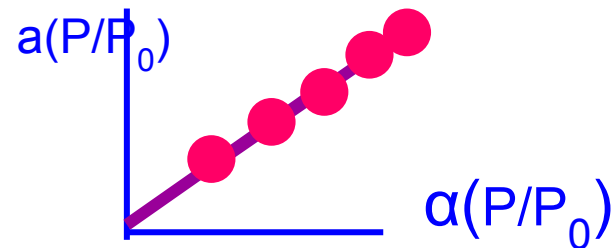
ИА на исследуемом образце

Удельная поверхность

СИА (адсорбция на единице поверхности)

неизвестная величина удельной поверхности $A = a(P/P_0) / \alpha(P/P_0)$

Расчет поверхности без использования ω



или $t(P/P_0)$ или $\alpha_s(P/P_0)$ и т.д.

Сравнительный метод анализа изотерм адсорбции

Наличие микропор и капиллярной конденсации в мезопорах приводит к дополнительной адсорбции. Адсорбция в микропорах происходит только в начальной области изотермы и обычно завершается до образования монослоя на остальной поверхности, а капиллярная конденсация начинается при относительно высоких P/P_0 в области полимолек. адсорбции. На изотерме адсорбции обычно существует достаточно протяженная область полимолекулярной адсорбции после завершения адсорбции в микропорах до начала капиллярной конденсации

Сравнительный метод определения объема микропор V_μ и поверхности мезопор A_{me}

$$a(P/P_0) = a_\mu(P/P_0) + A_{me} \alpha(P/P_0) + a_{kk}(P/P_0)$$

Вклад к.к.

хорошо
в ИА
микропорах

ИА в мезопорах с
поверхностью A_{me}

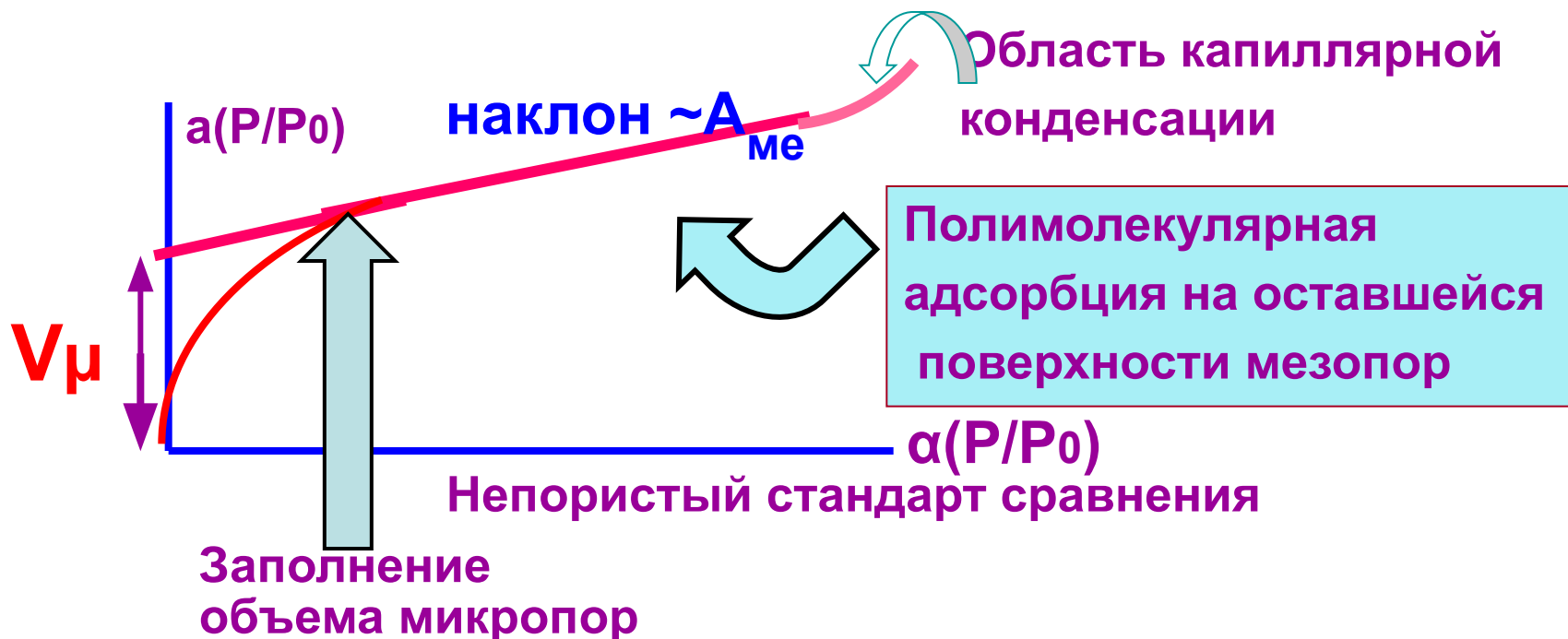
После заполнения объема микропор $a_\mu(P/P_0) = \text{Const} = V_\mu$ до начала капиллярной конденсации $a_{kk}(P/P_0) = 0$

$$a(P/P_0) = V_\mu + A_{me} \alpha(P/P_0)$$

Сравнительный метод определения объема V_{μ} и поверхности A_{me}

$$a(P/P_0) = V_{\mu}(P/P_0) + A_{me}\alpha(P/P_0) \text{ до начала кк}$$

Уравнение типа $Y(x) = a + bX$



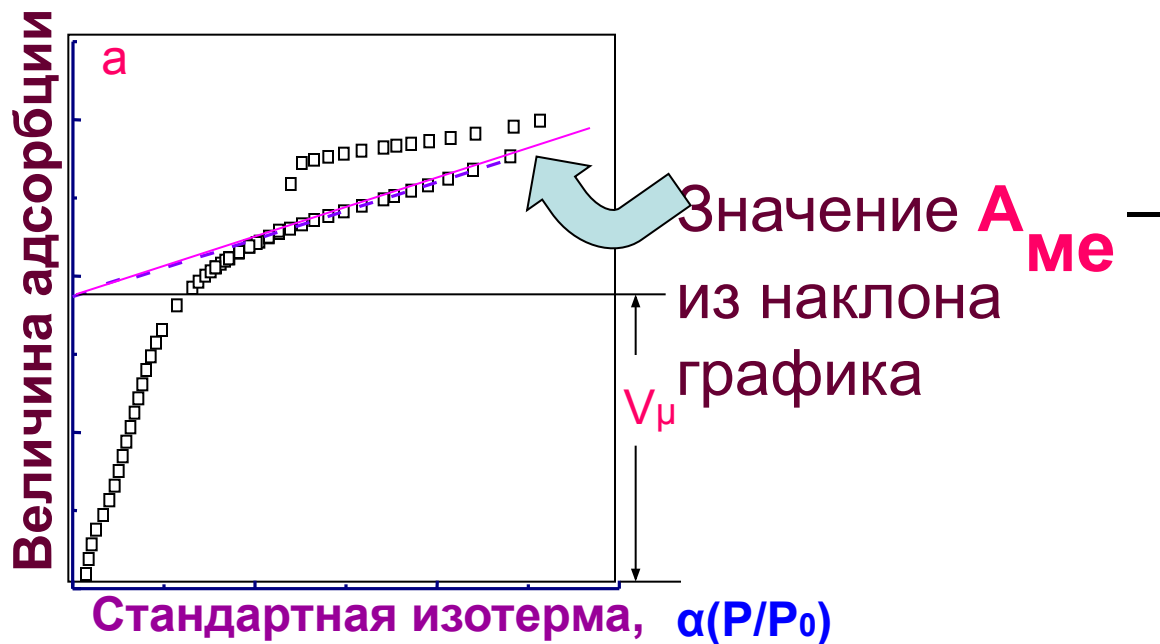
Пример расчета объема заполняющихся пор и остающейся поверхности

$$a(P/P_0) = V_{\mu} + A_{\text{ме}} \alpha(P/P_0)$$

Изотерма адсорбции
в координатах $a(P/P_0)$



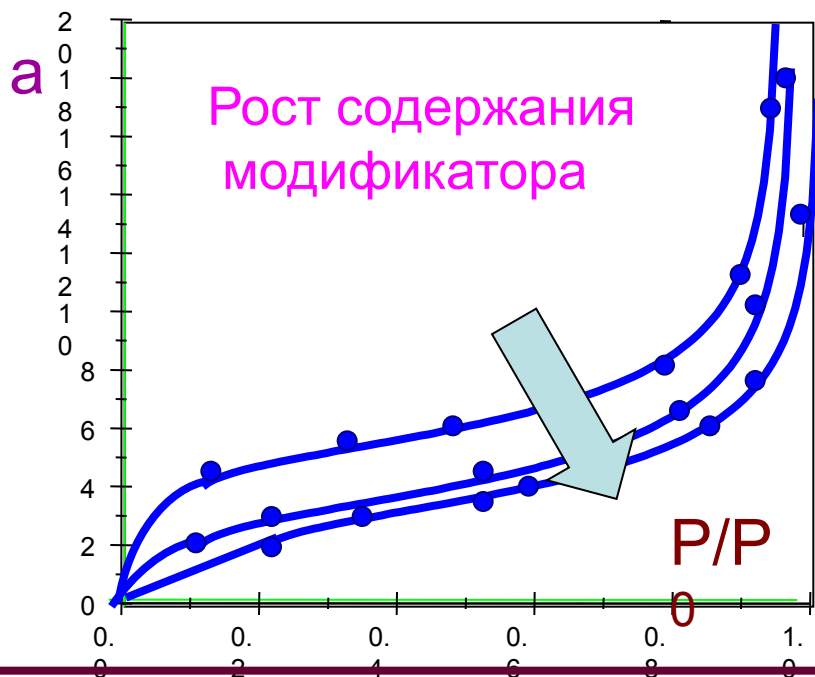
Та же ИА в координатах
 $a(P/P_0)$ от $\alpha(P/P_0)$



Сравнительный метод анализа изотерм адсорбции

- Такой **сравнительный** метод расчета **A** независим от БЭТ, т.к. поверхность стандарта сравнения может быть определена независимым от БЭТ методом (электронная микроскопия на модельных системах и др).
- Постоянство значений функции **$\alpha(P/P_0)$** наблюдается в области полимолекулярной адсорбции **после образования монослоя на всей поверхности до начала заметного дополнительного вклада капиллярной конденсации.**

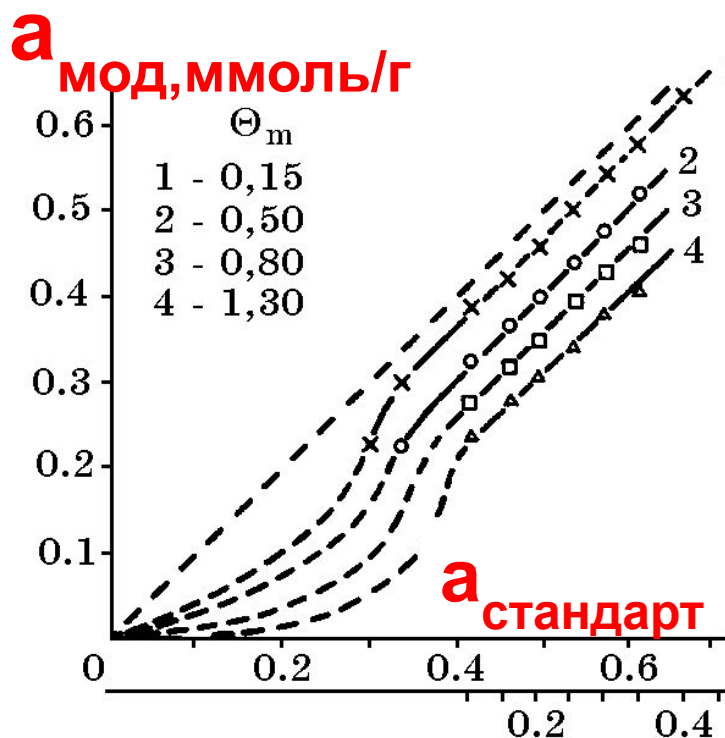
Модификация поверхности и метод БЭТ



На рис. показаны ИА N₂ (или Ar), измеренные на непористых системах: кварц, слюда, макропористые силикагели, ГС (графитизир. сажа и др) после модификации этой поверхности при 298К малыми количествами модификатора, например, системы N₂/CH₃OH/ГС; Ar/H₂O/кварц

Введение малых количеств модификатора на практически непористые материалы не должно приводить к существенным изменениям их уд. поверхности, но расчетные значения **A_{БЭТ}** снижаются на 30-50%, одновременно снижаются значения **S_{БЭТ}**

Сравнительный анализ ИА на при сильной молекулярной адсорбции модификатора

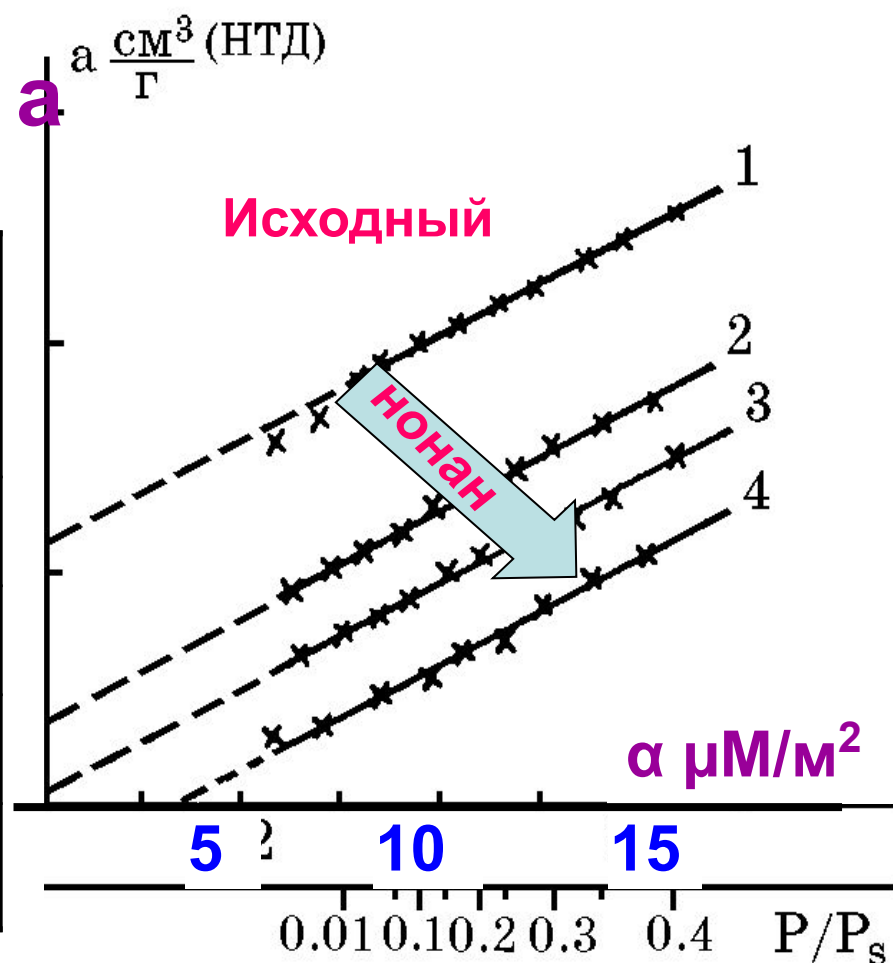


ИА в системе $N_2/CH_3OH/ГС$
 Θ_m – степень покрытия поверхности модификатором, стандарт сравнения – ИА на немодифицированной ГС (исходной)
В области полимолекулярной адсорбции графики параллельны, т.е. $A = \text{Const}$ и не зависит от наличия модификатора

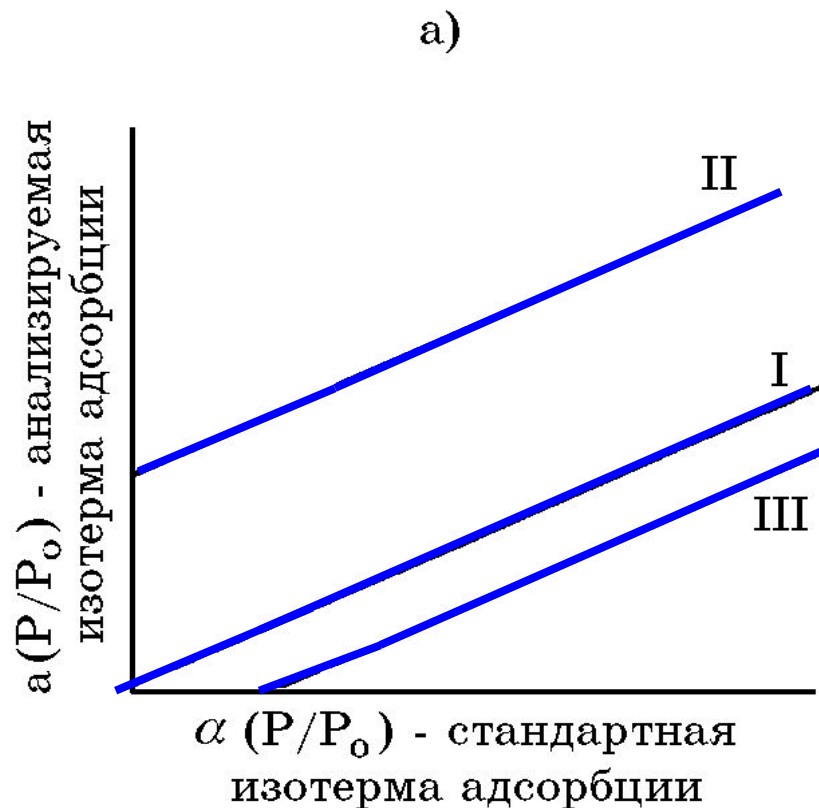
Сравнительные графики адсорбции N_2 на микропористом TiO_2 , модифицированном нонаном ($CH_3(CH_2)_7CH_3$; данные Синга)

Стандарт сравнения – СИА N_2 на непористых системах

№ (нонан мг/г)	$A_{БЭТ}$ $м^2/г$	A_{α} $м^2/г$	$C_{БЭТ}$
1-(0)	65.0	21.1	10^3
2-(6)	38.3	22.0	230
3-(11)	28.9	21.2	101
4-(20)	19.1	21.9	13



Три основных типа сравнительных графиков в полимолекулярной области



Графики типа I – $C_{\text{БЭТ}} \sim C_0$

$A_{\text{БЭТ}} \sim A_{\alpha}$, идентичность адс. СВОЙСТВ

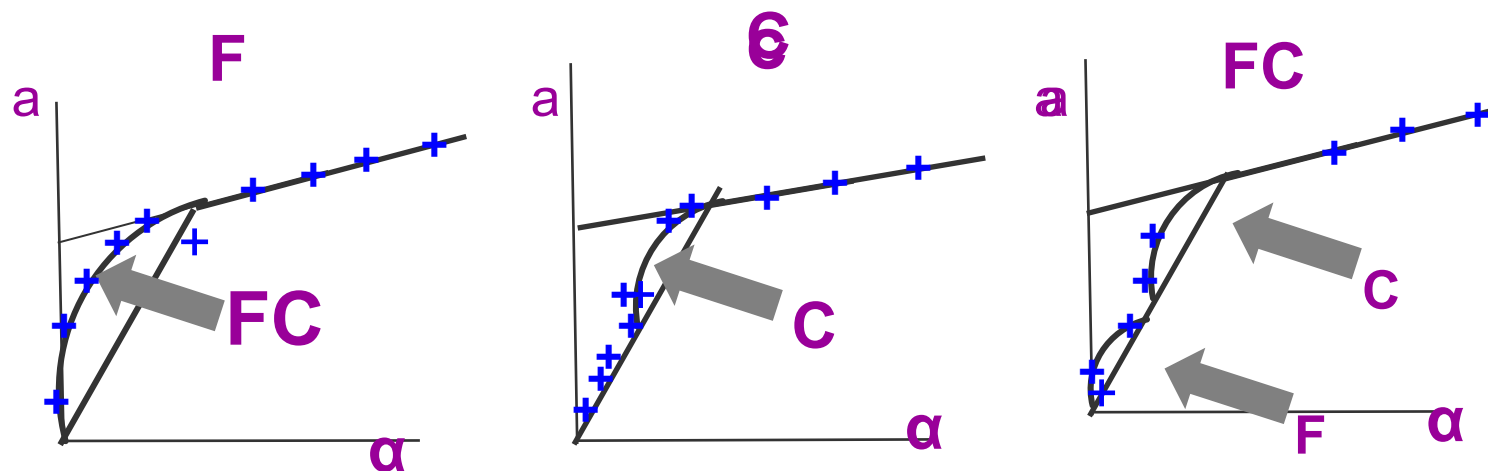
Графики типа II – $C_{\text{БЭТ}} > C_0$

$A_{\text{БЭТ}} \sim A_{\alpha} + b/\alpha_m$, повышенный адс потенциал поверхности (микропоры или сильн. адс.)

Графики типа III – $C_{\text{БЭТ}} < C_0$

$A_{\text{БЭТ}} < A_{\alpha}$, пониженный потенц. (модификация поверхности)

Сравнительные графики на ИА высокого разрешения в области микропор ($P/P_0 < 0.1$)



Адсорбция на СИА

F – область ультрамикропор,
C – область супермикропор
FC – с явными зонами ультра и супермикропор

Проблема микропор

- Из других методов анализа микропористости кратко остановимся на некоторых возможностях **Теории Объемного Заполнения Микропор (ТОЗМ)**, которая развивается с 1947 г российской школой академика М. М. Дубинина, а в последние десятилетия – и во многих других странах.
- Первоначально ТОЗМ была развита для описания ИА в активных углях с характерной для них структурой щелевидных пор, позже была распространена на другие микропористые системы.

Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) – школа М.М. Дубинина

Основные постулаты ТОЗМ:

- объемное заполнение микропор (вместо их послойного заполнения);
- адс. потенциал (дифференциальная молярная работа переноса моля газа в адсорбированное жидкофазное состояние)

$$-\mu_a = \Delta\mu = RT \ln(P/P_0)$$

- Степень заполнения объема W_0 – функция свойств адсорбата и адсорбента в широком температурном диапазоне выражается уравнениями типа

$$\theta_\mu = W/W_0 = \exp [(-\mu_a/\beta E_0)^n].$$

β – коэффициент аффинности (подобия), характеризующий адсорбционные свойства использованного адсорбата относительно стандартного (N_2 или C_6H_6);

E_0 – средняя характеристическая энергия адсорбции для данного адсорбента, возрастающая с уменьшением средних размеров микропор, для щелевидных пор в активных углях полуширина пор $X \approx 12/E_0$ (где X – нм, E_0 – кдж/моль). Существуют и другие аппроксимации связи X и E_0 .

Температурная инвариантность и ТОЗМ

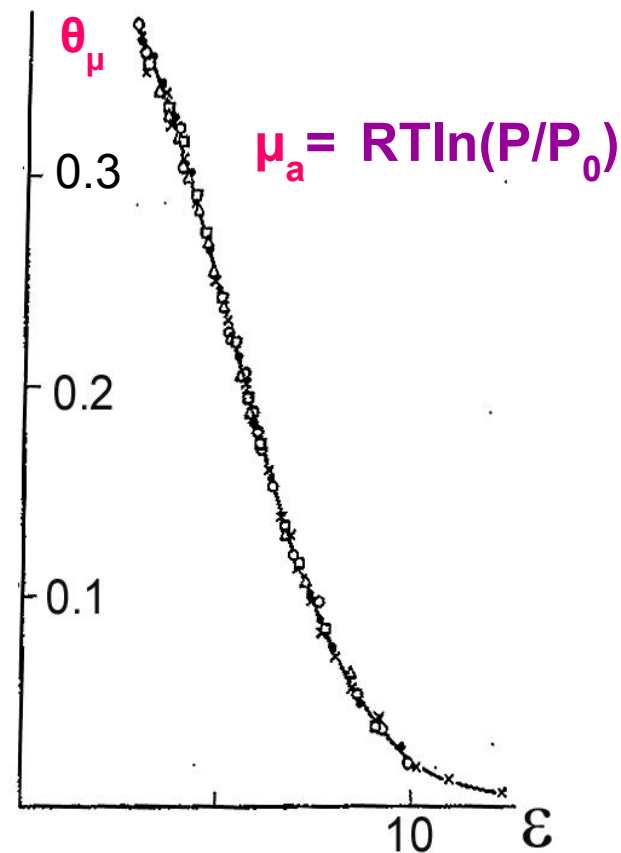
Важнейшее экспериментальное доказательство ТОЗМ – температурная инвариантность ИА – практическая независимость функции $\theta_\mu = \theta_\mu(\mu_a) = \theta_\mu(RT\ln(P/P_0))$ от температуры.

$\mu_a = \theta_\mu(RT\ln(P/P_0))$ -адсорбционный потенциал.

График функции θ_μ от μ_a называют *характеристической кривой* для данного адсорбента.

Пример: характеристическая кривая адсорбции бензола на активном угле

характеристическая кривая, построенная по экспериментальным изотермам адсорбции бензола на активном угле, измеренным при 293-410 К, все изотермы описываются одним графиком



Это свойство позволяет пересчитывать ИА на разные температуры

Уравнение Дубинина-Радушкевича (ДР)

В простейшем случае характеристические кривые описываются уравнением Дубинина – Радушкевича, предложенным в 1947 г.

$$\theta_{\mu} = W/W_0 = \exp [(-\mu_a/\beta E_0)^2]$$

называемым уравнением **ДР**.

- В этом уравнении E_0 и W_0 характеризуют адсорбент, β - адсорбат.

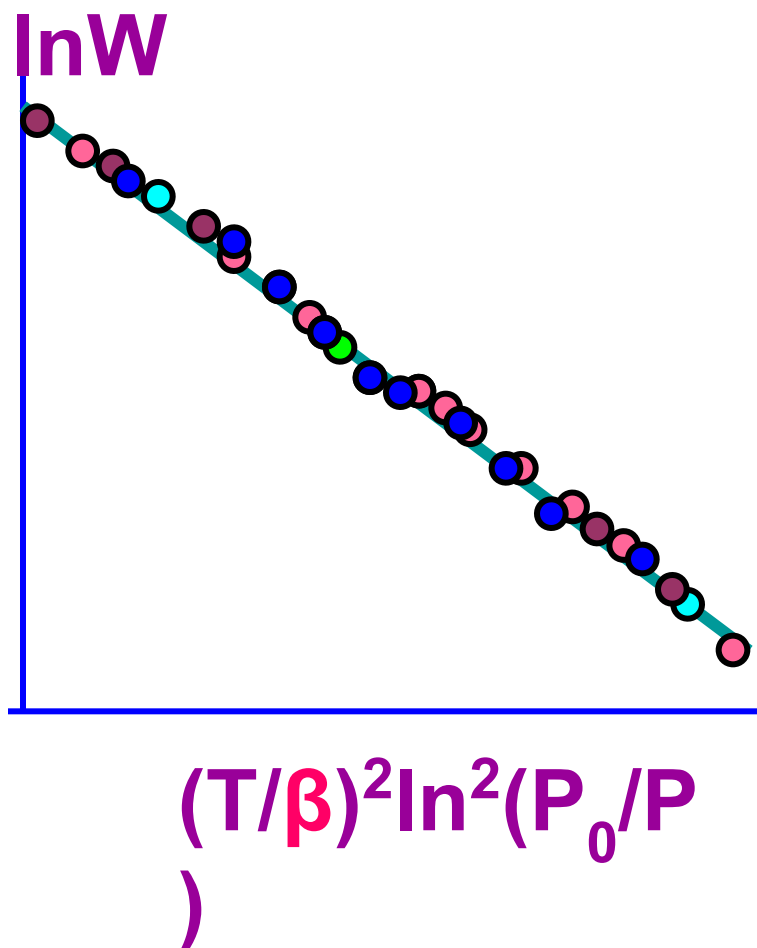
Уравнение **ДР** соответствует статистически нормальному (гауссовскому) распределению микропор с разным адс. потенциалом μ_a .

Коэффициент аффинности в ТОЗМ

β - коэффициент аффинности, численно равный отношению паракхоров исследуемого и стандартного (N_2 или C_6H_6) адсорбатов.

- **Парахор** – не зависящий от T параметр, равный $\sigma_{ж}^{1/4}/(\rho_{ж} - \rho_{пара})$, где $\sigma_{ж}$ - поверхностное натяжение жидкости (иногда β – отношение мольных объемов и др. эмпирические корреляции).

Адсорбция ряда газов при разных Т на активном угле в координатах уравнения ДР с учетом коэффициентов аффинности β

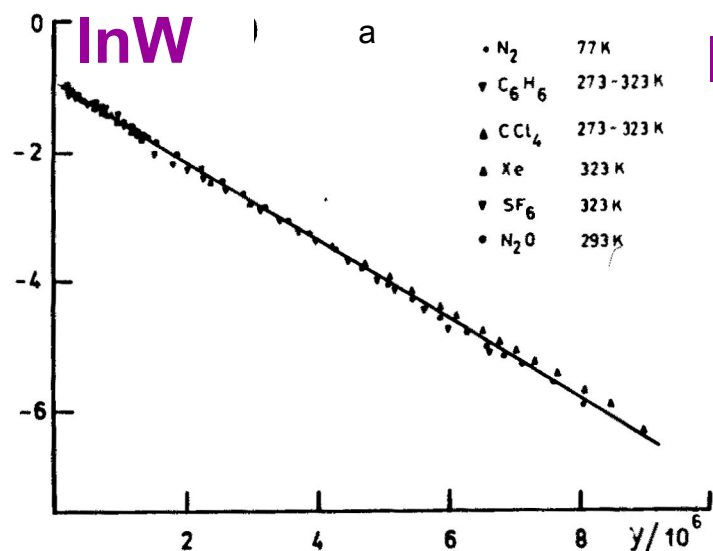


N_2	77K
C_6H_6	273-323K
CCl_4	273-323K
Xe	323K
SF_6	323K
N_2O	293K

ИА в координатах ДР

Расчеты – по ДР

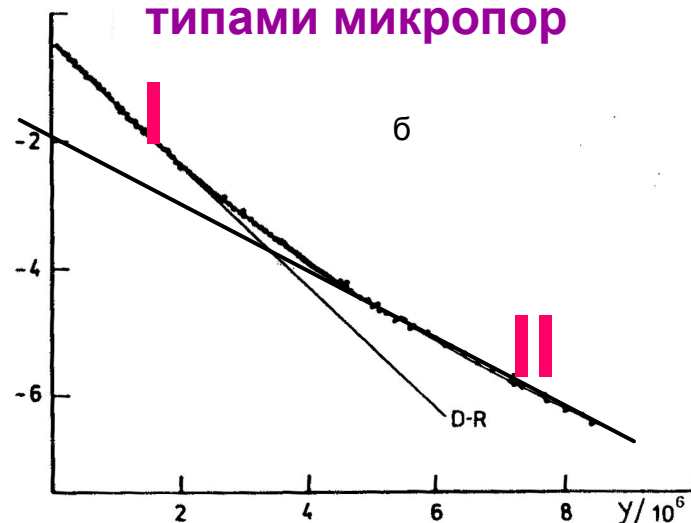
$$\ln W = \ln(a/\rho_{\text{ж}}) \text{ от } [\ln (P/P_0)]^2$$



$\ln W$

$$Y = [\ln(P_0/P)]^2$$

Бимодальный
адсорбент с двумя
типами микропор



$$W/W_0 = \exp [(-\mu_a/\beta E_0)^2], \text{ где } \mu_a = RT \ln(P_0/P)$$

Уравнение Дубинина-Астахова (ДА)

Дальнейшее распространение ТОЗМ на другие микропористые материалы привело к более общему уравнению ДА (Дубинин-Астахов) :

$$\theta_{\mu} = W/W_0 = \exp [(-\mu_a/\beta E_0)^n].$$

- **n (=1-5)** – параметр, характеризующий свойства адсорбента (рост **n** – сужение распределения размеров пор).
- Для супермикропористых углей **n** =1;
- Для цеолитов **n** =4-5.
- Такой вид уравнения соответствует статистике Вейбула (Weibull), где допускаются ассимметричные распределения, а нормальное распределение - частный случай.