

## **Определение текстурных характеристик пористых материалов методом низкотемпературной адсорбции азота**

*Маслаков К.И., Голубина Е.В.*

Метод низкотемпературной адсорбции–десорбции азота позволяет определять текстурные характеристики твердых пористых материалов, в том числе гетерогенных катализаторов. Знание этих характеристик необходимо для описания свойств материалов, а также оценки макрокинетических параметров химических реакций. Целью работы является получение изотерм адсорбции и десорбции азота и определение удельной поверхности материала по методу БЭТ и распределения пор по размерам по методу ВЈН.

### **I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ**

Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота широко используется для определения текстурных характеристик твердых тел (удельной поверхности, распределения пор по размерам и др.). Для определения этих параметров проводят регистрацию равновесной изотермы адсорбции–десорбции азота на поверхности исследуемого материала при температуре жидкого азота (77К). По полученной изотерме с использованием различных теоретических моделей определяют текстурные характеристики исследуемой поверхности.

Поверхность пористого материала складывается из внешней поверхности гранулы и внутренней поверхности, образованной порами. Отношение общей поверхности материала к его массе называется *удельной поверхностью*. Величина удельной поверхности является важной характеристикой, которая позволяет сравнивать образцы и, например, проводить расчеты каталитической активности.

Основной величиной, которая позволяет проводить расчеты удельной поверхности, является емкость монослоя (или максимальная адсорбция), которая равна числу молекул адсорбата в полностью заполненном монослое на поверхности адсорбата. На практике при проведении адсорбции азота или других физически адсорбирующихся газов (Ar, Kr) мономолекулярная адсорбция, описываемая теорией Ленгмюра, не реализуется и заполнение

поверхности не ограничивается монослоем. В этом случае для расчета емкости монослоя, а в дальнейшем и удельной поверхности, применяют метод Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Этот метод представляет собой расширение теории мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра на случай полимолекулярной адсорбции.

В основе метода БЭТ лежат следующие положения:

- Все адсорбционные центры на поверхности твердого тела энергетически идентичны;
- На одном адсорбционном центре может адсорбироваться только одна молекула адсорбата;
- Молекулы газа могут адсорбироваться на поверхности твердого тела в виде слоев, количество которых не ограничено и заполнение слоев не обязательно происходит равномерно;
- Отсутствует взаимодействие между любыми соседними адсорбированными молекулами;
- для первого адсорбционного слоя справедлива теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра;
- Второй и последующие слои образуются за счет конденсации газа;
- Адсорбция газа протекает равновесно.

Использование метода БЭТ позволяет вычислить величину емкости монослоя в случае полимолекулярной адсорбции. При экспериментальном определении удельной поверхности удобно перейти от числа адсорбированных молекул на поверхности к их массе.

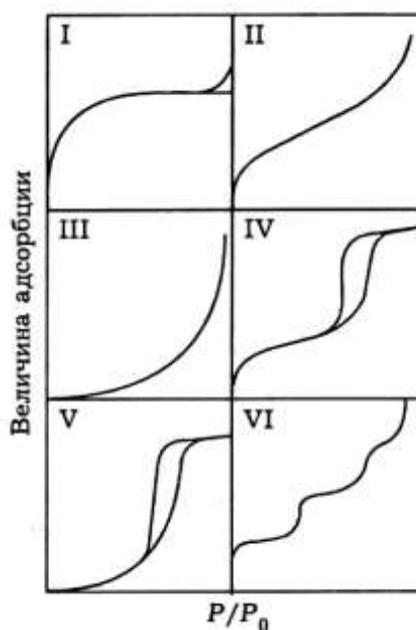
Тогда основное уравнение теории БЭТ, связывающее массу адсорбата  $w$  в расчете на 1 г адсорбента и относительное давление адсорбата  $P/P_0$  запишется следующим образом:

$$\frac{1}{W(P_0/P - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (1.1)$$

где  $P$  и  $P_0$  – равновесное давление и давление насыщенных паров адсорбата при температуре адсорбции,  $W_m$  – масса монослоя адсорбата на поверхности 1 г адсорбента,  $C$  – константа БЭТ, которая характеризует энергию

адсорбции первого адсорбируемого слоя, т.е. взаимодействие адсорбата и адсорбента.

Вид получаемой экспериментальной изотермы адсорбции зависит от пористости образца и характера взаимодействия адсорбат-адсорбент. На рис.1.1 представлены основные типы изотерм адсорбции–десорбции по классификации ИЮПАК, которая составлена на основе классической классификации изотерм адсорбции–десорбции Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (классификация БДДТ).



*Рис. 1.1. Типы изотерм адсорбции–десорбции по классификации ИЮПАК.*

Тип I характеризует адсорбцию на микропористых материалах. Изотермы II и III типов характерны для макропористых материалов с сильным и слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент, соответственно. Типы IV и V, имеющие петлю гистерезиса, отражают протекание процесса капиллярной конденсации в мезопорах. Выгнутый и вогнутый характер начального участка указывает, соответственно, на сильное и слабое взаимодействие адсорбат-адсорбент. Изотерма ступенчатого вида (тип VI) отражает послойное заполнение поверхности молекулами адсорбата. Этот тип изотермы на практике встречается крайне редко и наблюдается при адсорбции азота на некоторых типах активированного угля.

Для расчета удельной поверхности используют линейную форму уравнения БЭТ. Уравнение (1.1) может быть представлено в виде линейной зависимости величины  $1/[W(P_0/P-1)]$  от  $P/P_0$ . С практической точки зрения, в случае использования азота в качестве адсорбата линейный участок данной

зависимости наблюдается в области относительных давлений  $P/P_0$  от 0.05 до 0.35. Для микропористых материалов этот участок сдвигается к более низким давлениям. Для определения удельной поверхности по многоточечному методу БЭТ необходимо, по крайней мере, для трех различных относительных давлений  $P/P_0$  измерить равновесные значения массы адсорбированного газа (азота) на 1 г адсорбента и рассчитать значения величины  $1/[W(P_0/P-1)]$ . Таким образом, получится набор пар точек в координатах  $P/P_0$  и  $1/[W(P_0/P-1)]$ . Аппроксимируя полученные точки прямой линией, можно получить наклон прямой  $s$  и точку ее пересечения с осью ординат  $i$ . Исходя из уравнения (1) они могут быть выражены как:

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (1.2)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (1.3)$$

Комбинируя два этих уравнения можно определить вес монослоя адсорбата на 1 г адсорбента:

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (1.4)$$

по которому можно рассчитать удельную поверхность образца по формуле:

$$S = \frac{W_m N_A A_{CS}}{M} = \frac{N_A A_{CS}}{(s+i)M} \quad (1.5)$$

где  $N_A$  – число Авогадро ( $6.022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>);  $M$  – молекулярная масса адсорбата (28.013 г/моль для N<sub>2</sub>);  $A_{CS}$  – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата ( $16.2 \text{ \AA}^2 = 16.2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$  для молекулы N<sub>2</sub>). Значение удельной поверхности, как правило, рассчитывают в м<sup>2</sup>/г. Точность определения удельной поверхности составляет обычно 5–10%, что обусловлено как приближениями самого метода БЭТ, так и экспериментальными погрешностями при измерении.

Наряду с удельной поверхностью важной текстурной характеристикой материала является распределение пор по размерам. В соответствии с классификацией ИЮПАК мезопорами называют поры диаметром от 2 до 50 нм. Поры меньшего размера называют микропорами, а поры большего размера – макропорами. Поры в материале и их размер существенно влияют на наблюдаемую форму изотерм адсорбции–десорбции. При наличии мезопор в

материале наблюдаемые изотермы адсорбции–десорбции азота, как правило, соответствуют IV и V типам и демонстрируют ярко выраженный гистерезис, связанный с капиллярной конденсацией газа в мезопорах.

Явление капиллярной конденсации связано с тем, что пары адсорбируемого газа конденсируются в порах образца при давлениях ниже давления насыщенного пара. Появление петли гистерезиса на изотерме адсорбции–десорбции связано с тем, что заполнение пор и последующая десорбция протекает по разному механизму. При заполнении пор сначала происходит адсорбция на стенках пор. В какой-то момент толщина адсорбированного слоя достигает критического значения и происходит полное заполнение поры жидкостью. Сконденсировавшаяся в капиллярах жидкость образует в устье поры вогнутый мениск, с поверхности которого и происходит испарение жидкости при снижении давления газа. Поскольку форма мениска вогнутая, то пар оказывается насыщенным при более низком давлении, чем над плоской поверхностью. Следовательно, десорбционная изотерма оказывается сдвинутой в область меньших относительных давлений. Более того, так как радиус мениска связан с радиусом поры, то диаметр пор влияет на вид изотермы десорбции.

Использование теории капиллярной конденсации позволяет проводить расчет распределения мезопор по размерам на основе экспериментальных изотерм адсорбции–десорбции. Расчет размера мезопор проводится в предположении их цилиндрической геометрии с использованием уравнения Кельвина:

$$r_k = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot V_m}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (1.6)$$

где (для случая адсорбции азота):  $\gamma$  – поверхностное натяжение жидкого азота при температуре кипения ( $8.85 \text{ эрг/см}^2$  при  $77 \text{ K}$ );  $V_m$  – молярный объем жидкого азота ( $34.7 \text{ см}^3/\text{моль}$ );  $T$  – температура кипения азота ( $77 \text{ K}$ );  $R$  – газовая постоянная ( $8.314 \cdot 10 \text{ эрг}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ );  $r_k$  – радиус Кельвина для поры;

Радиус Кельвина для поры ( $r_k$ ) – это радиус в котором происходит конденсация при относительном давлении  $P/P_0$ . Поскольку перед конденсацией на стенках поры адсорбируется некоторый слой адсорбата, то значение  $r_k$  не соответствует истинному радиусу поры. Соответствующим

образом и при десорбции после того, как происходит испарение жидкости из поры, на стенках остается некоторый слой адсорбата. Поэтому истинный радиус поры  $r_p$  равен:

$$r_p = r_K + t \quad (1.7),$$

где  $t$  – толщина адсорбированного слоя. Один из методов оценки  $t$  был предложен де-Буром в виде:

$$t(\text{Å}) = \left[ \frac{13.99}{\lg(P_0/P) + 0.0034} \right]^{1/2} \quad (1.8),$$

На основе модели Кельвина с учетом толщины адсорбированного слоя, определяемой по уравнению де-Бура, можно провести расчет распределения пор по размерам. Наиболее часто для этого используется метод Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖХ). Метод позволяет получить распределение по размерам для мезопор и самых мелких макропор. В данном методе рассматривается изотерма десорбции азота и предполагается, что на каждом шаге уменьшения относительного давления происходит испарение азота из пор, радиус Кельвина которых соответствует текущему относительному давлению. Кроме того, учитывается, что с уменьшением относительного давления уменьшается и толщина адсорбированного слоя на участках, которые доступны для десорбции азота, т.е. вся поверхность адсорбента за исключением участков «блокированных» конденсатом. Также принимается во внимание, что при испарении азота из пор происходит увеличение площади поверхности доступной для десорбции азота при каждом шаге уменьшения относительного давления. Исходя из этих процессов, выводятся рекурсивные уравнения, с помощью которых, по экспериментальным точкам изотермы десорбции азота проводят расчет распределения пор по размерам. Такой расчет выполняется с помощью специализированной программы на компьютере, т.к. является достаточно трудоемким.

## **II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ**

1. Дайте определения следующим понятиям: адсорбат, адсорбент, удельная поверхность материала, мезопоры.
2. Сформулируйте основные положения теории БЭТ.
3. В каком диапазоне давлений проводят измерения изотермы адсорбции азота для определения удельной поверхности по методу БЭТ?

4. Как наличие мезопор сказывается на виде изотерм адсорбции–десорбции?

5. Что такое радиус Кельвина и как он соотносится с радиусом поры.

### III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 1. Аппаратура

Определение текстурных параметров поверхности в данной работе проводится на автоматизированном анализаторе поверхности Autosorb–1 (рис. 1.2), который в автоматическом режиме по заданной программе осуществляет регистрацию изотерм адсорбции–десорбции. Управление анализатором осуществляется компьютером с помощью программы AS1 Win. К основным частям анализатора относятся: измерительная станция с ячейкой для измерения (1), дьюар с жидким азотом (2) и две станции для дегазации образцов (3). При регистрации изотермы адсорбции–десорбции дьюар автоматически поднимается вверх, в результате чего измерительная ячейка оказывается в жидком азоте. Внутри корпуса анализатора Autosorb–1 расположены насосы, клапаны, измерители давления и управляющие блоки, которые позволяют проводить откачку и контролируемый напуск газов в измерительную ячейку. Для проведения измерения также используются весы, необходимые для определения массы образца.



*Рис. 1.2. Анализатор поверхности Autosorb–1.*

## 2. Проведение эксперимента

Перед проведением измерения изотермы адсорбции–десорбции азота необходимо провести дегазацию образца пористого материала. Для этого измерительную ячейку (кварцевую колбу) взвешивают, после чего засыпают в нее необходимое количество образца в виде порошка или гранул. Массу образца выбирают таким образом, чтобы площадь поверхности, рассчитанная исходя из ожидаемой удельной поверхности, составляла около  $10 \text{ м}^2$ . После взвешивания ячейки с образцом ее помещают в одну из станций дегазации (3) и закрепляют с помощью специальной гайки с прокладкой. На ячейку надевают нагреватель и фиксируют его специальным металлическим зажимом. На блоке управления нагревом, расположенном под соответствующей станцией дегазации выставляют требуемую температуру дегазации (обычно  $300^\circ\text{C}$ ) и включают расположенный справа от панели выбора температуры тумблер. Далее на управляющем компьютере в программе AS1 Win в меню «Operation» выбирают пункт «Outgasser Control» для вызова окна управления дегазацией (рис. 1.3).



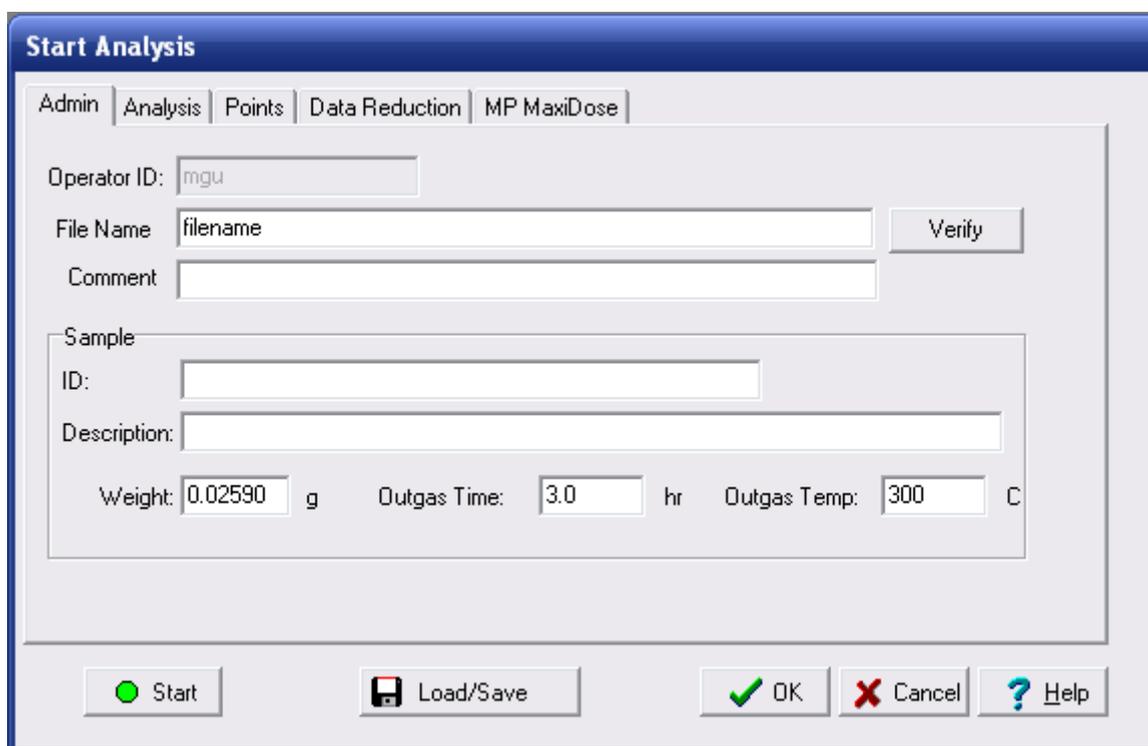
Рис. 1.3. Окно управление дегазацией образца.

В появившемся окне выбирают станцию, на которой проводится дегазация, и нажимают кнопку «Load». В результате происходит запуск процедуры дегазации образца.

После истечения времени дегазации выключают тумблер нагрева и снимают нагреватель с ячейки. При этом следует соблюдать осторожность, т.к. нагреватель может быть горячим. Далее необходимо выждать 10–15 минут до

полного охлаждения ячейки и произвести напуск газа в ячейку, снова вызвав окно управления дегазацией «Outgasser Control». В нем помечается требуемая станция дегазации и в области «Backfill Gas» кнопкой селектором выбирается «Adsorbate» и нажимается кнопка «Unload». В результате происходит заполнение ячейки азотом до атмосферного давления. После чего ячейка с образцом извлекается из станции дегазации и взвешивается. Разность массы ячейки с образцом и массы пустой ячейки представляет собой массу образца.

Для проведения измерения изотермы адсорбции–десорбции ячейку с образцом помещают в измерительную станцию (1) и закрепляют гайкой с прокладкой аналогичным образом, как и при проведении дегазации. После этого заполняют дьюар (2) жидким азотом. При этом следует соблюдать осторожность и обязательно использовать защитные очки. Запуск измерения осуществляется командой «Start Analysis» из меню «Operation» программы управления. В появившемся окне (рис. 1.4) необходимо в соответствующих полях ввести имя файла, описание образца и его массу. Далее необходимо нажать кнопку «Start» и в появившемся окне подтвердить готовность к измерению, нажав кнопку «Да». После выполнения этих действий прибор переходит к автоматической регистрации изотермы адсорбции–десорбции, что занимает обычно 10–20 часов.



*Рис. 1.4* Окно запуска измерения.

#### IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

При выполнении задачи необходимо записать исходную массу ячейки без образца и с образцом, а также массу ячейки с образцом после дегазации. В результате проведения измерения программа управления анализатором выдает график изотермы адсорбции-десорбции для исследуемого образца, а также пары численных значений величин  $P/P_0$  и  $1/[W(P_0/P-1)]$  для пяти точек, по которым необходимо определить удельную поверхность по методу БЭТ. Эти значения необходимо занести в таблицу и построить график зависимости  $1/[W(P_0/P-1)]$  от  $P/P_0$ . Полученные точки аппроксимировать прямой и определить ее наклон ( $s$ ) и точку пересечения с осью ординат ( $i$ ). Расчет параметров аппроксимирующей прямой можно выполнить в специальной программе (Excel, Origin и т.п.) или по формулам:

$$s = \frac{n \left( \sum_{i=1}^n x_i y_i \right) - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right) \left( \sum_{i=1}^n y_i \right)}{n \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

$$i = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} - s \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{\left( \sum_{i=1}^n x_i \right) \left( \sum_{i=1}^n y_i \right) - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right) \left( \sum_{i=1}^n x_i y_i \right)}{n \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

где в качестве  $x$  выступают значения  $P/P_0$ , в качестве  $y$  – значения  $1/[W(P_0/P-1)]$ , а число экспериментальных точек  $n$  равно 5.

Далее по формуле (1.5) определить удельную поверхность образца.

Распределение пор по размерам по методу ВЖН рассчитывается программой управления анализатором и выдается в виде графика.

#### V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчет о проведенной работе должен содержать:

- цель и краткое описание работы, основные использованные формулы;
- график изотермы адсорбции–десорбции азота;

- таблицу со значениями  $P/P_0$  и  $1/[W(P_0/P-1)]$  и график, на котором отложены эти точки;
- рассчитанные значения наклона ( $s$ ) и точки пересечения с осью ординат ( $i$ ) прямой, аппроксимирующей зависимость  $1/[W(P_0/P-1)]$  от  $P/P_0$ ;
- рассчитанное значение удельной поверхности по методу БЭТ;
- график распределения пор по размерам, рассчитанного по методу ВЖН.

## VI. ЛИТЕРАТУРА

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
2. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 414 с.