Дәріс 6.

Арнайы беттік аудан мен кеуектілікті анықтау әдістері.

Дәрістің жоспары:

1 Арнайы беттік аудан және оны анықтау әдістері

2 Газ адсорбциясы арқылы BET бетін өлшеу

3 Кеуек көлемі мен кеуектілікті анықтау

4 Қосымша және жанама әдістер, нәтижелерді талдау

Арнайы беттік аудан (S, м²/г) — 1 г материалдың жалпы бетінің ауданы. Ол адсорбенттің, катализатордың және наноматериалдың ең маңызды сипаттамаларының бірі. Кеуектілік пен кеуек көлемі адсорбциялық сиымдылық пен молекулалардың тасымалдануын анықтайды. Бұл шамаларды өлшеу үшін көбіне төмен температурадағы азот адсорбциясы қолданылады.

1 Арнайы беттік аудан және оны анықтау әдістері

Кеуексіз, шар тәрізді бөлшектер үшін арнайы бетті геометриялық жолмен бағалауға болады. Бөлшек диаметрі d, тығыздығы ρ болса:

$$S = 6 / (\rho\, d) \qquad (1)$$

Мысалы, ρ = 1,8 г/см³ және d = 30 нм болғанда S ≈ 110 м²/г. Бұл формула кеуексіз, бір-бірімен байланыспаған бөлшектер үшін ғана дұрыс. Нақты материалда бөлшектер агрегаттар түзеді, кеуектері болады, сондықтан адсорбциялық әдіс негізгі әдіс болып саналады. Әдістер 6.1-кестеде жинақталған.

Кесте 6.1 – Беттік аудан мен кеуектілікті анықтау әдістері

Әдіс	Не анықтайды	Ескертпе
BET (N2, 77 K)	Меншікті бет ауданы	Стандартты әдіс, p/p0 ≈ 0,05–0,30
t-график, αs-әдіс	Микрокеуек көлемі, сыртқы бет	Салыстырмалы изотермаға негізделген
Гурвич ережесі	Жалпы кеуек көлемі	p/p0 ≈ 0,95–0,99 кезіндегі адсорбция
Дубинин–Радушкевич, NLDFT	Микрокеуек көлемі және өлшемі	Микрокеуекті материалдар үшін
BJH, NLDFT	Мезокеуектердің таралуы	Кельвин теңдеуіне немесе DFT-ге негізделген
Сынапты порозиметрия	Ірі мезо- және макрокеуектер	Жоғары қысымда нәзік құрылым бұзылуы мүмкін
Гелийлік пикнометрия	Қаңқалық тығыздық	Кеуектілікті есептеуге қажет

Әдіс	Не анықтайды	Ескертпе
Иод саны, метилен көгі	Көмірдің микро- және мезо-кеуектілігінің жанама көрсеткіші	Салыстыру үшін, абсолютті бет емес

2 Газ адсорбциясы арқылы BET бетін өлшеу

Кең таралған әдіс — 77 К температурада азот адсорбциясының изотермасын өлшеп, BET теңдеуімен өңдеу (3-дәріс). Сұйық азот температурасында азот кеуектерге жеткілікті жақсы енеді және адсорбция физикалық болады. Кейбір жағдайларда 87 К-де аргон қолданылады: аргон микрокеуекті материалдарда нақтырақ нәтиже береді. Өлшеу тәртібі:

- үлгіні өлшеп алу және вакуумда 100–300 °C температурада газсыздандыру (материалға қарай температура таңдалады, үлгі бұзылмауы тиіс);
- үлгі ұяшығын сұйық азот ваннасына салып, изотерма нүктелерін бөлшектеп өлшеу;
- BET координатасында сызықтық аймақты таңдау және параметрлерді есептеу.

BET сызықтық түрінің көлбеуі s және кесіндісі i бойынша бір қабаттың сиымдылығы мен BET тұрақтысы:

$$a_m = 1 / (s + i), \quad C = 1 + s / i \qquad (2)$$

Ал меншікті бет:

$$S_{BET} = a_m N_A \sigma_m \qquad (3)$$

Мұндағы am — моль/г, NA — Авогадро саны, σm — молекуланың көлденең қимасы (азот үшін 0,162 нм²). Мысалы, тәжірибелік нүктелерден s = 0,39 г/ммоль және i = 0,004 г/ммоль алынды дейік. Онда am = 1/(0,39 + 0,004) ≈ 2,54 ммоль/г, C = 1 + 0,39/0,004 ≈ 98, ал S = 2,54·10⁻³ · 6,022·10²³ · 0,162·10⁻¹⁸ ≈ 248 м²/г.

Сызықтық аймақты таңдағанда IUPAC ұсынымын ескереді: C тұрақтысы оң болуы керек, ал a(1 − x) шамасы аймақта x өскен сайын өсуі керек. Микрокеуекті материалдарда p/p0 = 0,05–0,30 аралығы жиі жарамайды, аймақ төмен қысымға қарай жылжиды. Мұндай материалдар үшін есептелген бет «көрінетін BET беті» деп аталады, ол геометриялық бетті тура көрсетпейді.

3 Кеуек көлемі мен кеуектілікті анықтау

Жалпы кеуек көлемін Гурвич ережесі бойынша p/p0 ≈ 0,95–0,99 аймағындағы адсорбция мөлшерінен есептейді: осы қысымда барлық кеуектер сұйық адсорбатпен толған деп қабылданады. Азот үшін 1 см³ (қалыпты жағдайда) газ шамамен 0,0015 см³ сұйықтыққа сәйкес келеді:

$$V_p = a \cdot V_{m,liq} \qquad (4)$$

Мұндағы a — адсорбция мөлшері (см³ газ, қ.ж./г), Vm,liq — сұйық адсорбаттың газдың бір көлеміне сәйкес көлемі. Кеуектердің орташа диаметрін цилиндр тәрізді кеуек деп есептеп жуықтап табады:

$$\bar{D} = 4\,V_p / S \qquad (5)$$

Мысалы, S = 800 м²/г және Vp = 0,60 см³/г болса, D̄ = 4 · 0,60·10⁻⁶ м³/г / 800 м²/г = 3,0·10⁻⁹ м = 3,0 нм. Бұл — орташа мән, нақты таралуды көрсетпейді. Кеуектілікті (ε) кеуек көлемінен және қаңқалық тығыздықтан есептеуге болады:

$$\varepsilon = V_p / (V_p + 1 / \rho_s) \qquad (6)$$

Мұндағы ρs — қаңқалық тығыздық (г/см³), ол гелийлік пикнометриямен анықталады. Мысалы, Vp = 0,60 см³/г және ρs = 2,0 г/см³ болса, ε = 0,60 / (0,60 + 0,50) ≈ 0,55, яғни көлемнің шамамен 55 % бос кеңістік.

Микрокеуек көлемі мен сыртқы бетті t-график (немесе αs) әдісімен бөледі. Бұл әдісте адсорбция мөлшерін статистикалық қалыңдыққа t қатысты сызады. Азот үшін Харкинс–Юра теңдеуі бойынша:

$$t = [\,13{,}99 / (0{,}034 - \lg(p / p_0))\,]^{1/2} \qquad (7)$$

Мұндағы t — қабат қалыңдығы (Å). Егер график бастапқы нүктеден өтпесе, онда түзудің ордината өсін кесетін кесіндісі микрокеуек көлеміне, көлбеуі сыртқы бетке (микрокеуектерден тыс) сәйкес келеді. Ұқсас жолмен Дубинин–Радушкевич теңдеуі микрокеуек көлемін W0 береді (3-дәріс). Мезокеуектердің таралуын BJH немесе NLDFT әдісімен есептейді, ал макрокеуектерді сынапты порозиметриямен өлшейді (5-дәріс).

4 Қосымша және жанама әдістер, нәтижелерді талдау

Гелийлік пикнометрия қаңқалық тығыздықты, ал сынапты порозиметрия үйінді және қаңқалық тығыздықты өлшеуге мүмкіндік береді. Көмір адсорбенттері үшін иод саны (мг иод/г көмір) және метилен көгі бойынша адсорбция шамасы жиі қолданылады. Бұл шамалар негізінен көміртекті материалдардың қасиетін бір-бірімен салыстыруға қолданылады, олар абсолютті меншікті бетті бермейді. Ерітіндіден бояуды адсорбциялау әдісінде молекуланың бетті толық жабуы туралы жорамал қажет, сондықтан нәтиже газ адсорбциясынан ерекшеленуі мүмкін. Сондай-ақ шашыраңқы бөлшектер үшін электрондық микроскопия мен сәуле шашырауы бөлшек өлшемін анықтап, геометриялық бағалауға мүмкіндік береді.

Нәтижелерді талдағанда мыналарға назар аударады: (а) газсыздандыру жағдайының дұрыстығына; (б) өлшенген изотерма түрінің IUPAC жіктемесіне сәйкестігіне; (в) BET тұрақтысының және сызықтық аймақтың дұрыс таңдалуына; (г) әртүрлі әдістердің нәтижелерін салыстыруға. Әдіс атауы мен есептеу жағдайы

(аймақ, молекула қимасы, модель) міндетті түрде көрсетіледі, себебі әртүрлі әдістердің нәтижелері бір-бірімен толық сәйкес келмейді.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Арнайы беттік аудан деген не және ол қандай бірлікпен өлшенеді?
2. BET әдісімен бетті өлшеу тәртібін сипаттаңыз.
3. Неліктен микрокеуекті материалдарда BET бетін «көрінетін» деп атайды?
4. Жалпы кеуек көлемі мен орташа кеуек диаметрі қалай есептеледі?
5. t-график әдісі нені анықтайды?
6. Иод саны нені сипаттайды?

Әдебиеттер:

1. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // Journal of the American Chemical Society, 1938, Vol. 60, P. 309–319.

2. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry, 2015, Vol. 87, P. 1051–1069.

3. Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Dordrecht: Springer, 2004.

4. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solids. 2nd ed. Oxford: Academic Press, 2014.

5. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. London: Academic Press, 1982.

6. Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? // Studies in Surface Science and Catalysis, 2007, Vol. 160, P. 49–56.