

Адсорбционные методы определения поверхности твёрдых тел

ЛИТЕРАТУРА

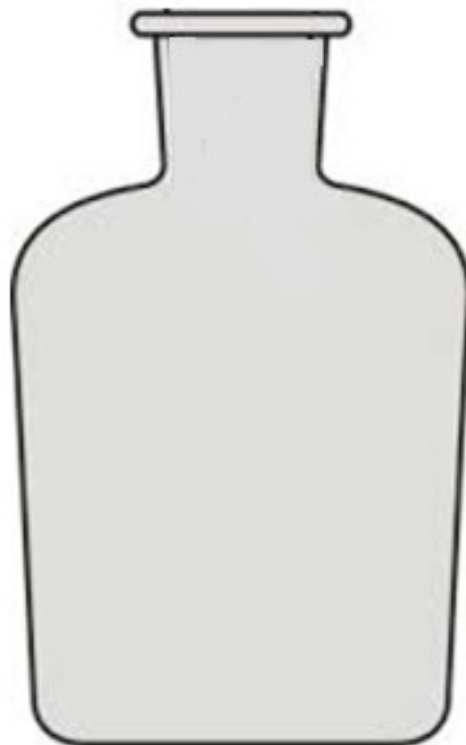
Грег С., Синг К.

Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 1984

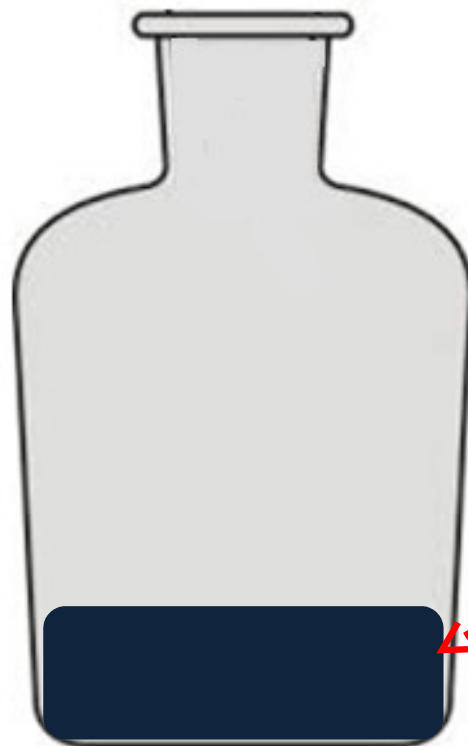
Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.

Adsorption by powders and porous solids. 1999

АДСОРБЦИЯ. ОПЕРАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

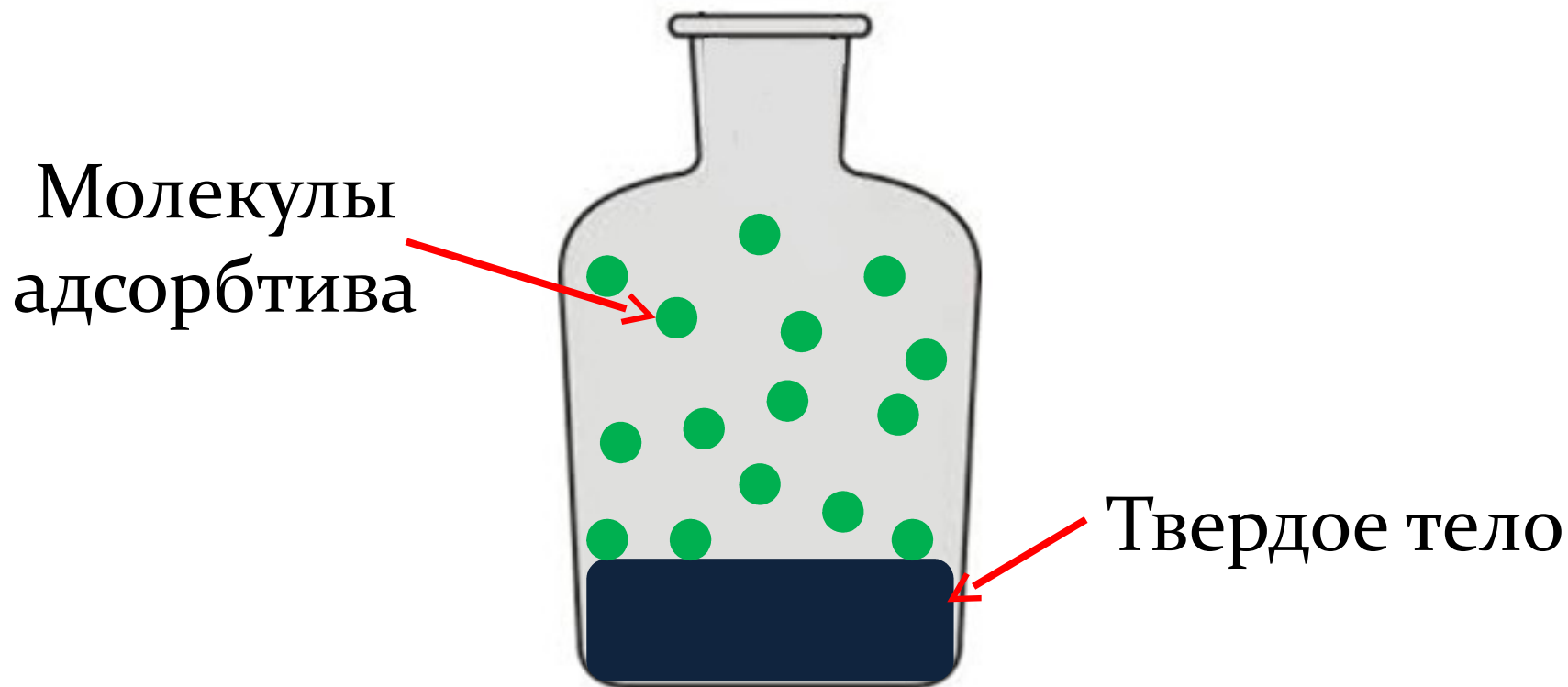


АДСОРБЦИЯ. ОПЕРАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

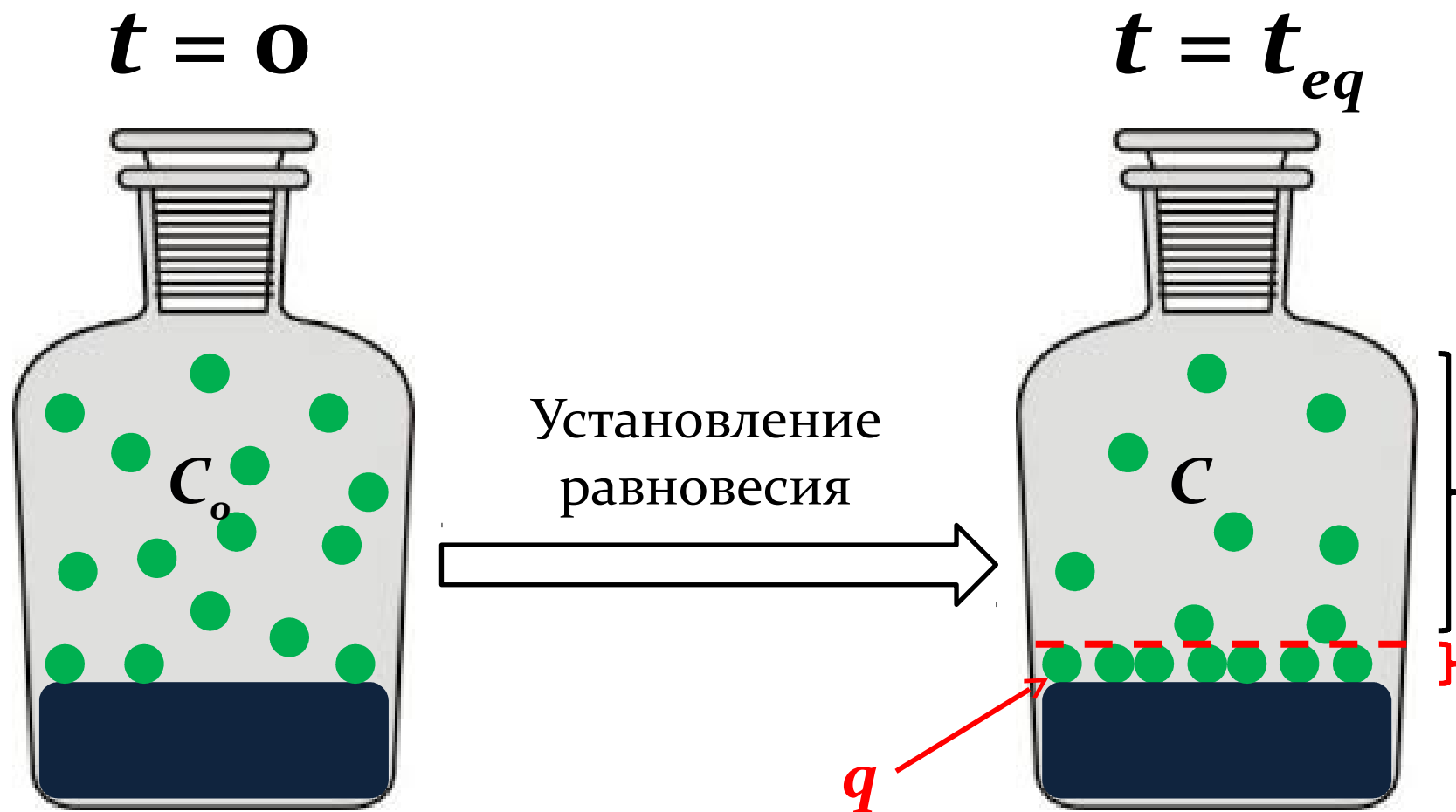


Твердое тело

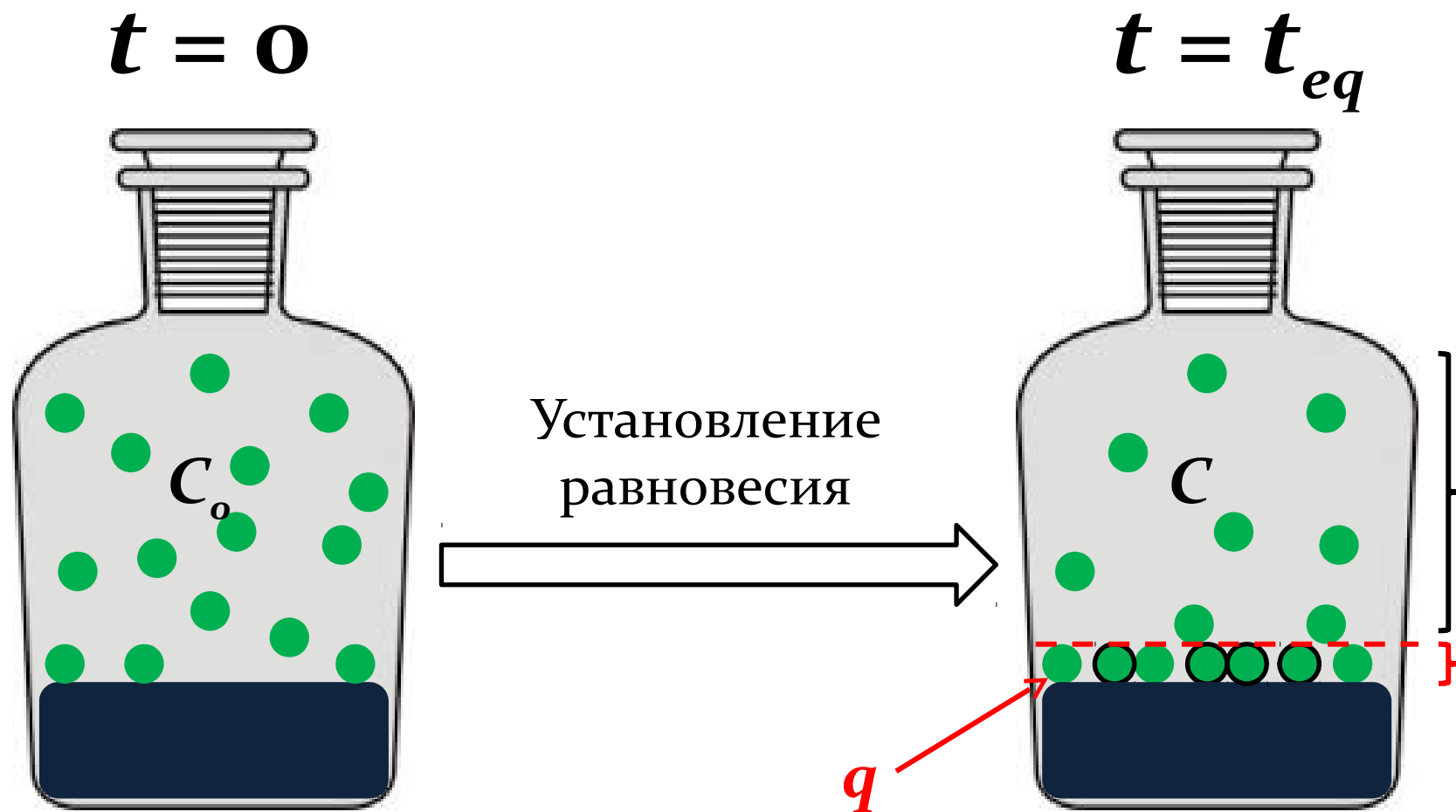
АДСОРБЦИЯ. ОПЕРАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ



АДСОРБЦИЯ. ОПЕРАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ



АДСОРБЦИЯ. ОПЕРАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

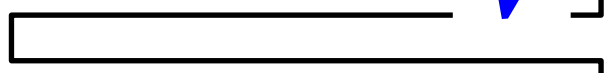
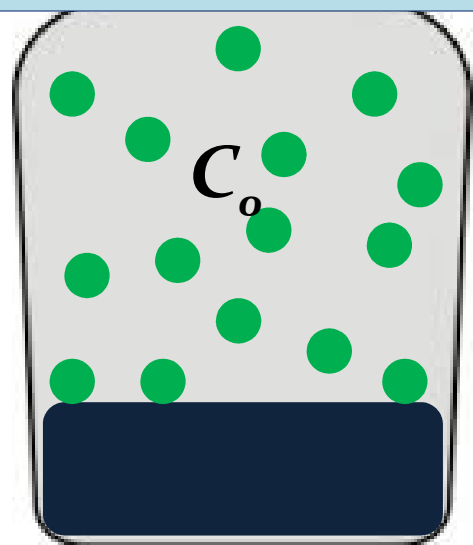


АДСОРБЦИЯ. ОПЕРАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

$$t = \frac{V(c_0 - c)}{m_s}$$

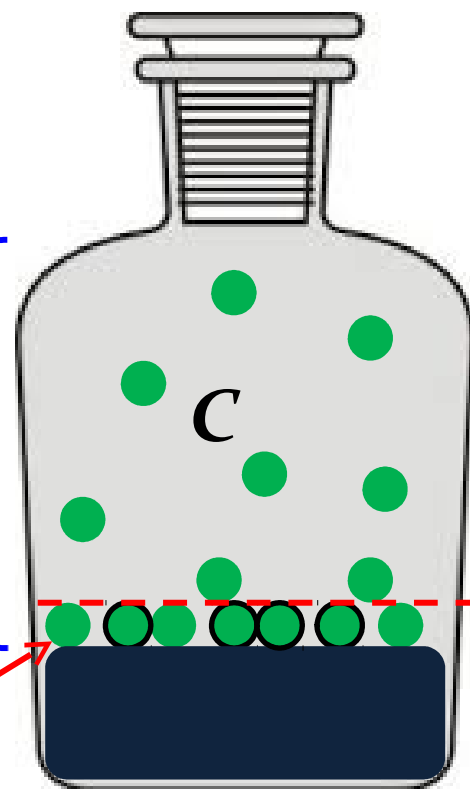
m_s

m_s – масса адсорбента



V

$t = t_{eq}$

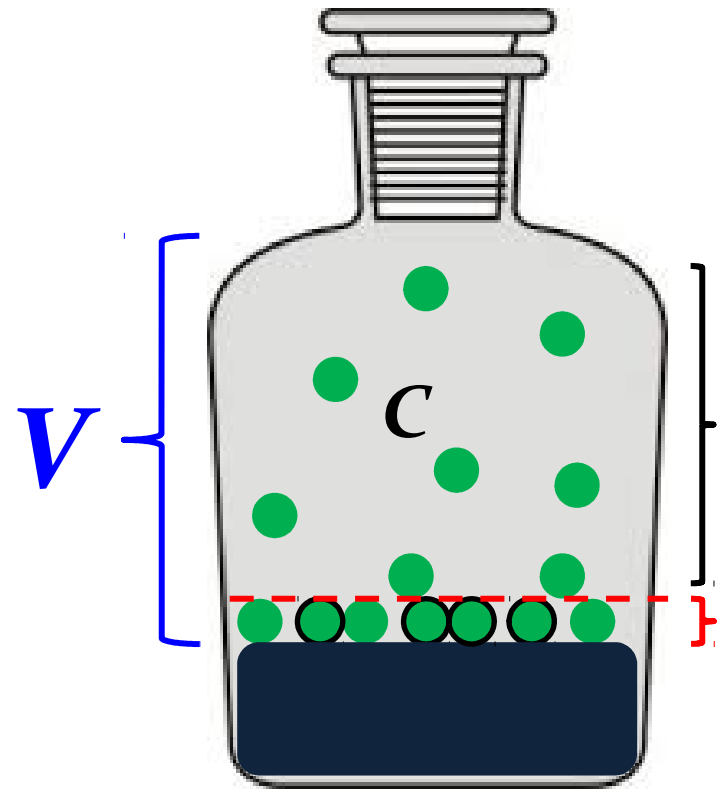


АДСОРБЦИЯ. ОПЕРАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

$$\Gamma = \frac{V(c_0 - c)}{m_s}$$

Полная адсорбция
 $q =$ ● ● ● ● ● ● ●

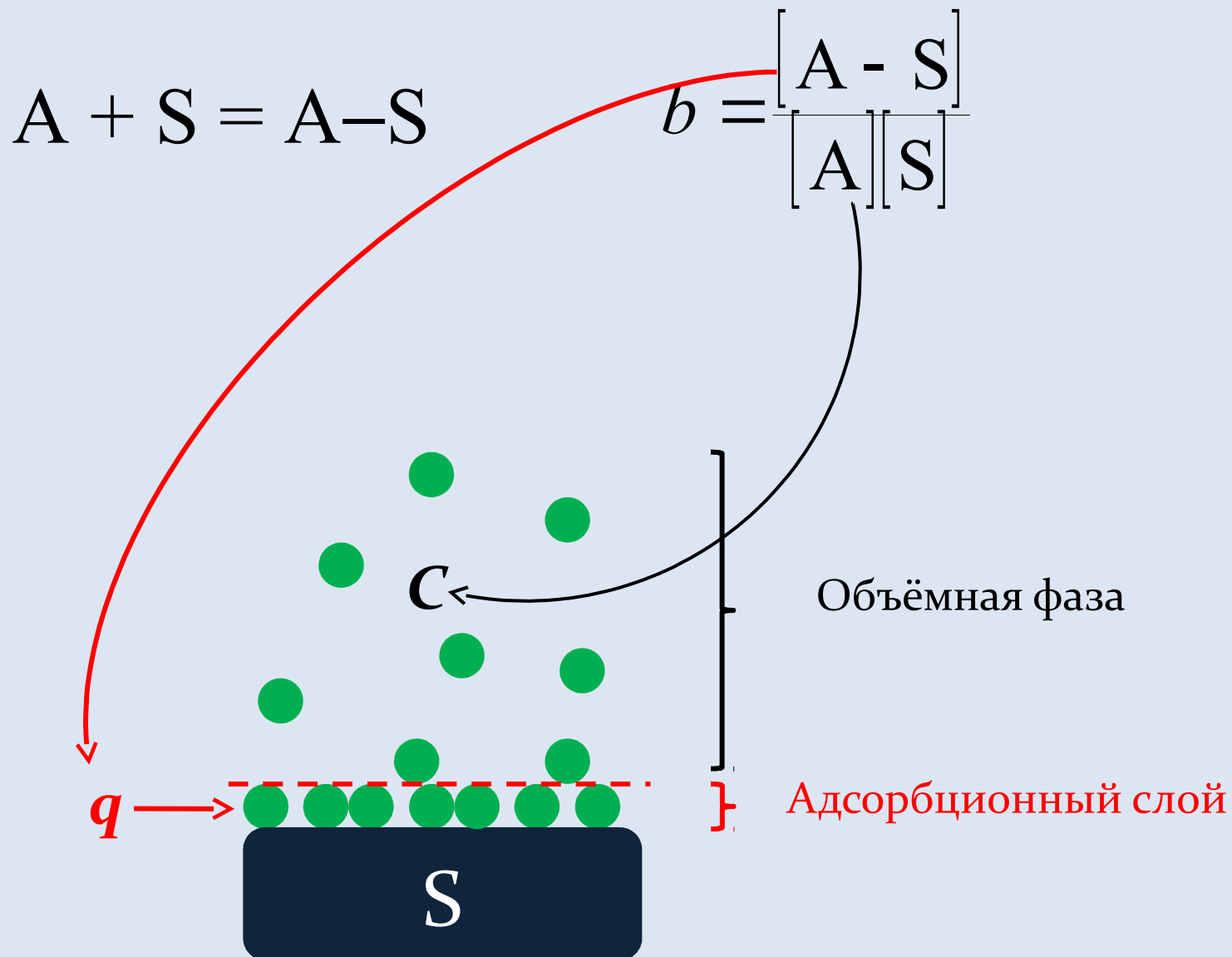
$\Gamma =$ ● ● ● ●
Избыточная адсорбция



Допущение 1

$$q = \Gamma$$

Почему Допущение 1?



Определение удельной поверхности по адсорбции:

1. Газов и паров
2. Из растворов

ИЗМЕРЕНИЕ АДСОРБЦИИ

Гравиметрический метод

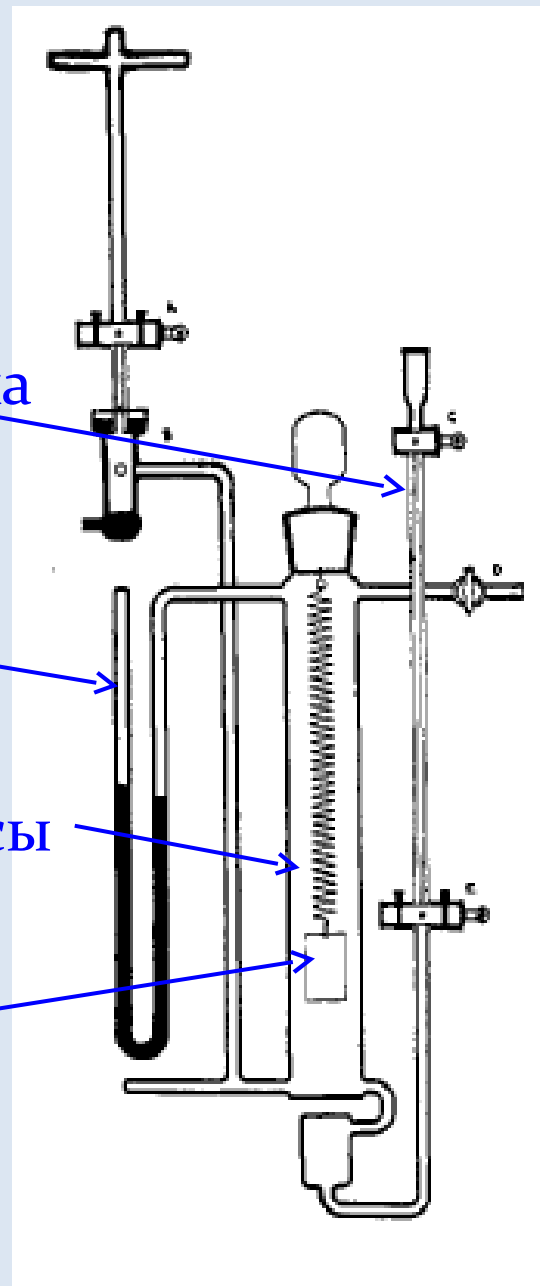
Весы МакБена-Бакра

Систему напуска
адсорбтива

Манометр

Пружинные весы

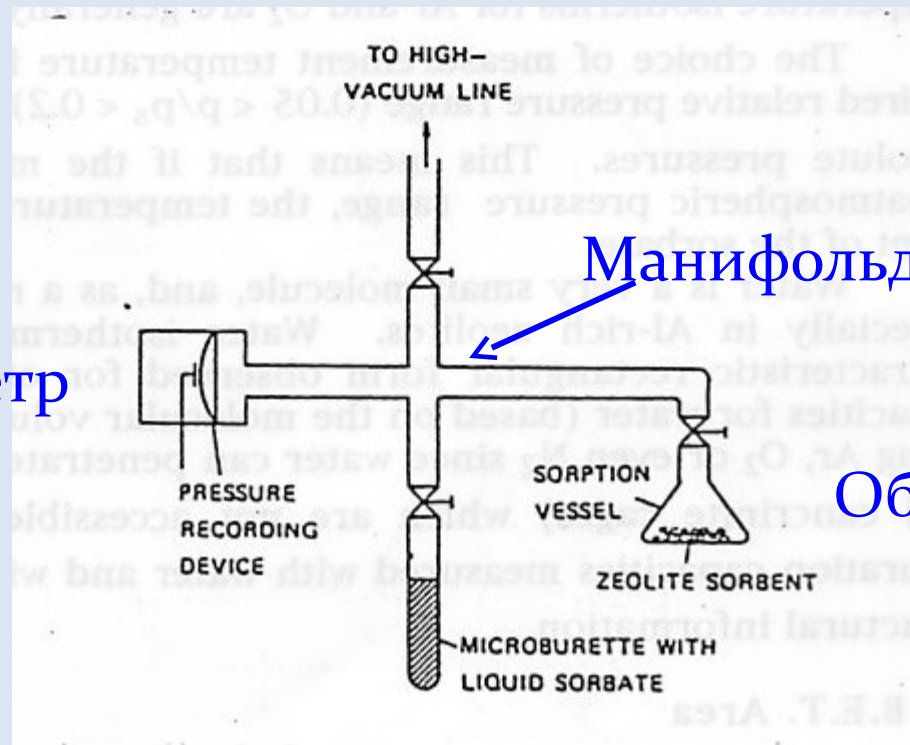
Образец



ИЗМЕРЕНИЕ АДСОРБЦИИ

Объёмный метод

Манометр



Манифольд

Образец

Микробюретка
с образцом

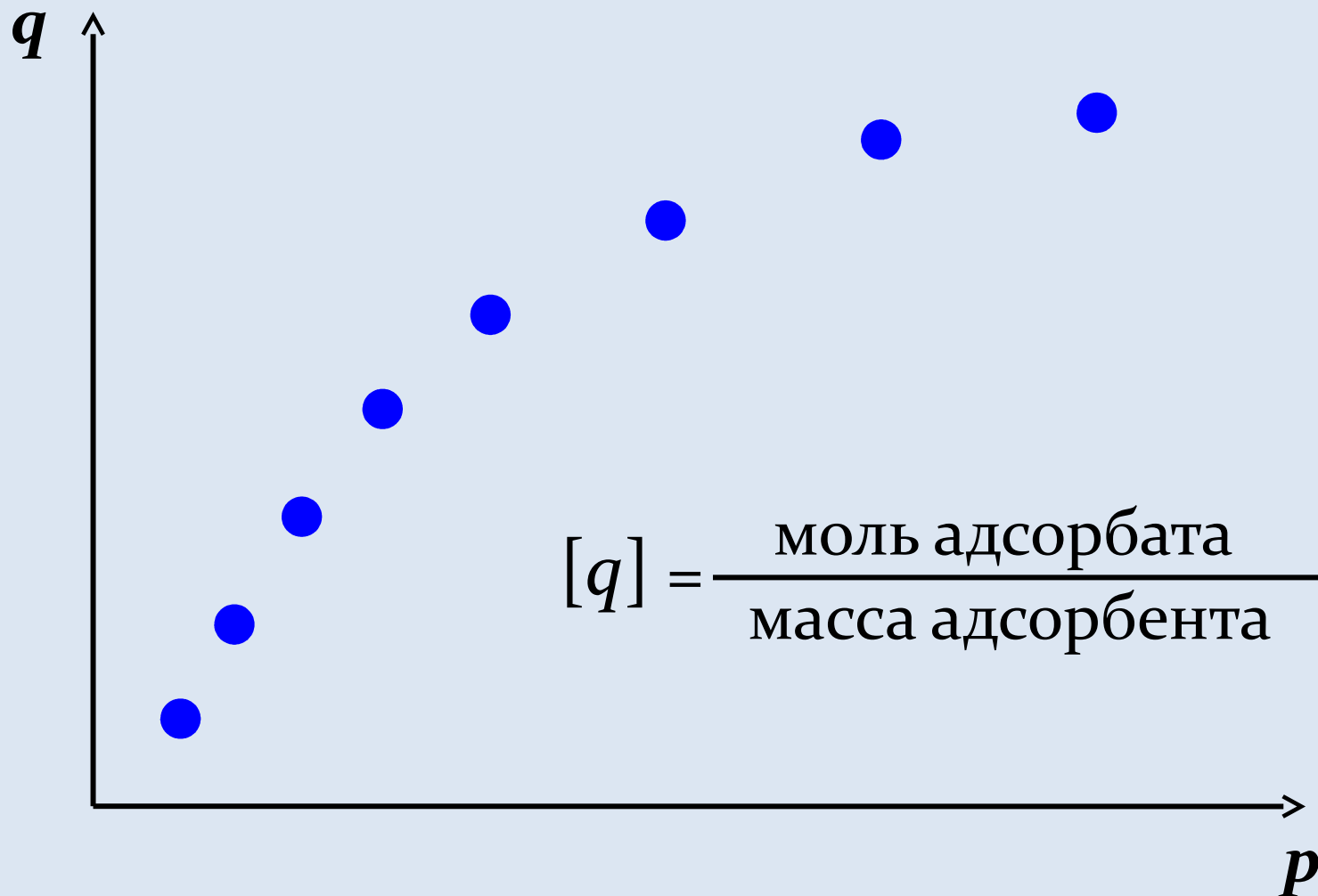
Micromeritics



Quantachrome



Изотерма адсорбции



$$[q \cdot N_A \cdot \sigma] = \frac{M^2}{\Gamma}$$

N_A = число Авогадро, моль⁻¹

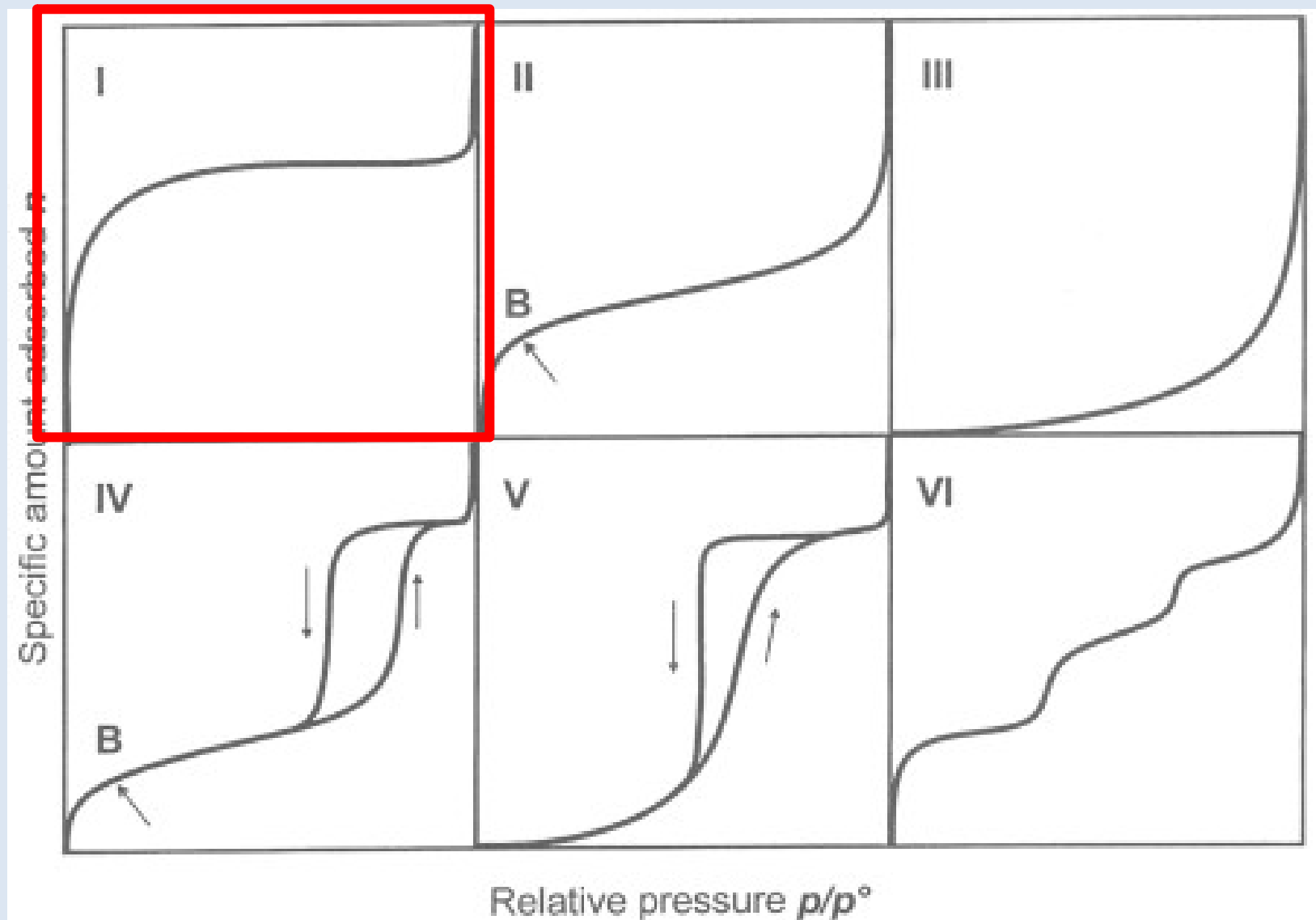
σ = площадь молекулы адсорбата, м²

В плотном монослое адсорбированных молекул:

$$q_m \cdot N_A \cdot \sigma = s_{y\partial}$$

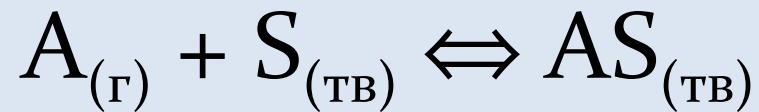
$s_{y\partial}$ = удельная поверхность

Изотермы адсорбции по классификации ИЮПАК



Изотерма Лэнгмюра

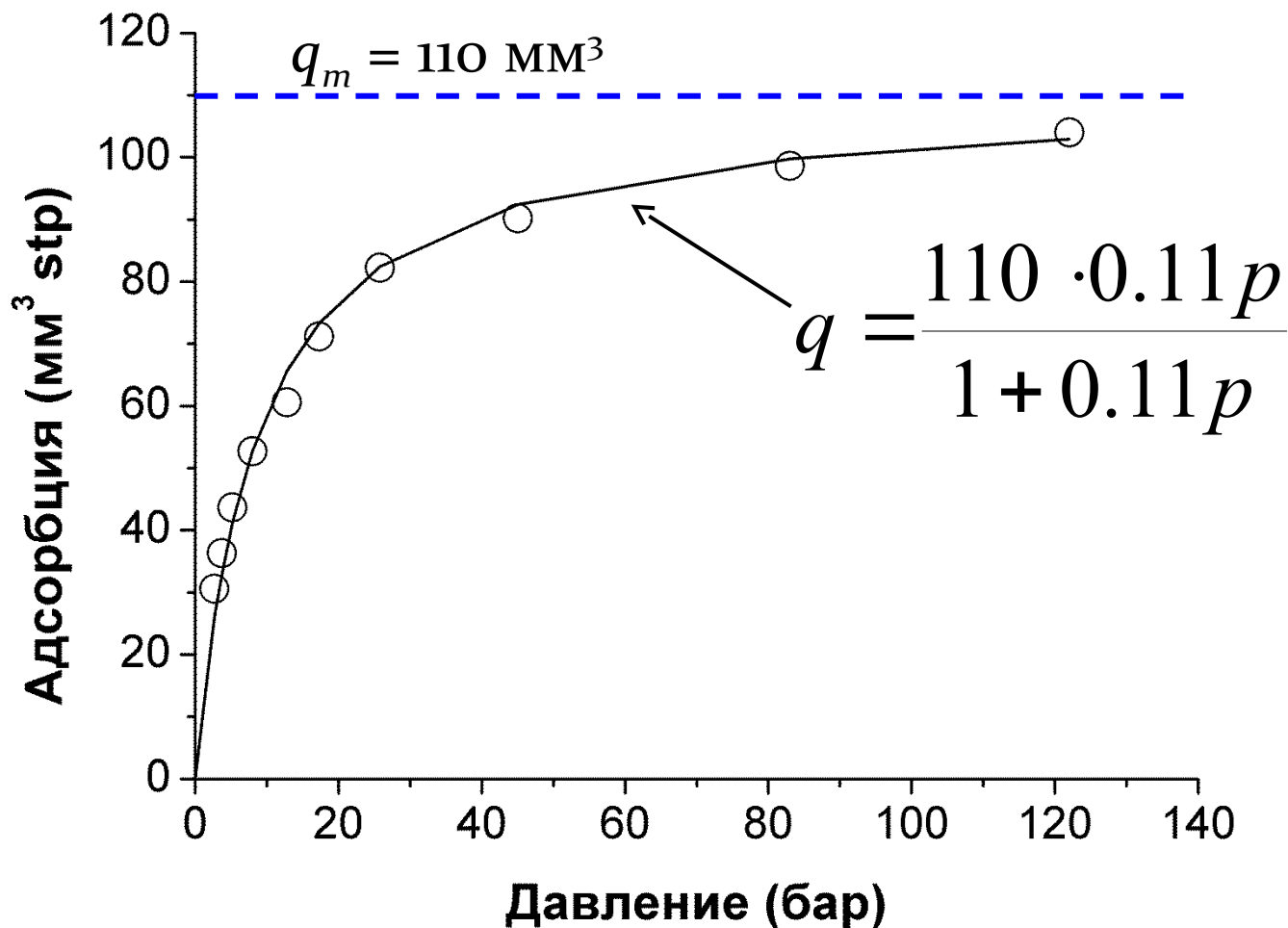
Модель монослойной локализованной адсорбции на гомогенной поверхности в отсутствие латеральных взаимодействий



$$q = \frac{q_m b p}{1 + b p}$$

q_m - предельная адсорбция

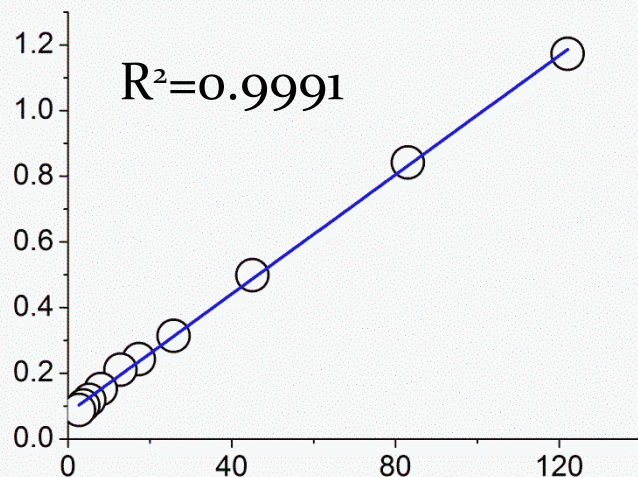
Адсорбция CH_4 на слюде при 90К
(*I. Langmuir, 1918*)



Тестирование лэнгмюровской модели

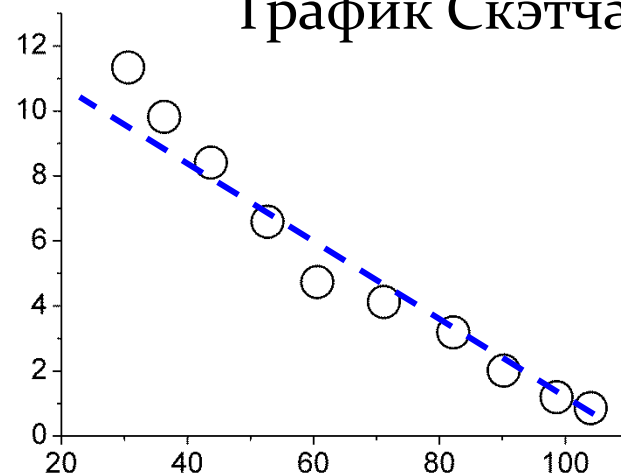
Линеаризованное уравнение	Координаты
$\frac{p}{q} = \frac{1}{q_m b} + \frac{p}{q_m}$	$(p/q) \text{ vs. } p$
$\frac{q}{p} = b q_m - b q$	$(q/p) \text{ vs. } q$
$\frac{\Theta}{p(1 - \Theta)} = b$	$\Theta / p(1 - \Theta) \text{ vs. } \Theta$
	$\Theta = \frac{q}{q_m}$

(p/q) vs. p



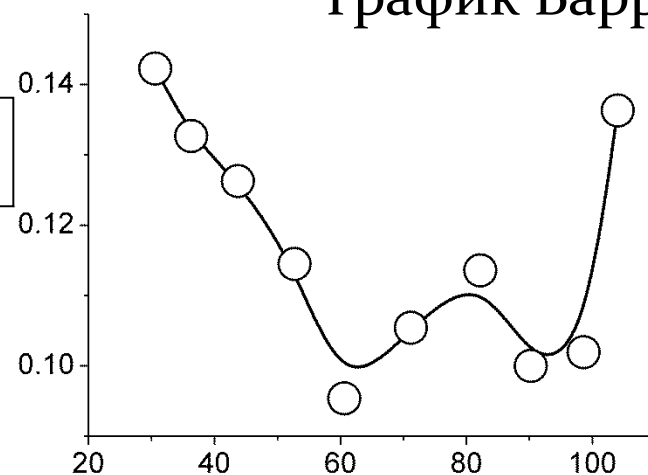
(q/p) vs. q

График Скэтчарда



$\Theta/p(1 - \Theta)$ vs. Θ

График Баррера



Допущения модели Лэнгмюра

1. Локализованная адсорбция
2. Гомогенная поверхность
3. Монослойное заполнение

1. Локализованная ли адсорбция?

Локализованной адсорбция: молекула не может свободно перемещаться по поверхности; поступательное движение $\perp$ поверхности равнозначно десорбции.

Нелокализованная адсорбция: молекула свободно перемещается по поверхности, *незанятой другими молекулами*; поступательное движение $\perp$ поверхности равнозначно десорбции.



Модель двумерного газа Фольмера
(M. Volmer, *Z. Physik. Chem.*, 1925, **115**, 253)

Модель двумерного газа Фольмера

$$p = \frac{\Theta}{K_H (1 - \Theta)} \exp \left[\frac{\Theta}{1 - \Theta} \right] \quad \Theta = \frac{q}{q_m}$$

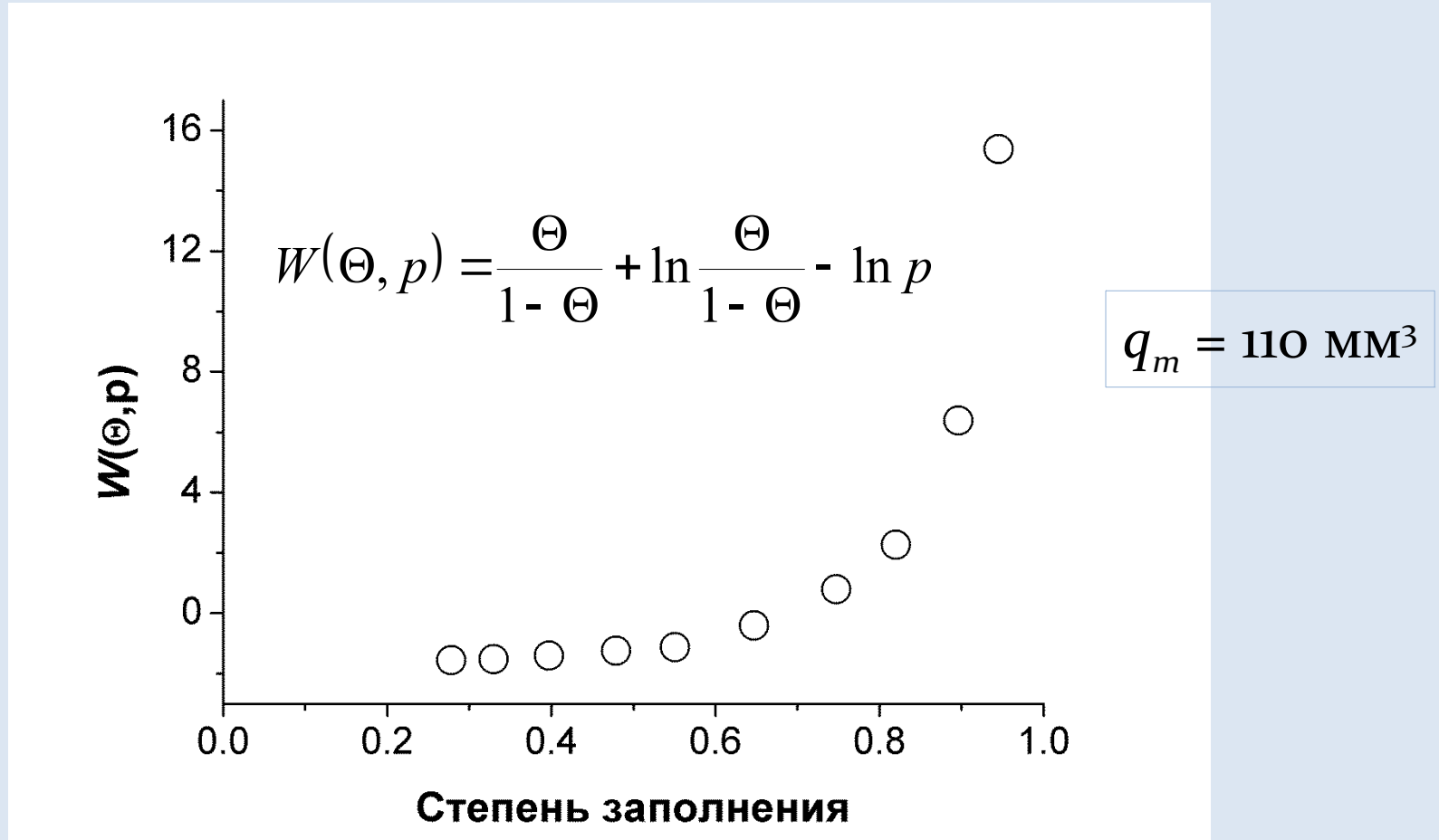
K_H = Адсорбционная постоянная Генри

Линеаризованная форма изотермы Фольмера

$$\ln K_H = \frac{\Theta}{1 - \Theta} + \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta} - \ln p = W(\Theta, p)$$

1. Локализованная ли адсорбция?

I. Langmuir (1918) Адсорбция CH_4 на слюде при 90K



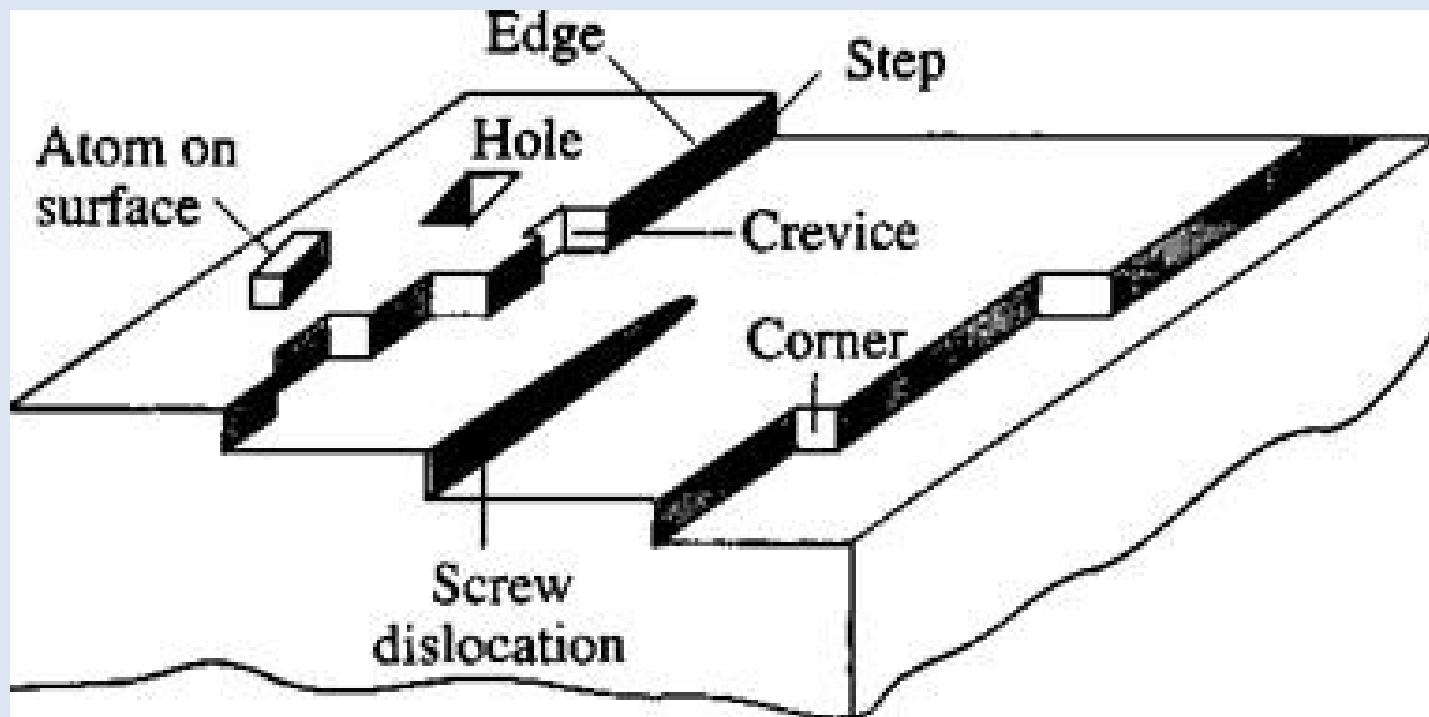
2. Гомогенная ли поверхность?

Типы поверхностных центров $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

НО

2. Гомогенная ли поверхность?

Дефекты на поверхности кристалла



(c) <http://elektroarsenal.net/>

Адсорбция на дискретно гетерогенной поверхности

Допуская, что на поверхности сосуществуют i адсорбционных центров, которые взаимодействуют с адсорбтивом независимо и адсорбция на каждом из этих центров подчиняется закону Лэнгмюра получим

$$q = \sum_i \frac{q_{m,i} b_i p}{1 + b_i p}$$

$q_{m,i}$ – предельная адсорбция на центрах типа i

b_i – адсорбционный коэффициент для центров
типа i

Непрерывно гетерогенная поверхность

$$q = \sum_i \frac{q_{m,i} b_i p}{1 + b_i p}$$

$$f(\ln b) = \frac{dq_m}{d(\ln b)}$$

Пусть $i \rightarrow \infty$

и $b_{i+1} - b_i = db = \text{const}$

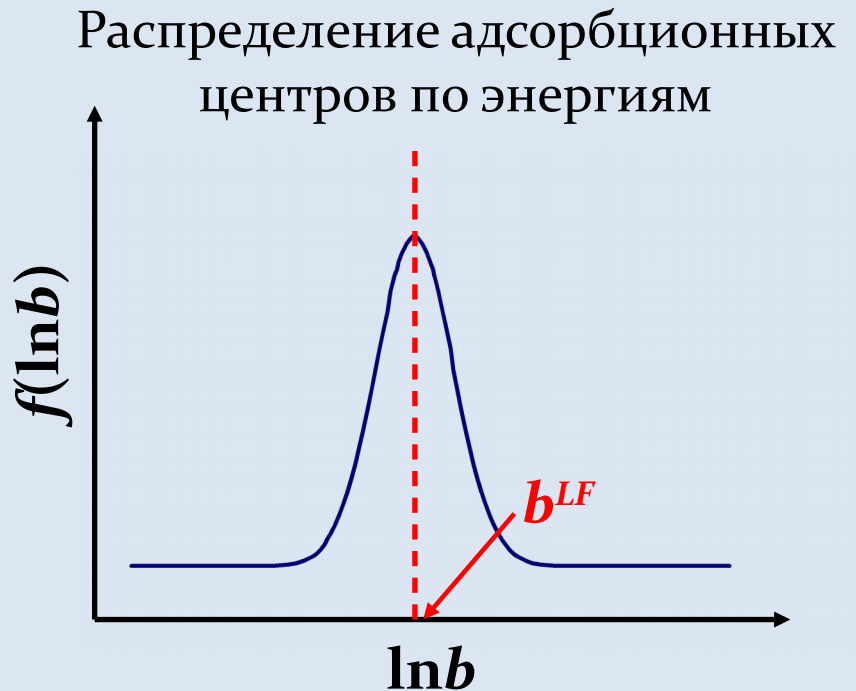
$$q(p) = \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} f(\ln b) \frac{bp}{1 + bp} d(\ln b)$$

Пример: Изотерма Ленгмюра-Фрейндлиха

$$q = \frac{q_m (b^{LF} p)^n}{1 + (b^{LF} p)^n}$$

$$q_m = \int f(\ln b) d(\ln b)$$

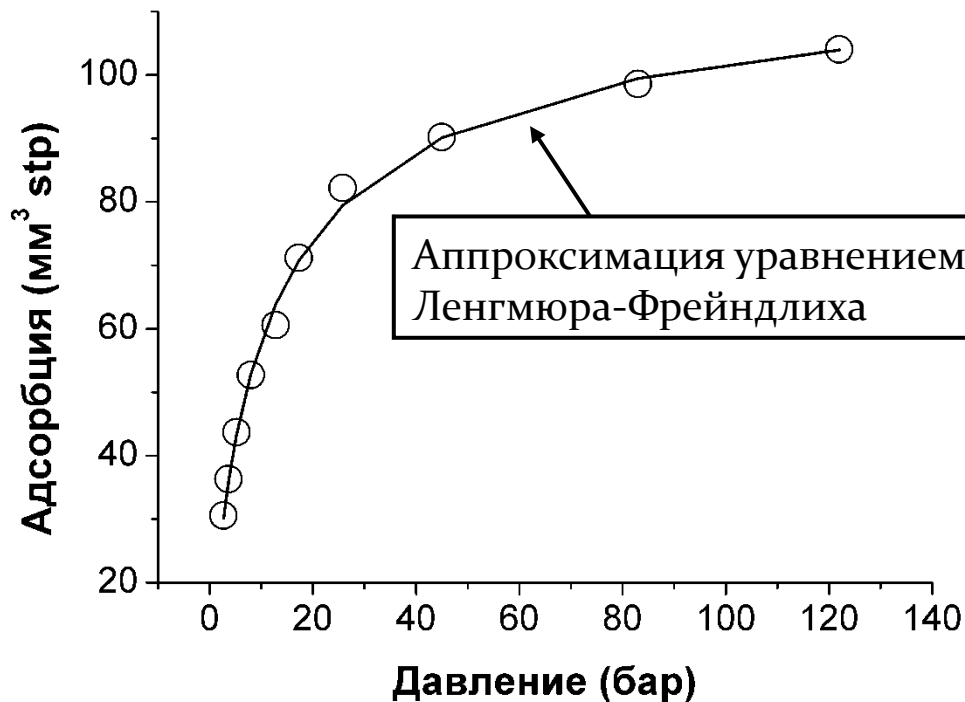
b^{LF} – абсцисса максимума ФР



Пример: Изотерма Ленгмюра-Фрейндлиха

$$q = \frac{q_m (b^{LF} p)^n}{1 + (b^{LF} p)^n}$$

I. Langmuir (1918) Адсорбция CH_4 на слюде при 90K

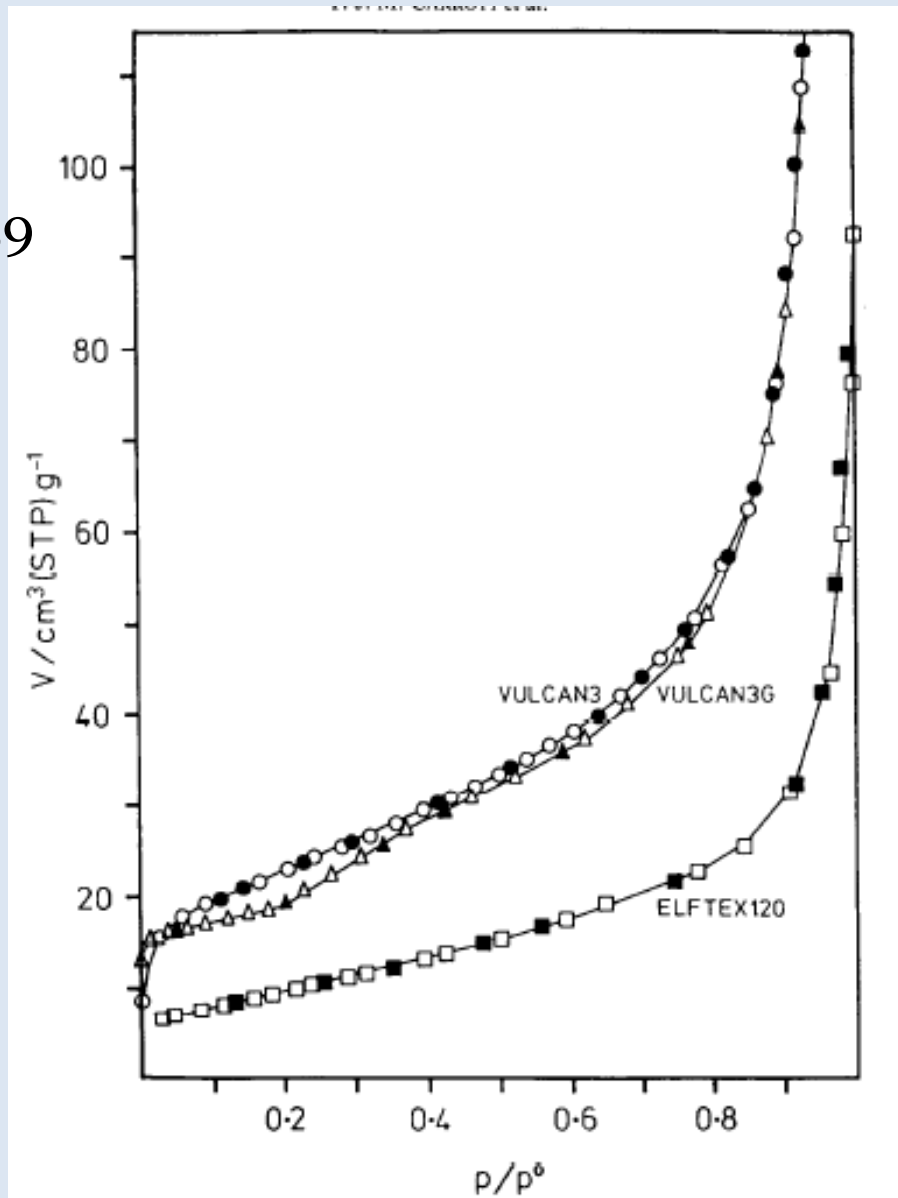


	Ленгмюр	Лэнгмюр-Фрейндлих
q_m	110	119
b	0.115	0.093

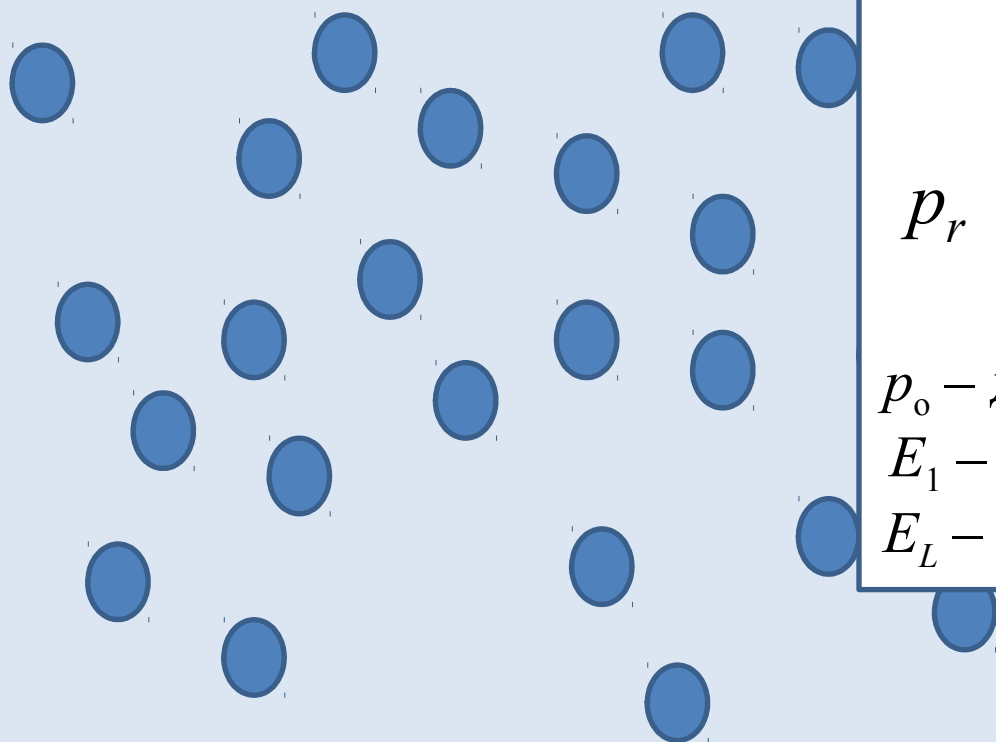
3. Монослойное ли заполнение?

Carrot et al., *Carbon*, 1987, 25, 59

Адсорбция азота на
графитированных
термических сажах при
77K



Модель полимолекулярной адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера



$$q = \frac{q_m C p_r}{[1 - p_r] \cdot [1 - p_r + C p_r]}$$

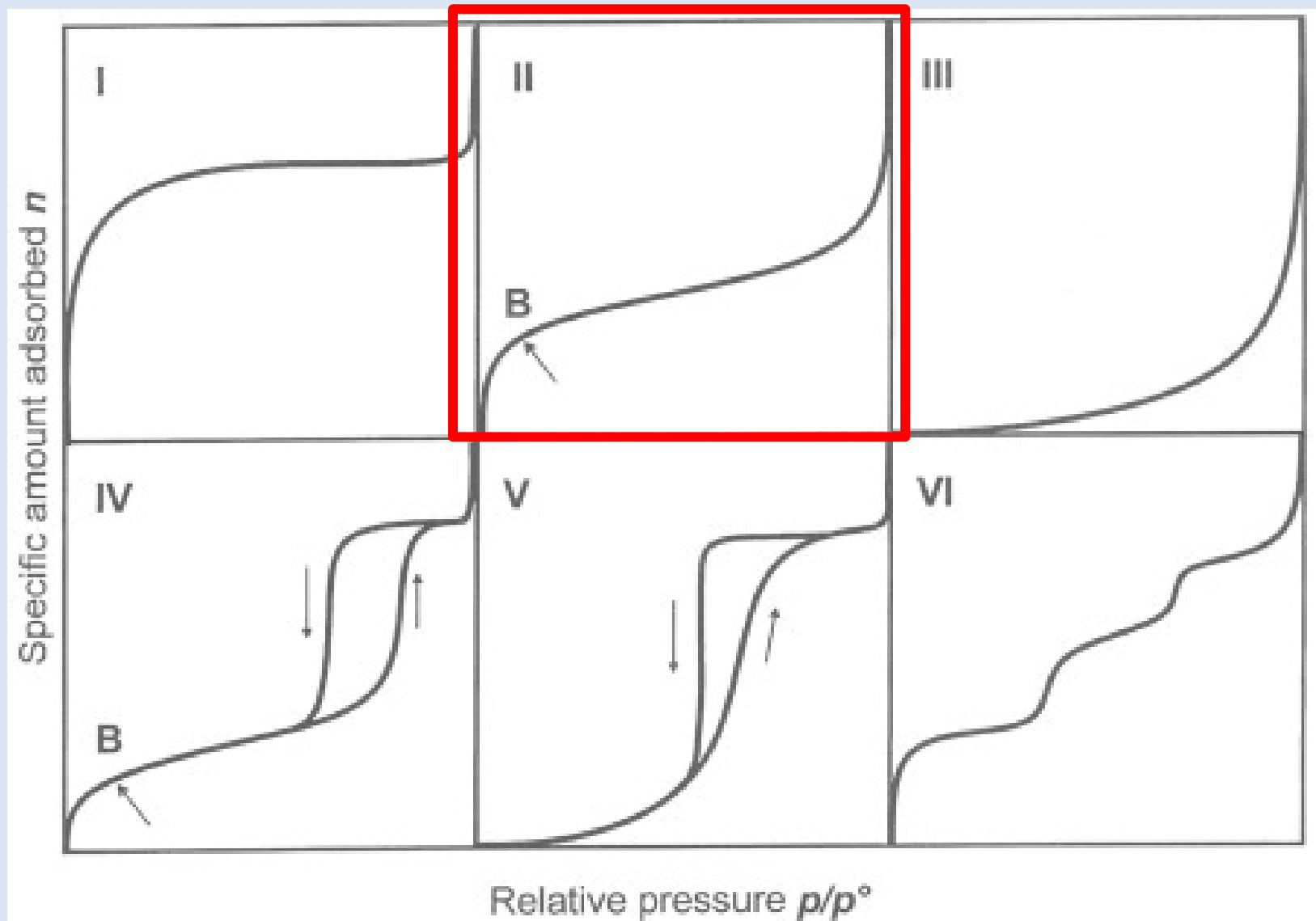
$$p_r = \frac{p}{p_o} \quad C \approx \exp \left[\frac{E_1 - E_L}{RT} \right]$$

p_o – давление насыщенного пара

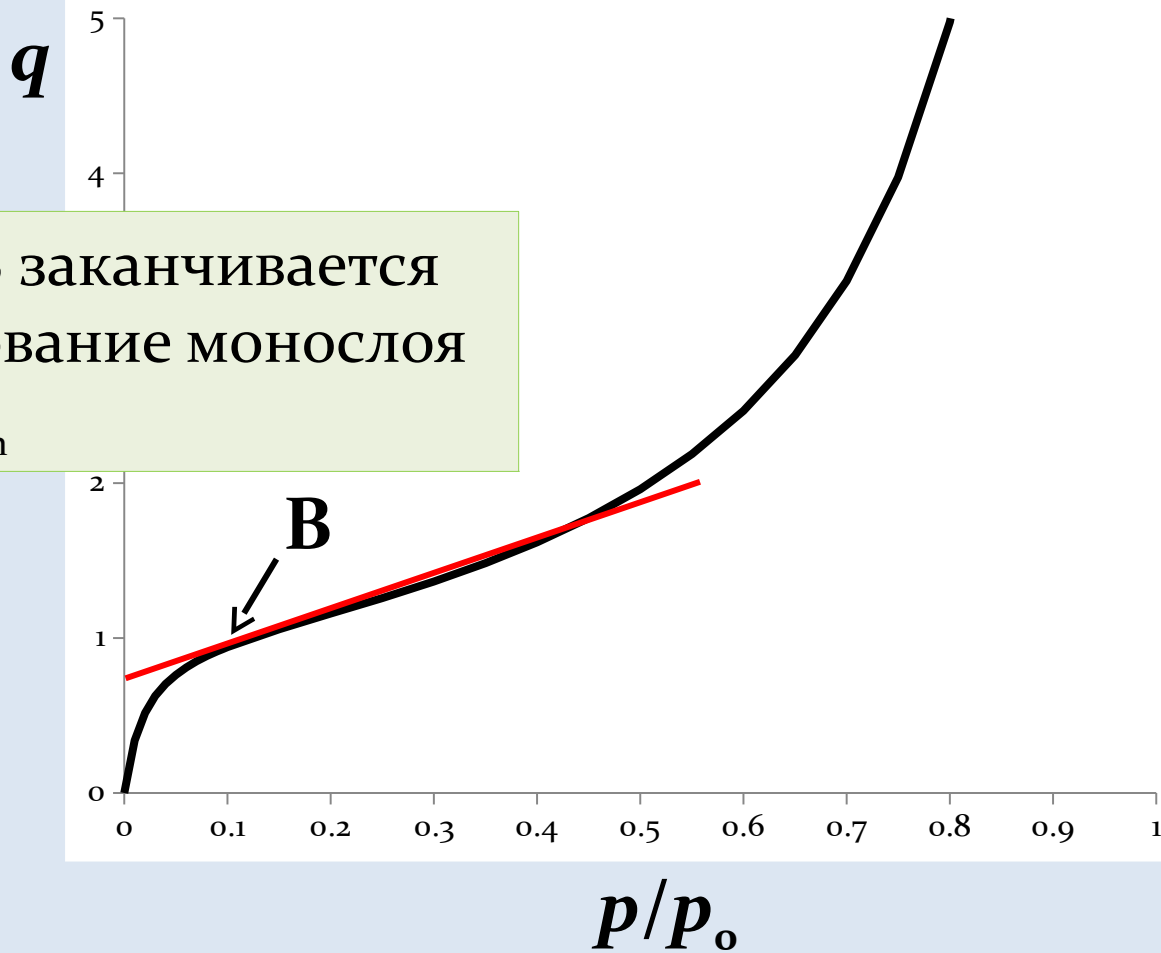
E_1 – энергия адсорбции в 1-ом слое

E_L – энергия конденсации

Изотермы адсорбции по классификации ИЮПАК



Свойства изотермы БЭТ



В точке В заканчивается
формирование монослоя
 $\Rightarrow q_B \approx q_m$

Ёмкость монослоя

По определению q_m – концентрация адсорбционных центров на поверхности

По факту q_m – концентрация молекул адсорбата на поверхности

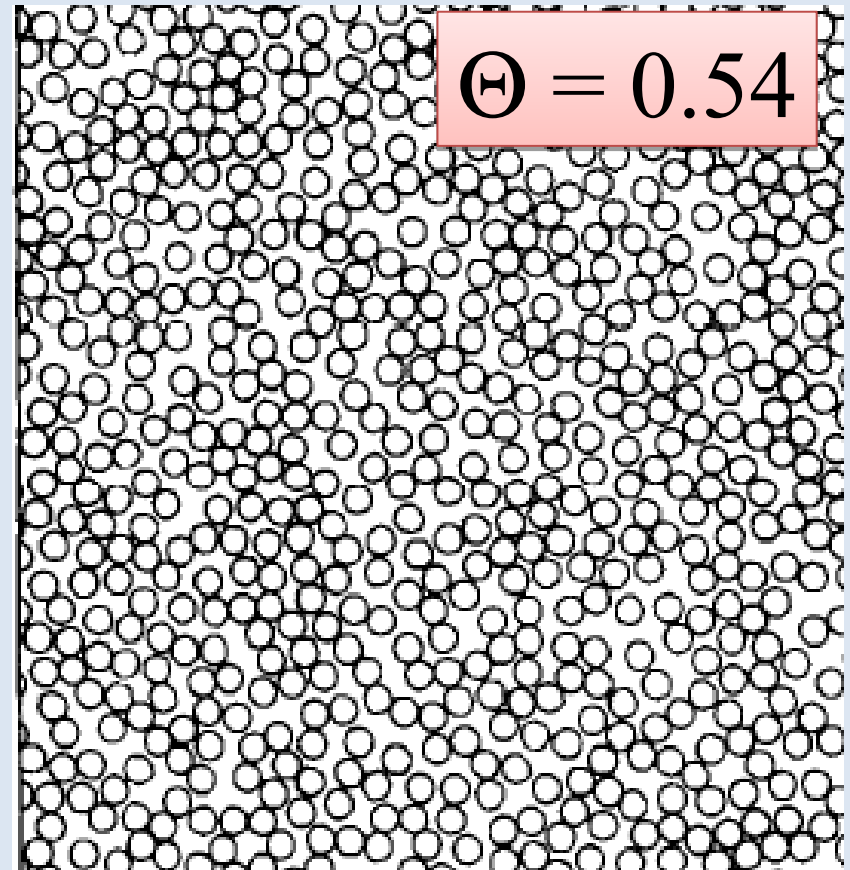
⇒ Зависит

- от формы молекул адсорбата
- структуры поверхности и взаимодействий адсорбент-адсорбат (эпитаксия)
- взаимодействий адсорбат-адсорбат

Ёмкость монослоя

J. Feder,
J. Theor. Biol., 1980, **87**, 237

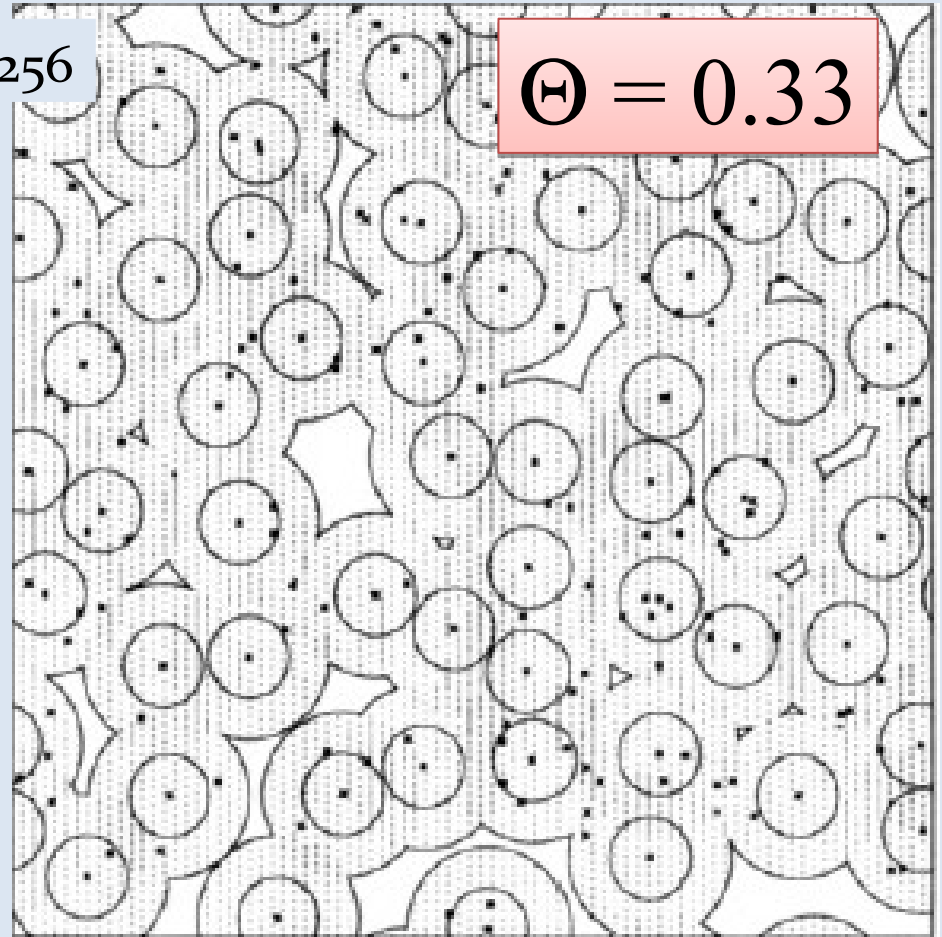
Распределение твердых
дисков в модели случайной
последовательной
адсорбции



Ёмкость монослоя q_m (q^*)

X. Jin et al. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 4256

Покрывание гомогенной поверхности твёрдыми сферами в модели **случайной** последовательной адсорбции со **случайным** распределением активных центров на поверхности



Связь ёмкости монослоя с площадью поверхности

$$S_{yd} = q_m N_A \sigma$$

N_A – число Авогадро

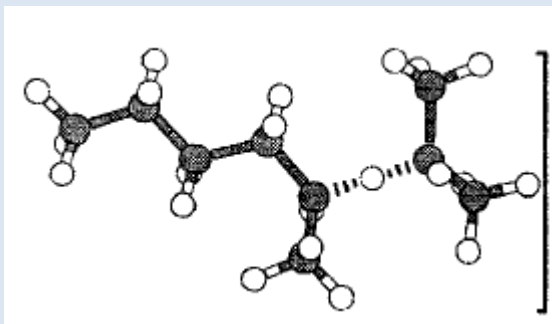
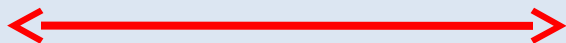
σ - площадь молекулы

		Площадь поперечного сечения молекул (нм ²)		
Адсорбтив	T(K)	Литературные данные	Теор. расчёт	Рекомендуемая величина
Азот	77	0.13 – 0.20	0.162	0.162
Аргон	77	0.10 – 0.19	0.138	0.138
Кислород	77	0.13 – 0.20	0.141	0.141
СО ₂	195	0.14 – 0.22	0.163	0.210
бензол	293	0.25 – 0.51	0.307	0.430

Ориентация больших молекул на поверхности

Параллельно
поверхности

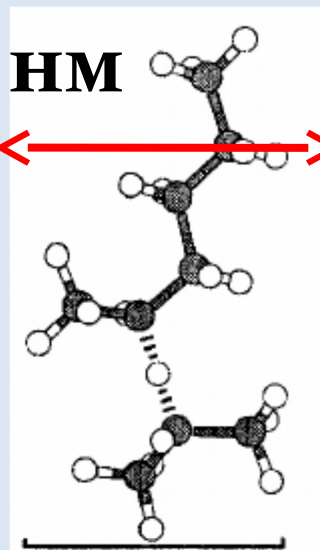
0.70 нм



ПОВЕРХНОСТЬ

Перпендикулярно
поверхности

0.59 нм



ПОВЕРХНОСТЬ

Реалии применения изотермы БЭТ

Линейная форма уравнения БЭТ

$$\frac{p/p_0}{q(1 - p/p_0)} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C - 1}{q_m C} \cdot (p/p_0)$$

Линеаризация экспериментальных данных в координатах БЭТ обычно достигается на участке p/p_0 от **0.05** до **0.30**, хотя известны многочисленные случаи более узких линейных участков

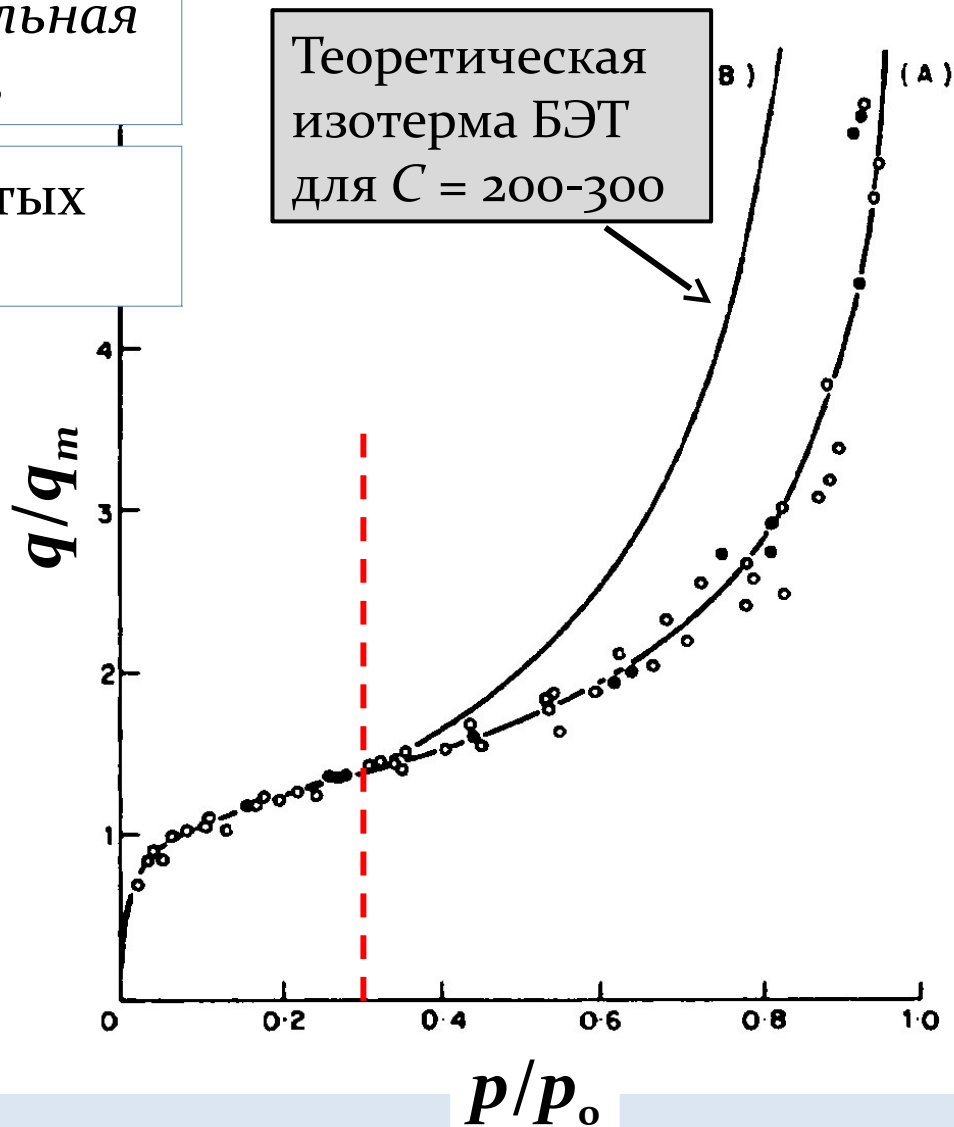
Реалии применения изотермы БЭТ

Грег, Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость

Адсорбция N₂ на непористых SiO₂ и Al₂O₃ при 77 К

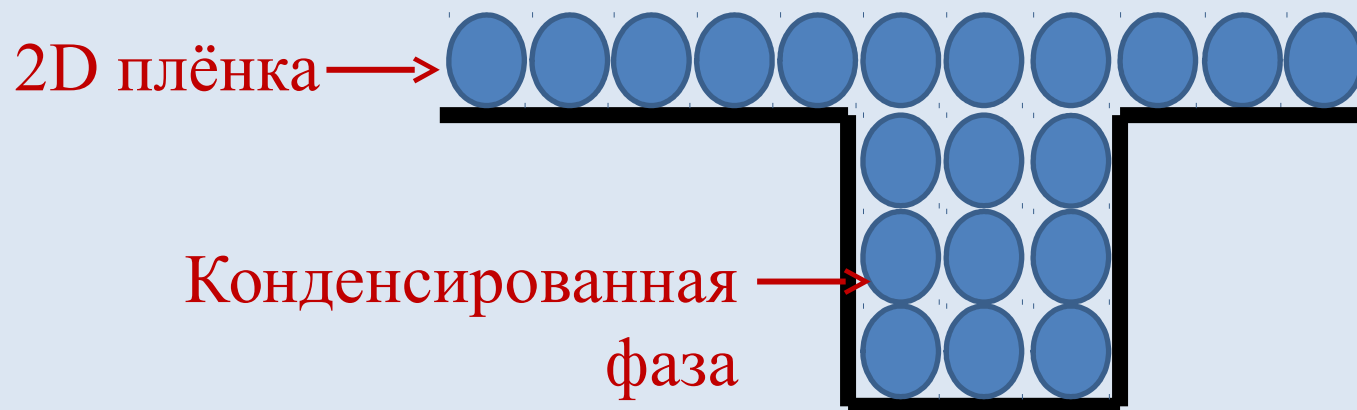
○ SiO₂

● Al₂O₃



Допущения модели БЭТ

1. Область действия адсорбционных сил не простирается далее первого слоя
2. Отсутствие латеральных взаимодействий
3. Адсорбция на однородной поверхности
4. Адсорбат распределён на поверхности адсорбента в виде 2D плёнки



Поры < 2 нм – микропоры

2 – 50 нм – мезопоры

> 50 нм - макропоры

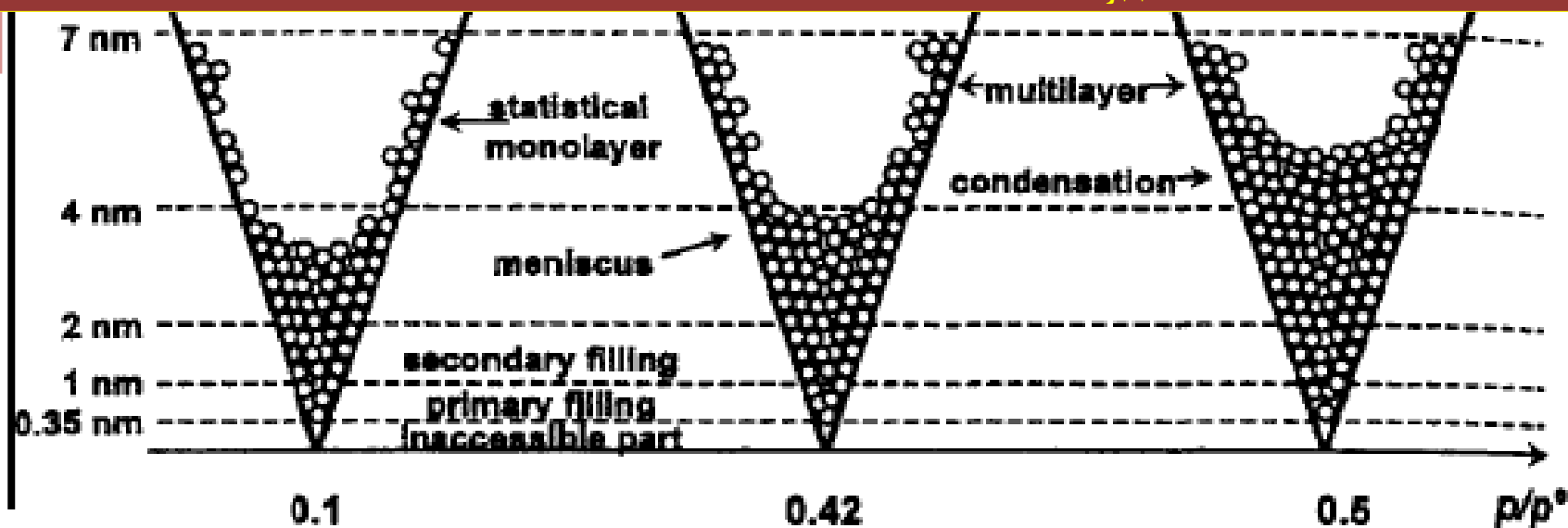
Размер пор и структура адсорбционного слоя

N_2 , 77K

Микропоры (< 2 нм) $\Rightarrow$ неадекватные значения $S_{уд}$ (БЭТ)

Мезопоры заполняются объёмно при $p/p_0 > 0.4$
 $\Rightarrow$ не влияют на точность оценки $S_{уд}$ (БЭТ)

Размер пор



Эмпирические методы анализа адсорбционных данных для определения удельной поверхности

t -метод (Lippens & de Boer, 1965)

Допущение: Толщина адсорбционного слоя (t) зависит от давления, но не от природы адсорбционной системы

⇒ Сравнивая величину t на анализируемом образце и эталонном материале при одинаковом p_r можно определить $S_{уд}$ образца

$$t = \frac{q}{q_m} \cdot d_{\square}$$

Эффективная толщина монослоя

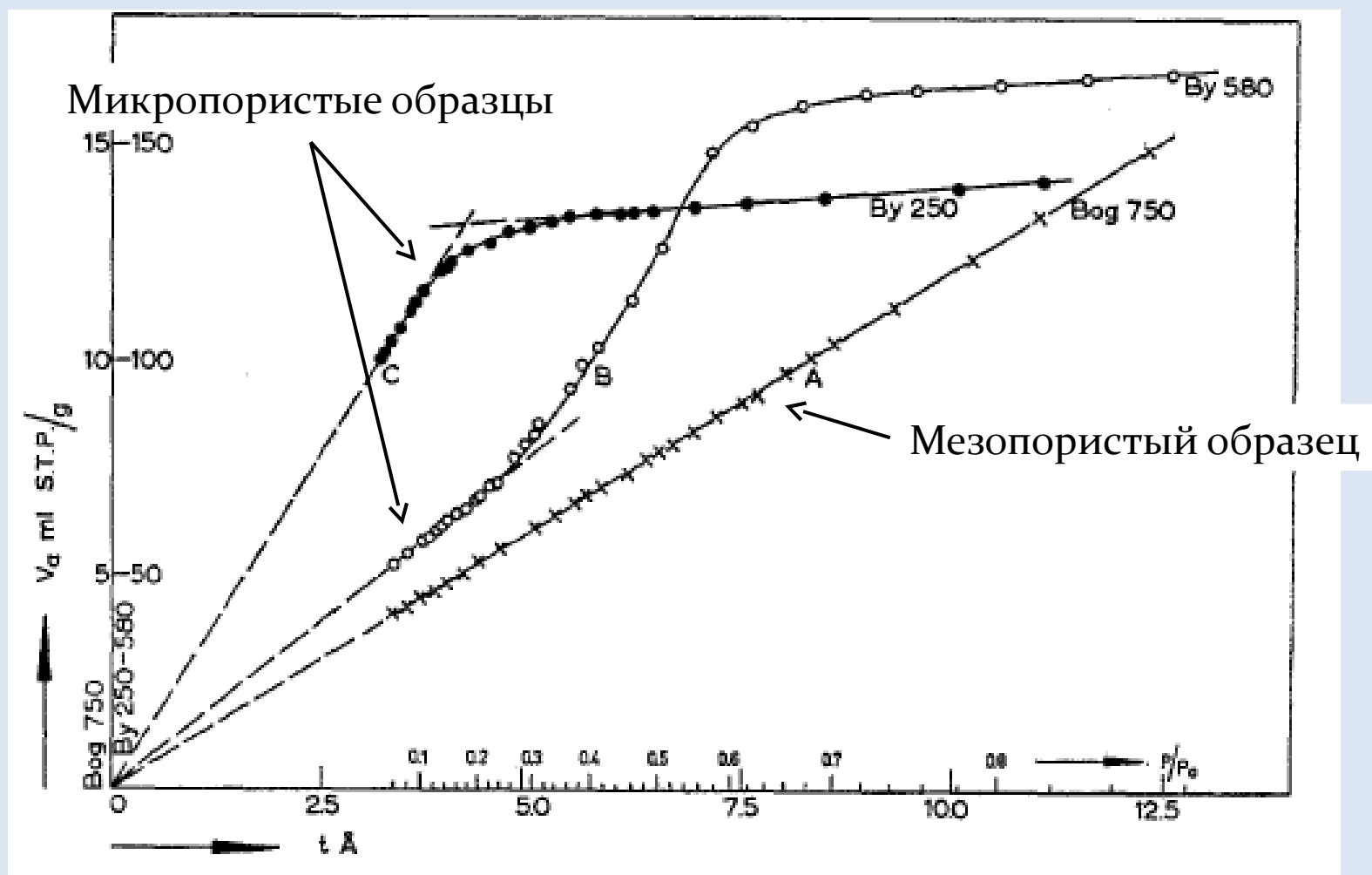
$$d_{\square} = \frac{M_r}{\sigma \cdot N_A \cdot \rho_{жс}}$$

Алгоритм применения t -метода

1. Строится эталонная t -кривая ($t - p/p_o$) для образца с известной удельной поверхностью
2. По этой кривой вычисляются значения t для анализируемого образца и строится график $q = f(t)$
3. Линейный участок этого графика экстраполируется на начало координат. Уд. поверхность рассчитывается из наклона **slope _{t}** этой линии

$$S_{y\partial} = \frac{M_r}{\rho} \times \text{slope}_t$$

t -кривые адсорбции азота при 77K на образцах байерита, прокаленных при различных температурах (de Boer et al. *J. Coll. Interface Sci.* 1966, **21**, 405)



α_s -метод (Sing, 1968)

Для построения эталонной кривой вместо величины (q/q_m) используют $\alpha_s = (q/q_{0.4})$,

где $q_{0.4}$ есть q при $p/p_o = 0.4$

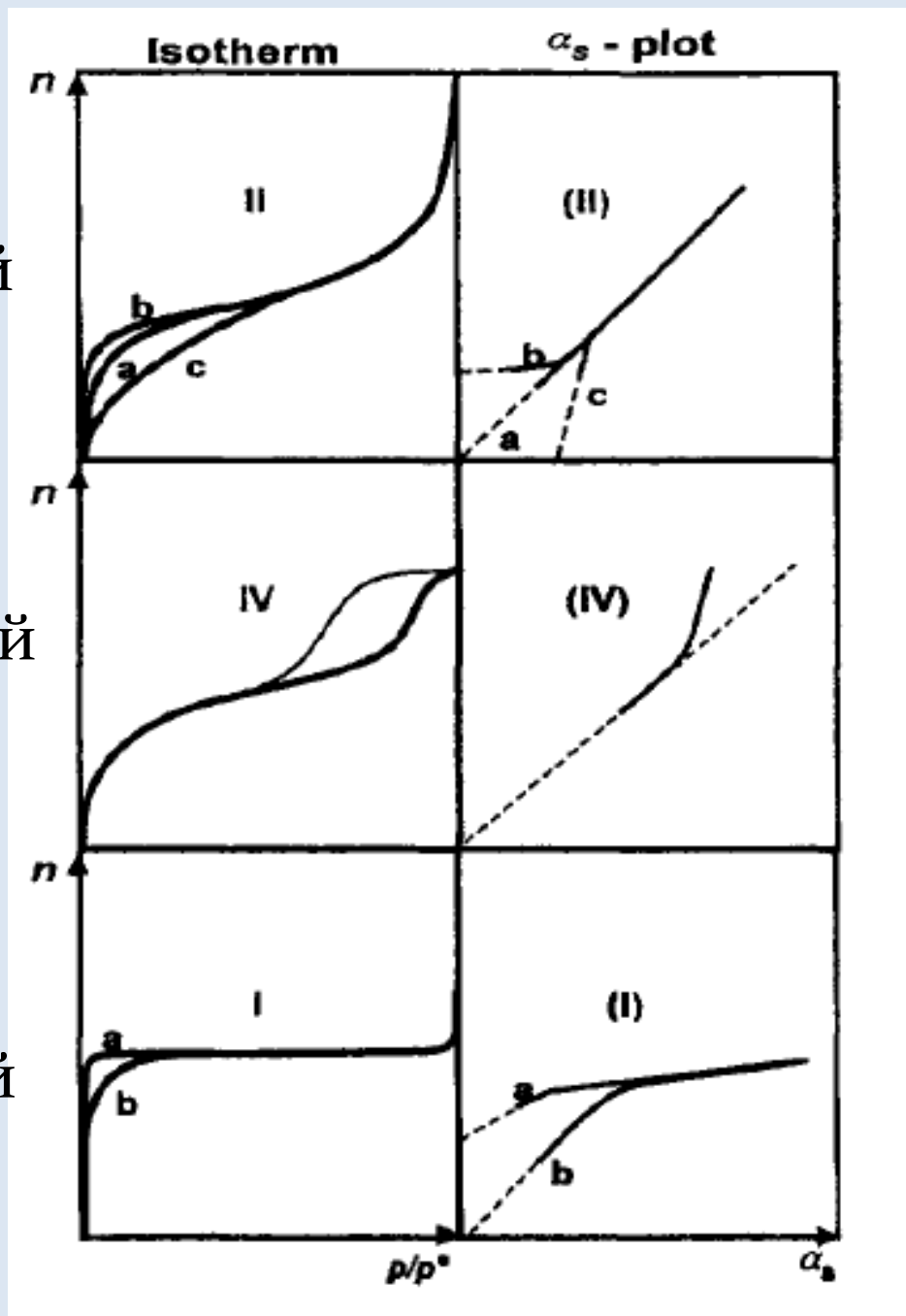
$$S_{y\partial}(\text{test}) = \frac{S_{y\partial}(\text{ref})}{q_{0.4}(\text{ref})} \times \text{slope}_s$$

F. Rouquerol et al. (1999)

Непористый

Мезопористый

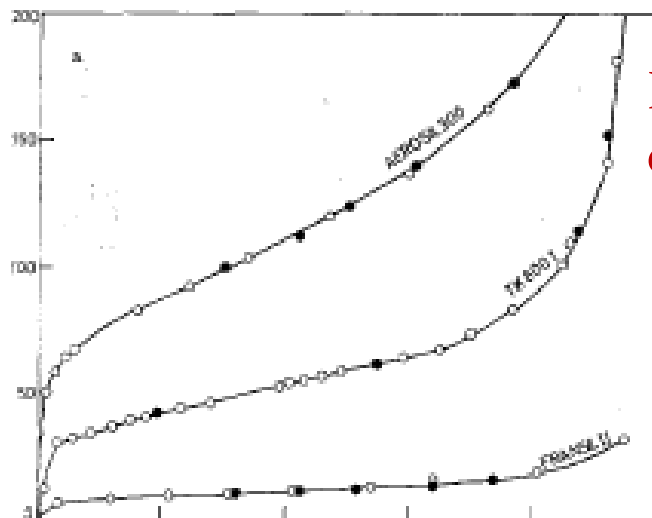
Микропористый



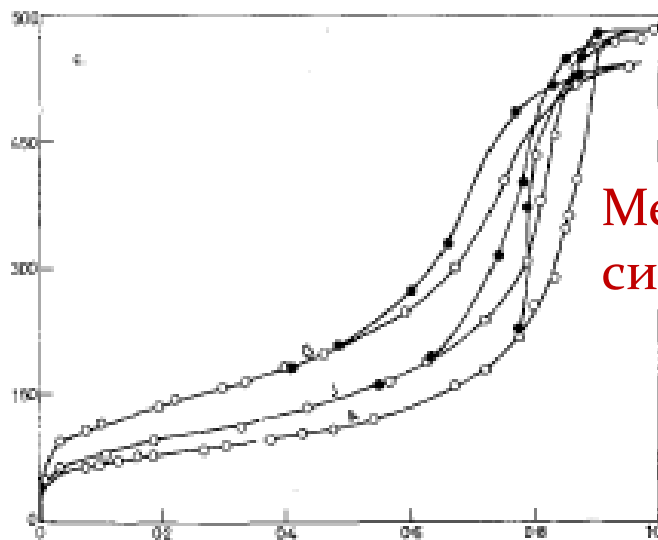
Изотерма адсорбции

α_s -график

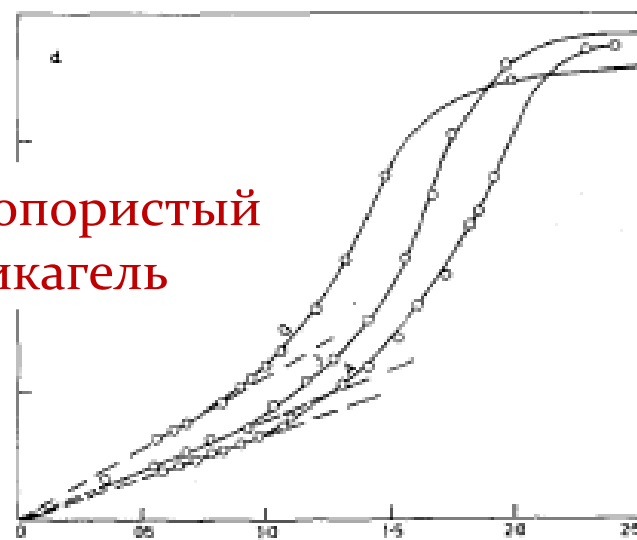
$q \text{ мм}^3 \text{ стп/мг}$



Непористый
силикагель



Мезопористый
силикагель

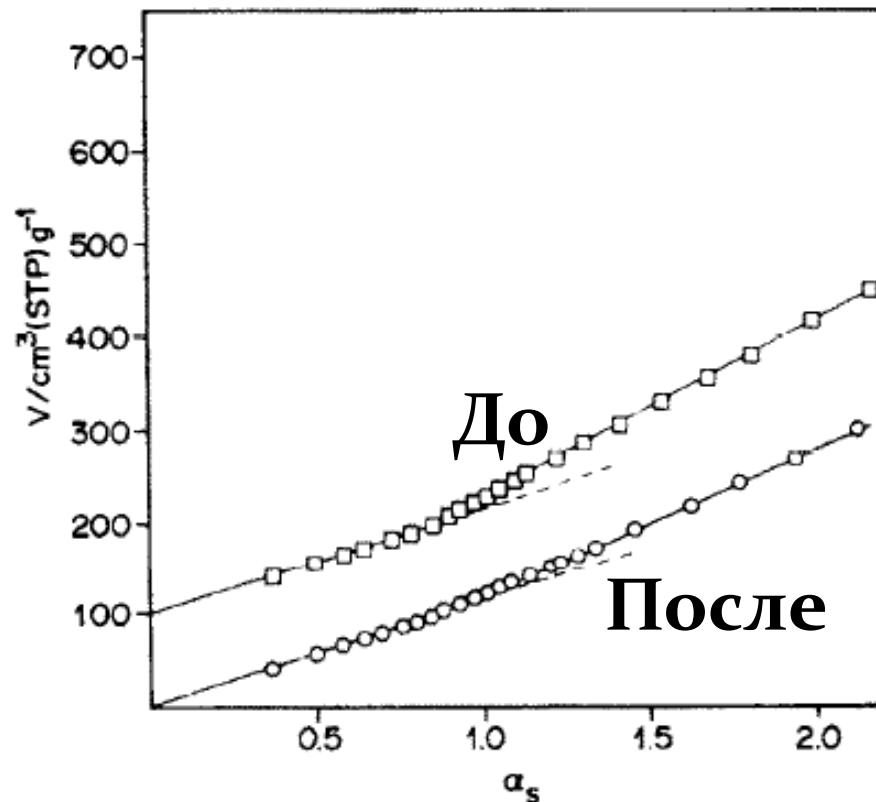
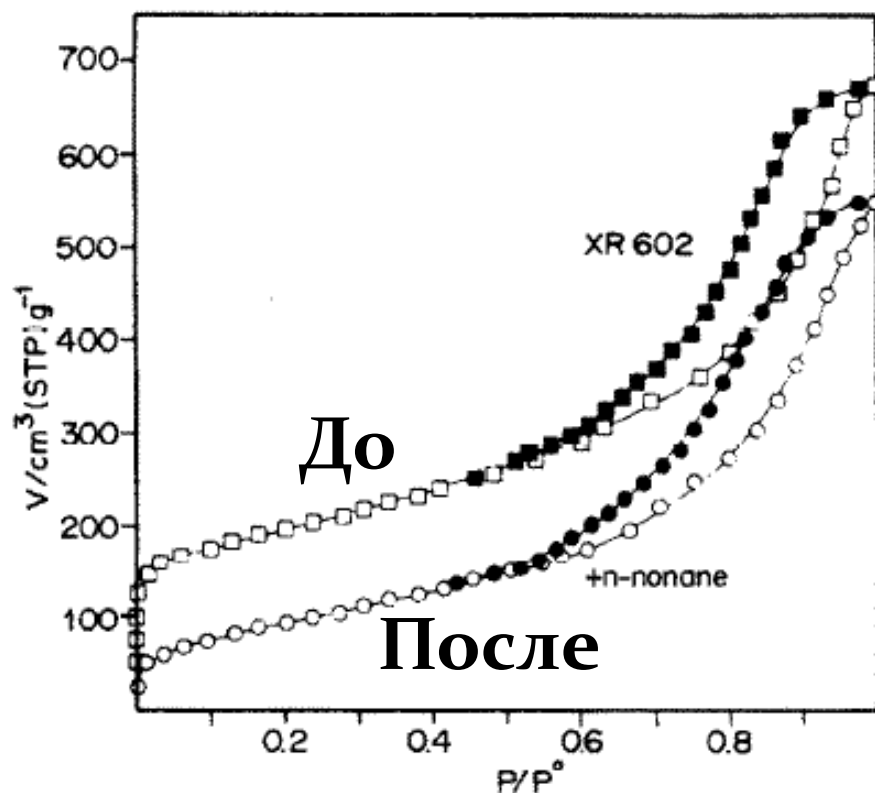


p/p_0

α_s

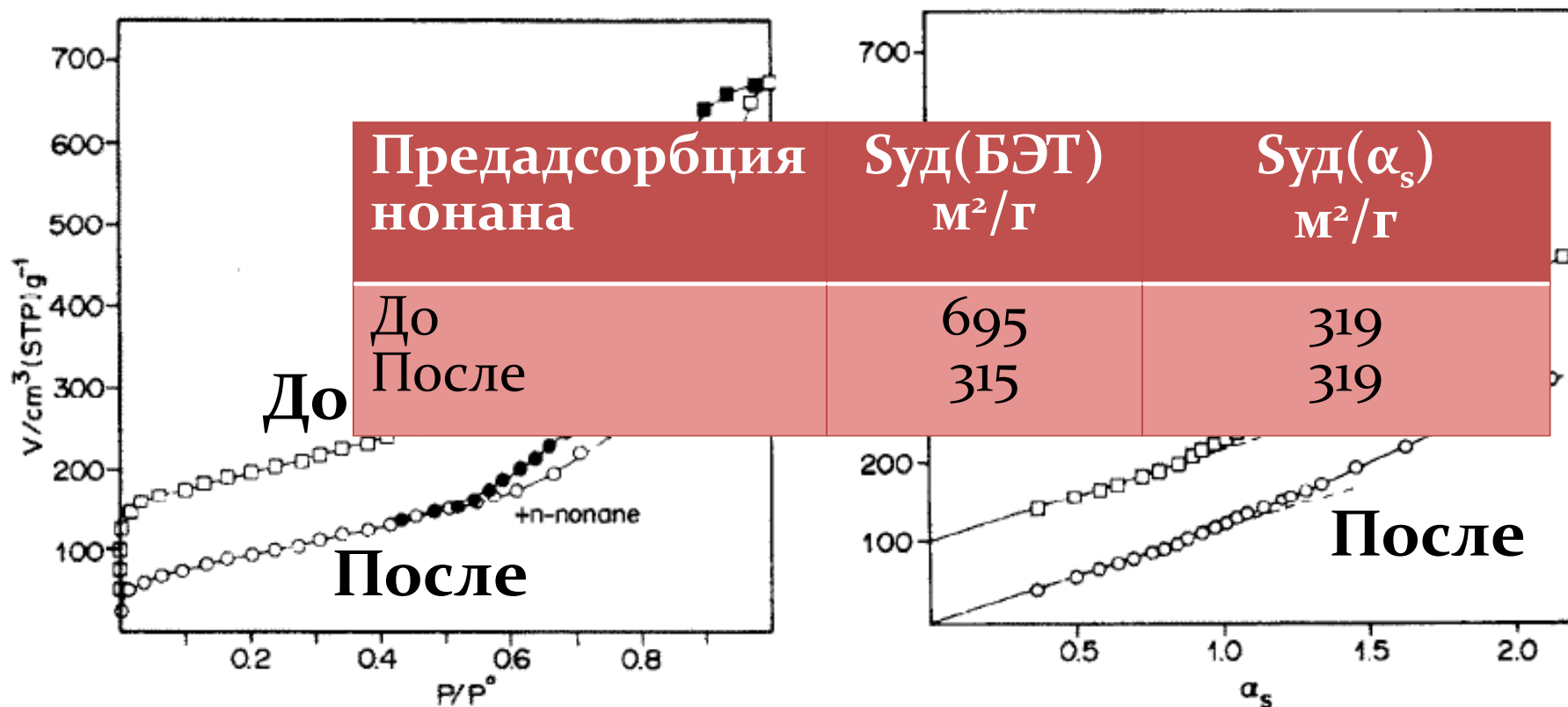
α_s -метод и микропористость

Изотермы адсорбции азота (77K) и соответствующие α_s -графики на углеволокне XR602 до и после обработки нонаном



α_s -метод и микропористость

Изотермы адсорбции азота (77K) и соответствующие α_s -графики на углеволокне XR602 до и после обработки нонаном



Выводы:

Метод БЭТ даёт адекватный результаты для макро- и мезо-пористых адсорбентов, но НЕ для микропористых

Правильность метода БЭТ $\pm 20\%$

Метод БЭТ не даёт информации об объёме пор

Определение $s_{y\partial}$ по адсорбции из растворов

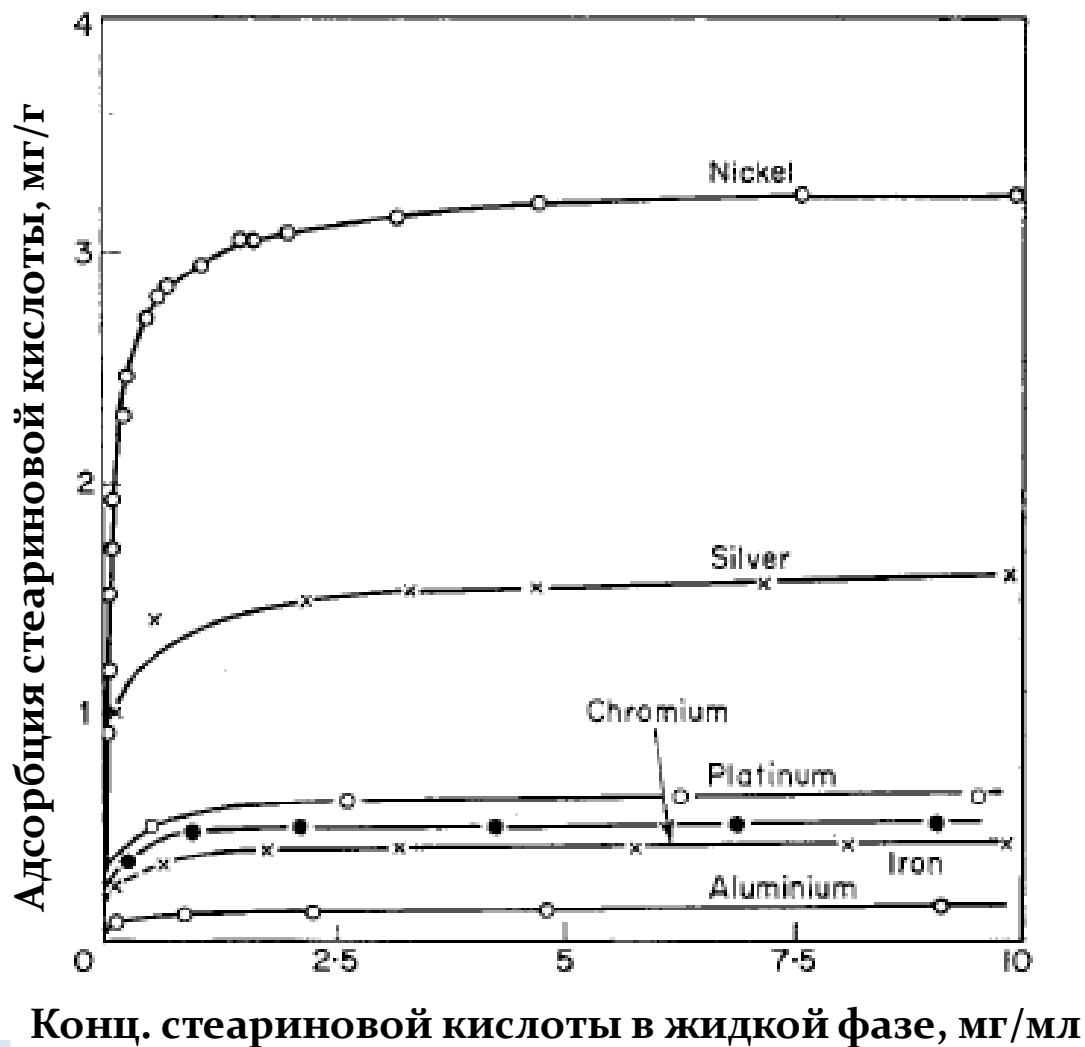
1. Растворы твёрдых веществ, $q = \Gamma$
2. Растворы взаимно смешивающихся жидкостей, $q \neq \Gamma$

1. Растворы твёрдых веществ

Метод основан на применении уравнения Лэнгмюра к изотермам адсорбции с горизонтальной асимптотой

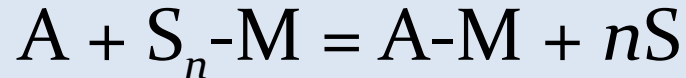
Адсорбция стеариновой кислоты из бензола на порошках металлов

S. G. Daniel,
Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 1345.



1. Растворы твёрдых веществ

Действительно ли изотерма Лэнгмюра?

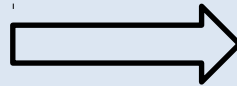


A = Растворённое вещество

S = Растворитель

M = Адсорбент

$$q = \frac{q_m b c_a}{c_s^n + b c_a}$$



$$q = \frac{q_m \frac{b}{c_s^n} c_a}{1 + \frac{b}{c_s^n} c_a}$$

1. Растворы твёрдых веществ. Проблемы

Влияние природы адсорбтива

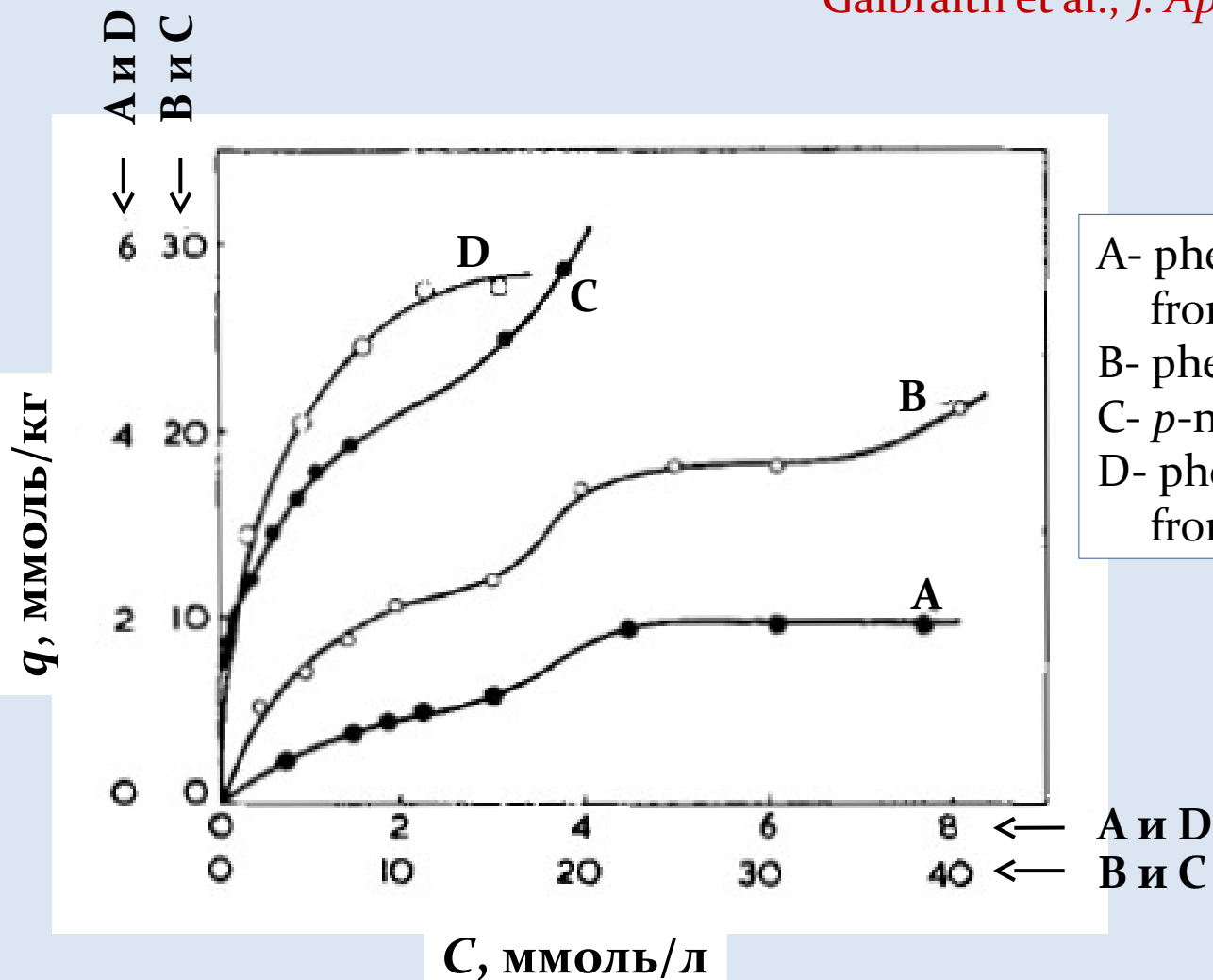
Удельная поверхность PbS по данным двух методов
(F. Paneth, W. Thimann, *Ber.*, 1924, 57, 1215)

Краситель	$S_{уд}$, $\text{см}^2 \cdot 10^{-2}$ Метод адсорбции красителей	$S_{уд}$, $\text{см}^2 \cdot 10^{-2}$ Метод радиоактивных индикаторов
Понсо 2R	340	400
Метиленовый голубой В	270	
Ацетон	380	

Влияние природы адсорбтива

Адсорбция различных красителей на графите

Galbraith et al., *J. Appl. Chem.*, 1958, 8, 416



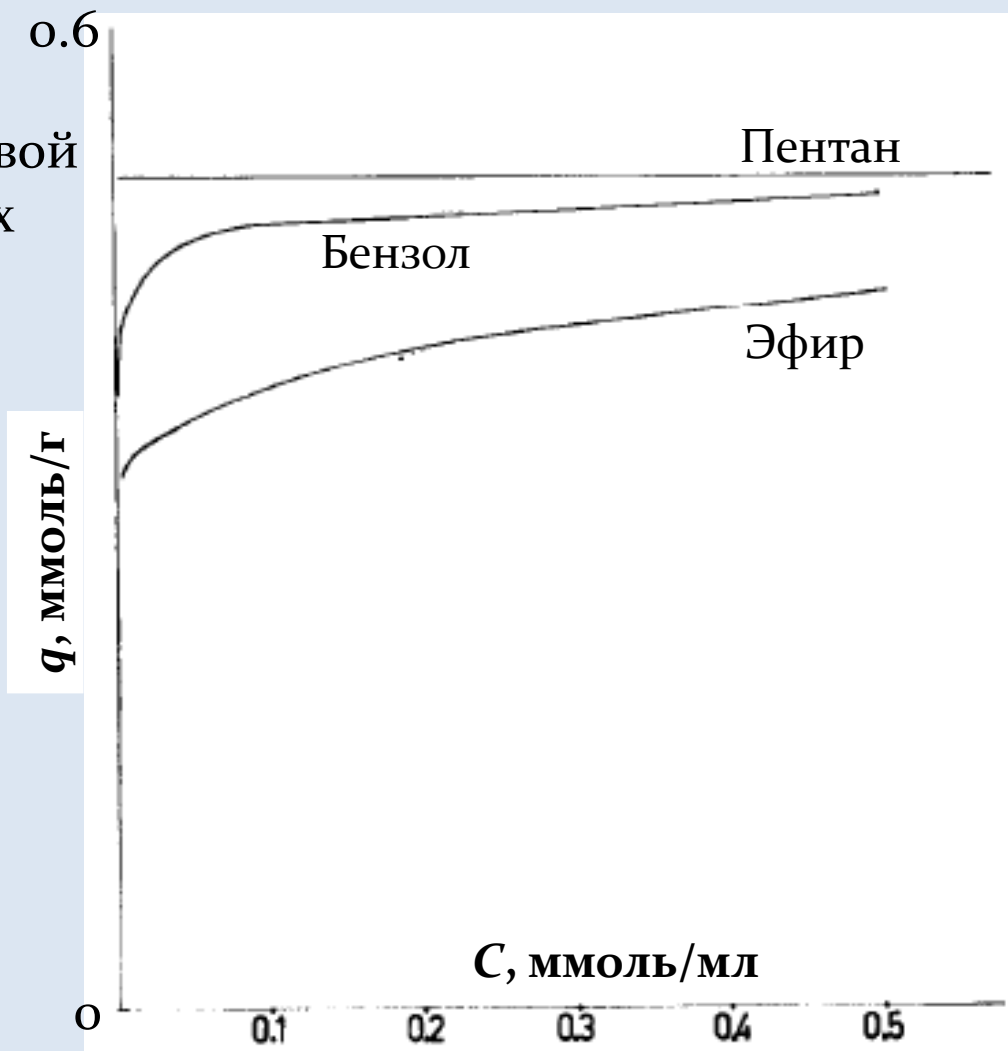
A- phenylazo-2-naphthol
from benzene
B- phenol from water
C- *p*-nitrophenol from water
D- phenylazo-2-naphthol
from *iso*-octane

1. Растворы твёрдых веществ. Проблемы

Влияние природы растворителя

Изотермы адсорбции лауриновой кислоты на Al_2O_3 из различных растворителей

J.H. de Boer, et al.,
J. Catalysis, 1962, 1, 1

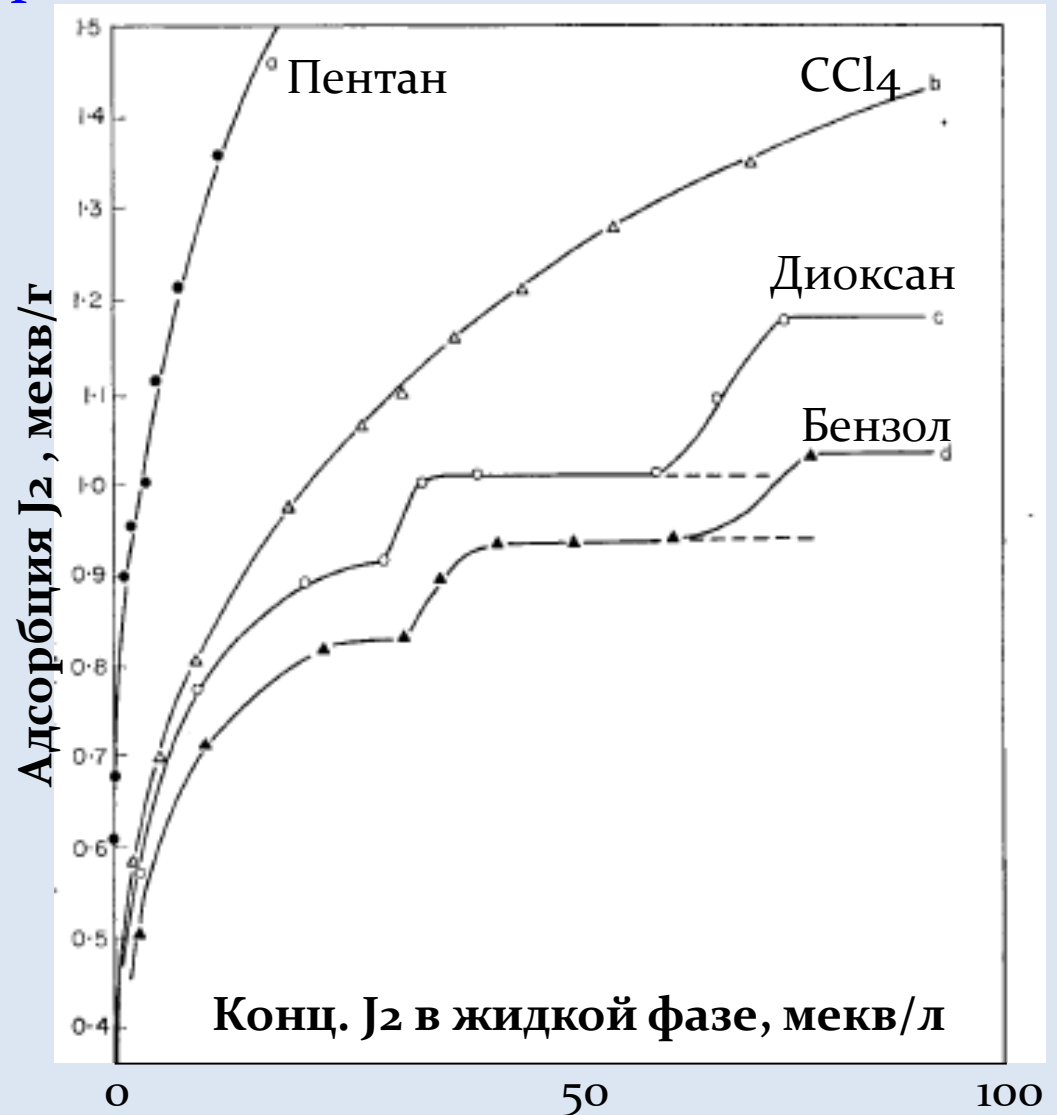


1. Растворы твёрдых веществ. Проблемы

Влияние природы растворителя

Адсорбция йода на MgO из различных растворителей

G. Venturello and A. M. Ghe,
Gazzetta, 1959, **89**, 1181.



1. Растворы твёрдых веществ. Проблемы

Влияние структуры поверхности

Ёмкость монослоя лауриновой кислоты (ЛК) на различных образцах оксида алюминия

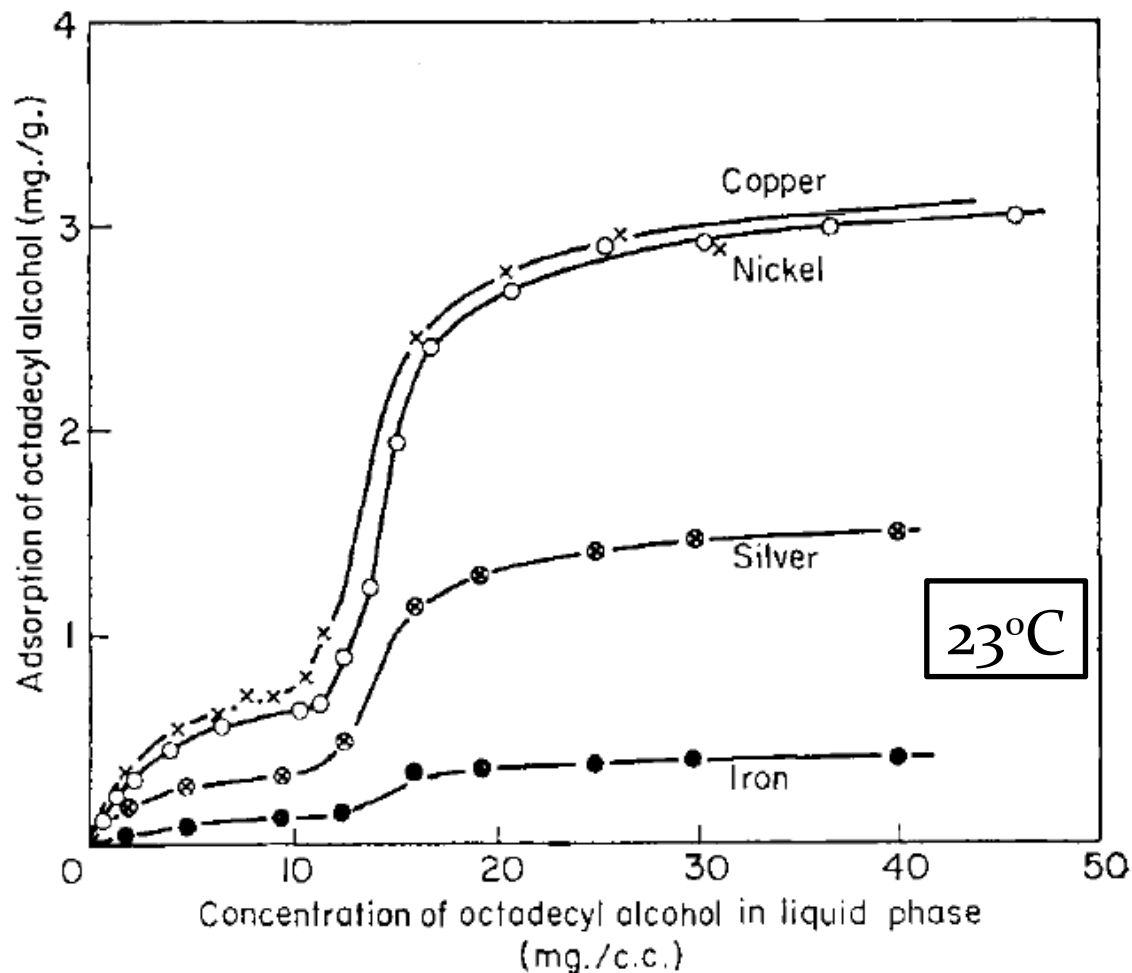
(J.H. de Boer, et al., *J. Catalysis*, 1962, 1, 1)

Образец Al₂O₃	$S_{\text{БЭТ}}$, м²/г	Удельная адсорбция ЛК, ммоль/100 м²
By	6.0	0.420
WAA	35.6	0.439
BoG	1.3	0.400
BoW	64	0.426
MiBo 1	158	0.418
MiBo 4	225	0.441
HS	416	0.409

1. Растворы твёрдых веществ. Проблемы

Ступенчатые изотермы

Адсорбция октадеканола на металлах



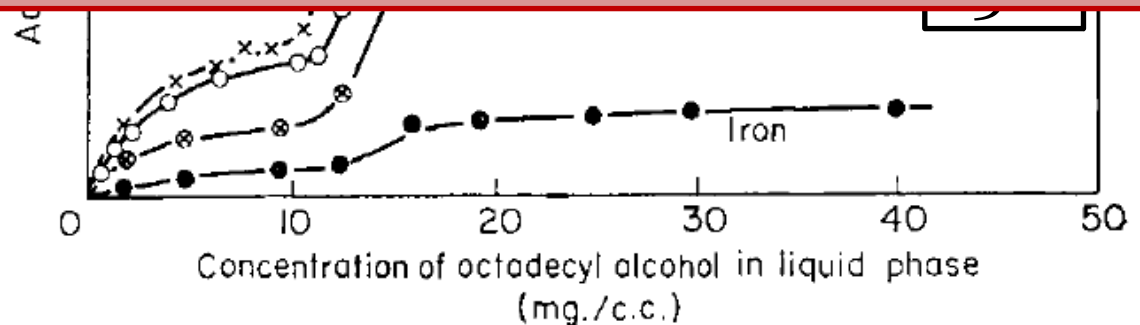
S. G. Daniel, *Trans. Faraday Soc.*, 1951, 47, 1345.

1. Растворы твёрдых веществ. Проблемы

Ступенчатые изотермы

Адсорбция октадеканола на металлах

1. Изменение ориентации адсорбированных молекул с параллельной до перпендикулярной
2. Мицеллообразование
3. Другие причины



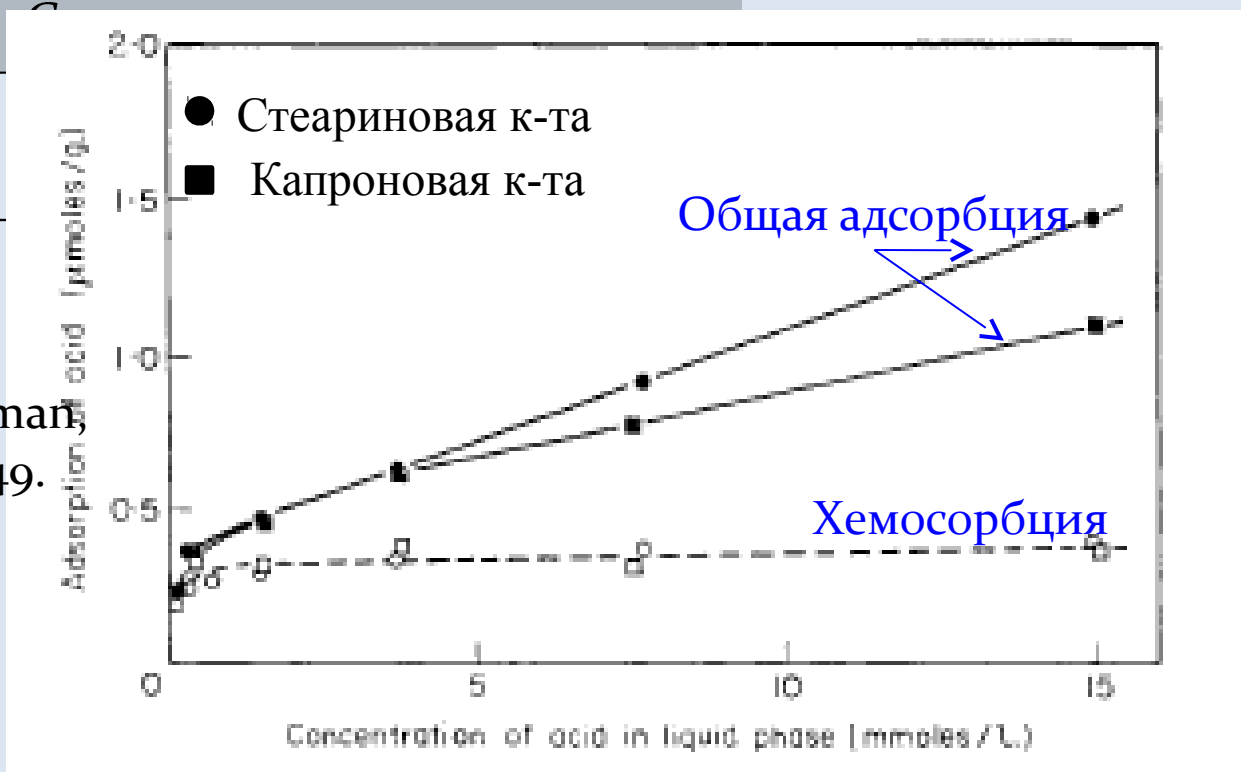
S. G. Daniel, *Trans. Faraday Soc.*, 1951, 47, 1345.

1. Растворы твёрдых веществ. Проблемы

Хемосорбция

Адсорбтив	Хемосорбция на
Жирные кислоты	Zn, Cd, Cu (оксидные пленки)
Бензойная кислота	Сталь
Спирты, Амины	С
Йод	

E. L. Cook and N. Hackerman,
J. Phys. Chem., 1951, **55**, 549.



1. Растворы твёрдых веществ. Проблемы

Величина молекулярной площадки σ

Йод: $15.6 - 42 \text{ \AA}^2$

Метиленовый голубой: $54 - 138 \text{ \AA}^2$

Определение $s_{y\partial}$ по адсорбции из растворов твёрдых веществ

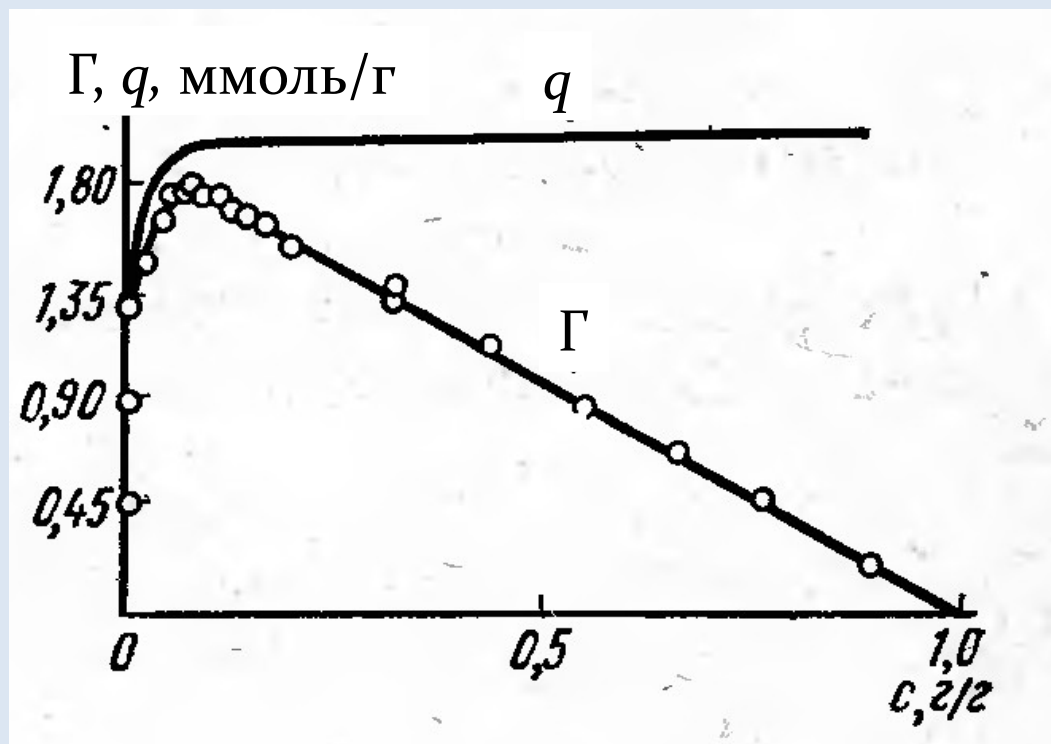
Выводы:

- ☐ Пригоден как метод сравнительных испытаний в условиях применения образца
- ☐ Не пригоден во всех остальных случаях
- ☐ Если используете, исключить возможность хемосорбции, мицеллообразования; подбирать адсорбтив по принципу «подобное-в-подобном»

Определение $s_{y\partial}$ по адсорбции из растворов

Растворы взаимно смешивающихся жидкостей

$$q \neq \Gamma$$



Изотермы избыточной адсорбции (Γ) и полного содержания (q) н-октена-1 из растворов в октане на цеолите NaX
(с) А.В. Киселев, 1984

Растворы взаимно смешивающихся жидкостей

$$\frac{x_1^l x_2^l}{(n^\circ \Delta x_1^l / m)} = \frac{m}{n^\sigma} \left(x_1^l + \frac{1}{K-1} \right).$$

D.H. Everett (1964)

x_1^l = мольная доля растворенного вещества

x_2^l = мольная доля растворителя

Δx_1^l = убыль x_1^l в результате адсорбции

n° = общее число молей раствора (1 + 2)

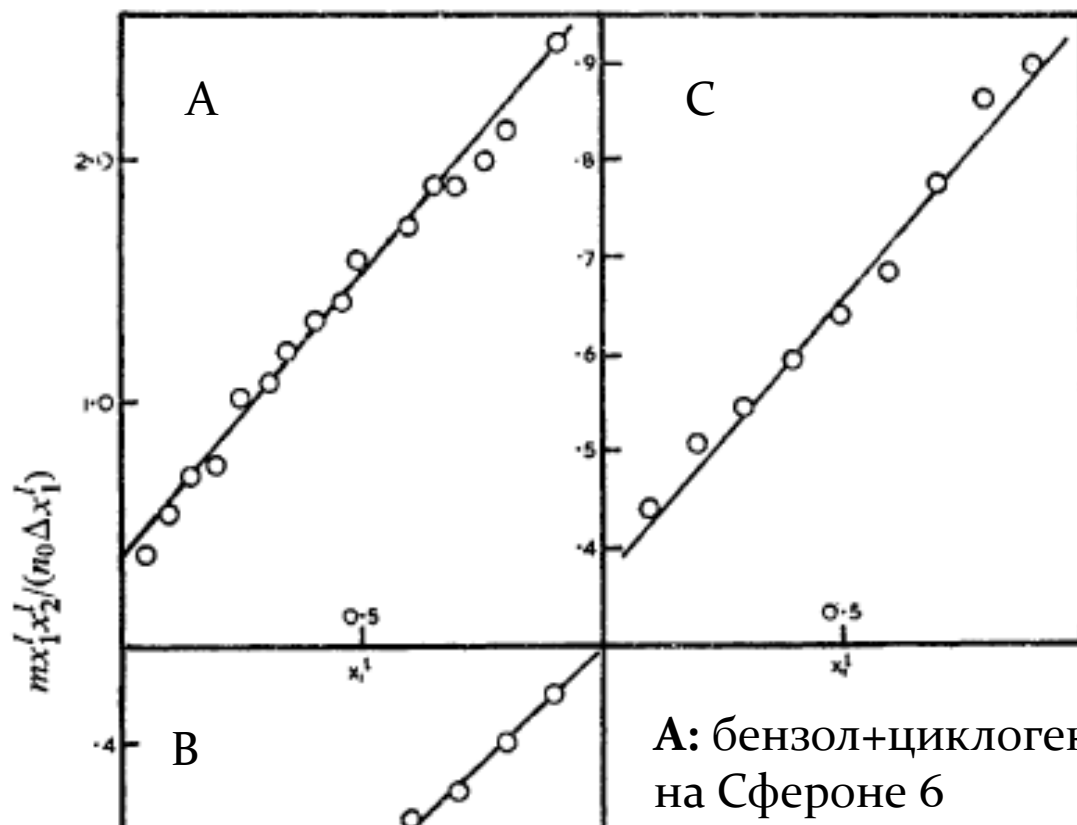
n^σ = общее число молей раствора в
адсорбционном слое

m = масса адсорбента

Растворы взаимно смешивающихся жидкостей

$$\frac{x_1^l x_2^l}{(n^0 \Delta x_1^l / m)} \text{ vs. } x_1^l$$

$$\frac{n^\sigma}{m} \times N_A \sigma = S_{y0}$$



А: бензол+циклогексан
на Сфероне 6

Допущение: Размеры молекулярной площадки растворителя и растворенного вещества равны