Дәріс 8.

Материалдарды зерттеудегі газоадсорбциялық әдістер.

Дәрістің жоспары:

1 Газоадсорбциялық әдістердің принципі және аппаратурасы

2 Зонд газдарды таңдау

3 Жоғары қысымдағы адсорбция: артық және абсолютті адсорбция

4 Хемосорбциялық әдістер және нәтижелерді талдау

Газоадсорбциялық әдістер — материалдың беттік ауданын, кеуек құрылымын және беттің адсорбциялық қасиеттерін зерттейтін негізгі әдістер. Олар катализаторларды, сорбенттерді, көміртекті наноматериалдарды, керамика мен полимерлерді сипаттауда қолданылады. Әдістің мәні — үлгінің бетіне газ молекулаларын адсорбциялап, адсорбцияланған мөлшерді қысымға (немесе температураға) қатысты өлшеу.

1 Газоадсорбциялық әдістердің принципі және аппаратурасы

Ең кең таралған әдіс — статикалық көлемдік әдіс (4-дәріс). Құралдың негізгі бөліктері: үлгі ұяшығы, дозалаушы көлемі бар газ жүйесі (манифольд), әртүрлі диапазондағы қысым датчиктері, вакуумдық сорғылар, сұйық азотқа арналған Дьюар ыдысы және газсыздандыру станциясы. Әдістің сапасы үлгіні дайындауға және өлшеу жағдайына байланысты.

Өлшеу тәртібі: (1) үлгіні өлшеу; (2) газсыздандыру, яғни вакуумда қыздыру арқылы ылғал мен ластаушыларды кетіру; (3) ұяшықтың бос көлемін гелиймен өлшеу; (4) үлгіні сұйық азот ваннасына салып, дозалап газ жіберу және әр нүктеде тепе-теңдікті күту; (5) деректерді өңдеу. Газсыздандыру температурасы материалға тәуелді: тым төмен температурада ылғал толық кетпейді, ал тым жоғары температурада материал құрылымы өзгеруі мүмкін. Үлгінің массасы жеткілікті болуы қажет: азот адсорбциясында ұяшықтағы жалпы бет ауданы шамамен 10–20 м²-ден кем болмағаны дұрыс, әйтпесе өлшеу қатесі артады.

Тепе-теңдіктің орнауы критерийі қысымның белгілі уақыт ішінде өзгермеуімен анықталады. Кеуек өте кіші материалдарда (микрокеуекті) диффузия баяу, сондықтан тепе-теңдік ұзақ орнайды. Мұндай жағдайда тепе-теңдікті күту уақытын ұзарту немесе аргон мен CO2 қолдану қажет.

2 Зонд газдарды таңдау

Зонд газ адсорбциясы кеуек құрылымын зерттеу нәтижесіне әсер етеді. Азот 77 К температурада әмбебап зонд болғанымен, оның молекуласының квадруполь моменті бар және бетінің полярлы топтарымен әрекеттеседі. Бұл микрокеуекті

материалдарда қосымша қателік береді. Аргонда мұндай әсер аз, сондықтан 87 К температурадағы аргон микро- және мезокеуектердің таралуын анықтауда нақтырақ болады. Бет ауданы өте аз (шамамен 1 м²/г-нан кем) материалдарда криптон қолданады: 77 К-де криптонның қаныққан бу қысымы өте төмен, сондықтан бос көлемдегі газдың мөлшері азаяды және сезімталдық артады. Ультрамикрокеуектер (шамамен 0,7 нм-ден кіші) үшін төмен температурада диффузия баяу болғандықтан, 273 К-дегі CO2 қолданылады. Зонд газдардың сипаттамалары 8.1-кестеде берілген.

Кесте 8.1 – Газоадсорбциялық зерттеуде қолданылатын зонд газдар

Газ	**T, К**	**σm, нм² (шамамен)**	**Қолданылуы**
N2	77	0,162	Әмбебап зонд: BET беті, мезокеуек, жалпы кеуек көлемі
Ar	87	0,142	Микро- және мезокеуектер, DFT арқылы кеуек таралуы
Kr	77	0,20	Беті өте аз материалдар (шамамен 1 м²/г-нан кем)
CO2	273	0,17	Ультрамикрокеуектер (шамамен 0,7 нм-ден кіші)
H2, CH4, CO2	әртүрлі	—	Сутекті және газды сақтау, жоғары қысымда өлшеу

Зонд молекуласының кинетикалық диаметрі кеуекке кіру мүмкіндігін анықтайды: шамамен N2 — 0,364 нм, Ar — 0,34 нм, CO2 — 0,33 нм, H2 — 0,289 нм. Егер кеуектің кіру ені молекула диаметрінен кем болса, молекула кеуекке енбейді (молекулалық електік әсер). Бұл құбылыс газдарды селективті бөлуде қолданылады.

3 Жоғары қысымдағы адсорбция: артық және абсолютті адсорбция

Сутекті, метанды және CO2 сақтау үшін адсорбентті жоғары қысымда зерттейді. Мұнда көлемдік немесе гравиметрлік әдістер қолданылады. Жоғары қысымда газ фазасының тығыздығы айтарлықтай болады, сондықтан тікелей өлшенетін шама — артық (excess) адсорбция nex. Ол адсорбцияланған қабаттағы газ мөлшері мен сол көлемде адсорбент болмағанда болатын газ мөлшерінің айырмасы. Абсолютті адсорбция nabs мына қатынаспен байланысады:

$$n_{ex} = n_{abs} - \rho_g V_a \qquad (1)$$

Мұндағы ρg — газдың тығыздығы, Va — адсорбцияланған фазаның көлемі. Va-ны тікелей өлшеу мүмкін емес, оны болжайды (мысалы, сұйық тығыздығы бойынша). Сондықтан абсолютті адсорбция үлгі-тәуелді жуық шама. Қысым артқанда артық адсорбция максимумнан өтіп, кейін азаяды, себебі газдың тығыздығы адсорбцияланған фазаның тығыздығына жақындайды. Газды сақтау

сиымдылығын бағалағанда тек адсорбцияланған мөлшерді емес, ыдыстың бос көлеміндегі газ мөлшерін де қосып, жалпы сиымдылықты есептеу қажет.

4 Хемосорбциялық әдістер және нәтижелерді талдау

Газоадсорбцияның екінші бағыты — селективті хемосорбция. Ол катализаторлардағы металл бөлшектерінің белсенді бетін және дисперсиясын анықтауда қолданылады. Мысалы, Pt, Pd, Ni үшін H2 немесе CO хемосорбциясы қолданылады. Хемосорбция бір қабатпен шектеледі, сондықтан хемосорбцияланған газ мөлшерінен бет атомдарының саны анықталады. Металл дисперсиясы D (беттегі атомдар үлесі):

$$D = n_{ads} \cdot SF \cdot M_M / m_M \qquad (2)$$

Мұндағы nads — хемосорбцияланған газдың мольдік мөлшері, SF — стехиометриялық фактор (бір молекулаға сәйкес келетін металл атомдарының саны), MM — металдың молярлық массасы, mM — үлгідегі металдың массасы. SF мәні металға және газға байланысты, сондықтан оны таңдау нәтижеге әсер етеді. Хемосорбцияны импульстік әдіспен (газ импульстерін жіберу), статикалық әдіспен немесе температуралық бағдарламаланған әдістермен (TPD, TPR) жүргізеді.

Соңғы сатыда нәтижелерді өңдейді: изотерма түрін IUPAC жіктемесі бойынша анықтап (3-дәріс), одан кейін бетті BET арқылы, микрокеуек көлемін t-график және Дубинин–Радушкевич арқылы, кеуек таралуын BJH немесе DFT арқылы есептейді (5–6-дәрістер). Есепте өлшеу жағдайы (зонд газ, температура, газсыздандыру тәртібі, қысым аймағы, модель) міндетті түрде көрсетіледі. Мысалы, көміртекті нанотүтікшелер мен күйені зерттегенде изотерманың бастапқы бөлігі микрокеуектерді, ал жоғары қысымдағы бөлігі бөлшектер арасындағы кеуектерді көрсетеді.

Газоадсорбциялық әдістің қосымша нұсқасы — кері газ хроматографиясы (IGC). Онда зерттелетін материал бағанның толтырғышы болады, ал зонд ретінде белгілі молекулалар (алкандар, полярлы молекулалар) өткізіледі. Ұсталу уақытына қарап беттің энергиясы мен қышқылдық-негіздік қасиеті бағаланады.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Статикалық көлемдік әдістің құрал-жабдығы мен өлшеу тәртібін сипаттаңыз.
2. Неліктен өлшеу алдында үлгіні газсыздандырады?
3. Аргон, азот, криптон, CO2 зонд газдары қандай жағдайда қолданылады?
4. Артық және абсолютті адсорбцияның айырмашылығы неде?
5. Металл дисперсиясы қалай анықталады?
6. Кері газ хроматографиясы нені өлшейді?

Әдебиеттер:

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

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

5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.