



Какую информацию можно получить из изотермы адсорбции?

Приборы серии BELSORP

Изотерма адсорбции известна как отношение между адсорбированным количеством на адсорбенте и равновесным давлением адсорбционного газа/пара при постоянной температуре. Адсорбированное количество показано на вертикальной оси (STP: стандартная температура 273,15 К и давление 101,325 кПа) и обычно связано с сухой массой адсорбента. Горизонтальная ось давления представлена как абсолютное давление выше критической температуры адсорбтива или как относительное давление (p/p_0 ; p = равновесное давление и p_0 = давление насыщенного пара) ниже критической температуры адсорбтива.

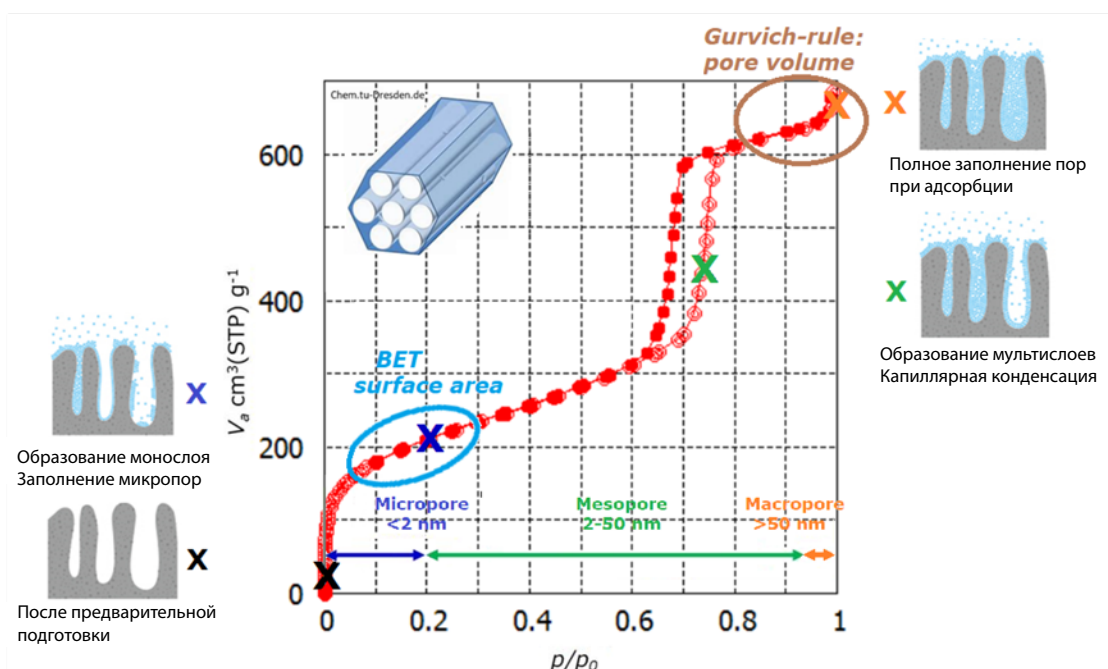


Рис. 1. Изотерма сорбции азота мезопористого диоксида кремния SBA-15 при 77 К

При анализе изотерм сорбции давление часто принимают как относительное давление в диапазоне от 0 до 1. Начиная с относительного давления, близкого к 0, на адсорбенте происходит адсорбция. Образование адсорбированных мультислоев может сопровождаться ступенчатым заполнением микропор. При более высоких относительных давлениях в мезопорах происходит капиллярная конденсация. При относительном давлении 1 поры полностью заполняются молекулами и достигается состояние насыщения. На рис. 1 показан пример изотермы сорбции азота мезопористого SBA-15.

В общем, изотерма сорбции дает информацию об удельной площади поверхности, распределении пор по размерам и объему пор. Удельную площадь поверхности обычно определяют методом БЭТ (названного в честь Брунауэра-Эмметта-Теллера) для физически адсорбированных газов, в то время как площадь поверхности Ленгмюра является предпочтительной для процессов хемосорбции (например, катализа). Согласно рекомендациям IUPAC, удельная поверхность по БЭТ может быть рассчитана в диапазоне p/p_0 от 0.05 до 0.30.^{1,2} Для микропористых материалов можно использовать более низкие относительные давления, применяя график Рукероля.³

Традиционно распределение пор по размерам оценивается в зависимости от микро- или мезопористости материала. Если ожидаются мезопористые материалы, можно использовать графики ВЖН, ДН, СІ, ІNNES, а для микропористых материалов - графики НК, SF, CY, MP. Как показано на рис. 1, диапазон низкого относительного давления от 1×10^{-8} до ~ 0.2 дает информацию о микропорах от 0.35 нм до 2 нм. Кроме того, p/p_0 от ~ 0.20 до ~ 0.96 дает информацию о мезопорах (2-50 нм) по теории капиллярной конденсации. Здесь наблюдается значительное увеличение количества адсорбции в диапазоне относительных давлений от 10^{-6} до 0.1 и около 0.75, что подтверждает наличие микро- и мезопор. Макропоры можно анализировать в диапазоне относительных давлений от ~ 0.96 , соответственно можно определять поры от 50 до 500 нм.

В последние годы NLDFT (теория нелокальной функции плотности) и GCMC (Большой канонический Монте-Карло) – методы компьютерного моделирования были разработаны в качестве метода оценки распределения пор по размерам в пористых материалах. Метод NLDFT / GCMC может проводить анализ от микропор до мезопор как единая теория, что является преимуществом по сравнению с другими теориями анализа размера пор. Кроме того, эти теории улучшают точность анализа размера микропор.

Наконец, можно проанализировать объем пор. Самый простой способ получить информацию о пористости из изотерм сорбции азота - использовать правило Гурвича.^{4,5} Предполагается, что адсорбированное количество на граничном горизонтальном плато изотермы аналогично общей адсорбционной емкости.

$$V_{total} = \frac{V_{STP} M p}{\rho R T} = V_{STP} * 1.547 * 10^{-3}$$

V_{total} = общий объем пор
 V_a = адсорбированный объем азота
 M = молярная масса молекулы азота
 p = давление при STP (STP: стандартная температура 273,15 К и давление 101,325 кПа)
 ρ = плотность жидкого азота
 R = газовая постоянная
 T = температура при STP

Это означает, что общий объем пор при относительном давлении 0.95 ($V_a = 650 \text{ см}^3/\text{г}$) составляет около $1 \text{ см}^3/\text{г}$ для SBA-15, показанного на рис. 1. Кроме того, объем пор может варьироваться на микро-, мезо-, и макропоры по t-графику. 6 Упомянутые выше методы анализа будут подробно обсуждаться в других статьях.

Ссылки

¹ M. Thommes, K. Keneko, A. V. Neimark, J. P. Oliver, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, Pure Appl. Chem. 2015, 87, 1051–1069

² Calculation of BET surface area is explained in AppNote 2

³ J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, Stud. Surf. Sci. Catal. 2007, 160, 49–56

⁴ L. Gurvich, J. Phys. Chem. Soc. Russ. 1915, 47, 805

⁵ J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids, Academic Press, London 1999.

⁶ C. Lippens, B. G. Linsen and J. H. de Boer, J. Catal., 1964, 3, 32–37 and J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel and T. J. Osinga, J. Colloid Interface Sci., 1966, 21, 405–414.