

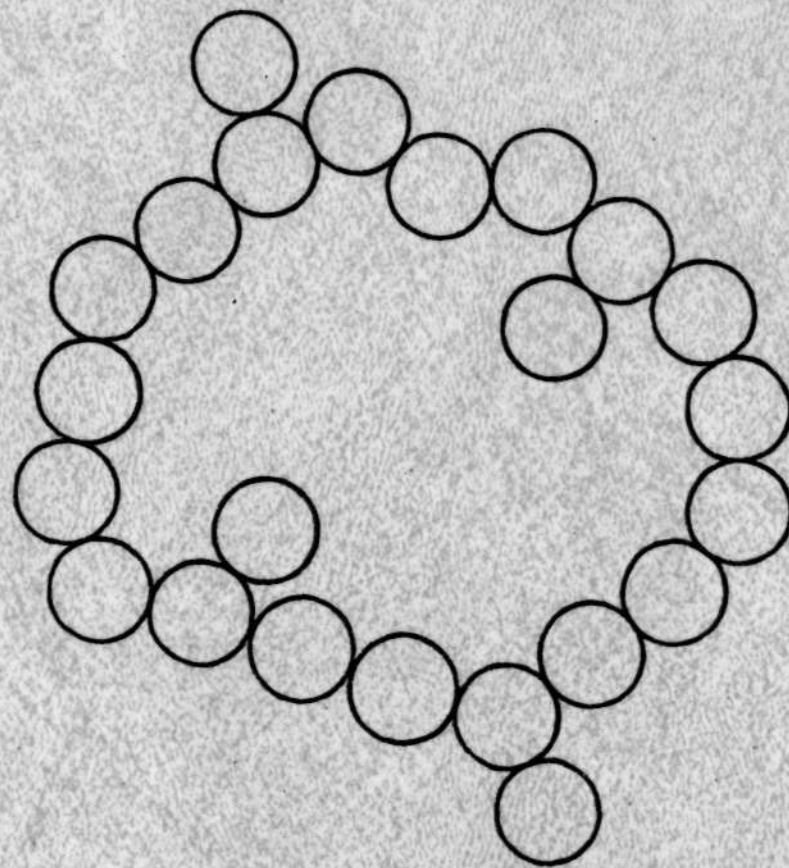
541.1  
Г743

С. Грег, К. Синг

АДСОРБЦИЯ

УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

ПОРИСТОСТЬ



Москва «Мир»

ADSORPTION, SURFACE AREA  
AND POROSITY

S. J. GREGG

Formerly of the Department  
of Chemistry, University of Exeter,  
Exeter, U. K.

Second Edition

K. S. W. SING

Department of Applied Chemistry,  
Brunel University, Uxbridge,  
Middlesex, U. K.

Academic Press

A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich,  
Publishers

London • New York  
Paris • San Diego • San Francisco  
Sao Paulo • Sydney • Tokyo • Toronto

541.1  
П 793

С. Грег, К. Синг

АДСОРБЦИЯ  
УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ  
ПОРИСТОСТЬ

2-е издание

Перевод с английского  
д-ра хим. наук, профессора А. П. Карнаухова

МОСКВА «МИР» 1984

ББК 24.5  
Г79  
УДК 541.1

Г79 Грег С., Синг К.

Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд.— М.: Мир, 1984.— 306 с., ил.

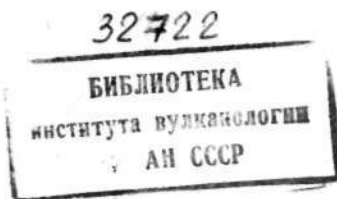
В книге известных английских ученых дано теоретическое обоснование адсорбционных методов определения геометрических характеристик дисперсных и пористых тел: удельной поверхности, объема и размера пор. Описано современное состояние этих методов и указаны их ограничения. Даны практические рекомендации для применения методов в научных исследованиях и при контроле технологических процессов.

Предназначена для научных работников, занимающихся вопросами исследования структуры дисперсных материалов,— физикохимиков, катализаторов, коллоидников, материаловедов. Может быть полезна студентам старших курсов и аспирантам соответствующих специальностей.

Г 1805000000—082  
041(01)—84 97—85, ч. 1

ББК 24.5  
541

Редакция литературы по химии



© 1982, Academic Press, Inc.  
© Перевод на русский язык, «Мир», 1984

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Хорошо известно, что многие процессы, в которых участвуют твердые тела, а именно адсорбция, гетерогенный катализ, горение, пропитка, схватывание цемента и др., в очень большой степени зависят не только от химической природы этих тел, но и от развитости их поверхности и структуры пор. Эти характеристики определяют также диффузионные, прочностные, электрические, термические и многие другие свойства твердых тел. Описанию методов измерения удельной поверхности и пористой структуры модельных и реальных систем посвящено очень много работ, но все они разбросаны по самым различным журналам. Обобщающее критическое их изложение вплоть до относительно недавнего времени практически отсутствовало; в лучшем случае в монографиях и учебниках по адсорбции и катализу, физической и коллоидной химии этим вопросам отводилось десяток страниц. Опубликованная в 1967 г. книга известных английских ученых Грега и Синга восполнила этот пробел\*. Однако в настоящее время она является библиографической редкостью, и, что самое важное, за время, прошедшее с момента ее издания, в развитии представлений об адсорбции в пористых телах и в методах их изучения достигнут значительный прогресс. По этим причинам мы считаем весьма своевременным и важным публикацию русского перевода второго издания книги Грега и Синга. В ней обобщен опыт исследований огромного количества реальных систем и критически рассмотрены теории и практика методов оценки геометрических параметров дисперсных и пористых тел.

В книге подробно описано явление физической адсорбции. Авторы детально анализируют особенности адсорбции на различных системах в зависимости от их химической природы и геометрии пор, которые приводят к характерным типам изотермы адсорбции. Далее авторы рассматривают приемы решения обратной задачи, которая является практически важной,— задачи определения геометрических характеристик из конкретной изотермы адсорбции, обсуждают возможную неадекватность прямой и обратной задач и детализируют методику измерений и расчетов.

\* Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость.— М.: Мир, 1970.

В настоящем издании достаточно полно отражен прогресс в области использования адсорбционных методов для исследования текстуры дисперсных и пористых материалов. Таковы, например, вопросы влияния силового поля твердого тела на форму мениска жидкости в порах, на процесс капиллярной конденсации, влияния капиллярных сил, растягивающих жидкость, на нижний предел размеров пор, определяемый методом капиллярной конденсации, кооперативный эффект в усилении адсорбционного потенциала в микропорах, влияние химической природы поверхности на локализацию адсорбированных молекул и, следовательно, величину площади, занимаемой ими в монослое.

Много внимания уделено прогрессивным сравнительным методам, которые позволяют достаточно точно и вместе с тем просто определять характеристики дисперсных и пористых материалов путем сравнения их с эталонами, хорошо подобранными и детально исследованными различными методами.

Авторы достаточно хорошо знакомы с работами советских ученых в рассматриваемой области, особенно с исследованиями, проведенными в школах М. М. Дубинина и А. В. Киселева. Однако часть важных работ все же не нашла отражения в книге. Советские ученые показали, что подавляющее большинство пористых тел представляют собой корпускулярные системы, состоящие из первичных частиц разной формы и разного размера, упакованных с той или иной плотностью. Морфология пор в таких системах определяется морфологией частиц, поэтому важное значение имеют методы моделирования таких систем. Однако в книге почти отсутствует информация о морфологии дисперсных и пористых тел и соответствующей их классификации. О некоторых моделях лишь упоминается в связи с расчетами пористой структуры (гл. 3) и рассмотрением усиления адсорбционного потенциала в микропорах (гл. 4). Не упомянуты работы Л. В. Радушкевича, который первым рассмотрел обратимую капиллярную конденсацию вблизи точек контакта сферических частиц адсорбентов, и лишь вскользь сказано о необратимой капиллярной конденсации в межглобульном пространстве, изученной Киселевым и Карнауковым. Совсем не отражены хроматографические методы измерения удельной поверхности, широко применяемые в Советском Союзе. Авторы, по-видимому, не успели ознакомиться с последними работами М. М. Дубинина по определению всех параметров микропористых систем на основе теории объемного заполнения микропор. В связи с этим мы сочли необходимым дать ряд примечаний и привести списки дополнительной литературы к каждой главе, где указали работы, в которых все эти вопросы рассматриваются достаточно подробно.

Книга написана исключительно просто и ясно, содержит много иллюстративного материала и поэтому вполне доступна даже тем читателям, которые только собираются заняться изучением рассмотренных в ней проблем.

Авторы использовали рекомендованные ИЮПАК обозначения различных физико-химических величин, в частности привычное советскому читателю обозначение удельной поверхности  $S$  заменено на  $A$  (чтобы не путать его с обозначением энтропии). Однако их решение (см. предисловие ко второму изданию) сохранить принятые в оригинальных работах единицы физических величин представляется нам малооправданным. В одних разделах встречаются калории, ангстремы, тонны на дюйм<sup>2</sup>, атмосферы, торры и т. д., в других — джоули, нанометры, паскали и другие современные единицы. Стремясь ввести единообразие, а также выполняя предписания принятого в странах СЭВ стандарта 1052-78 «Метрология. Единицы физических величин», мы выразили практически все встречающиеся в книге величины в единицах СИ. Исключение было сделано лишь в тех немногих случаях, когда изменение масштаба графиков могло внести ошибки. По нашему убеждению, чтобы привыкнуть к новым единицам, «почувствовать» их, необходимо как можно чаще применять их.

В заключение мы считаем своим приятным долгом поблагодарить проф. М. М. Дубинина, который любезно согласился просмотреть перевод четвертой главы. Книга Грега и Синга несомненно будет встречена советским читателем с большим интересом. Она в равной степени полезна специалистам в области адсорбции, инженерно-техническим работникам, сотрудникам научно-исследовательских и отраслевых лабораторий, проводящим многочисленные измерения геометрических характеристик дисперсных и пористых материалов, и, наконец, студентам и аспирантам, только начинающим путь в науке.

А. Карнаухов

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ  
КО ВТОРОМУ РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Советские ученые внесли выдающийся вклад в изучение высокодисперсных и пористых тел с помощью адсорбции газов. Ими развиты методы исследования широкого класса пористых структур, а их работы позволили понять фундаментальное значение адсорбционных данных на хорошо охарактеризованных поверхностях. Концепция микропористости впервые была предложена именно в Советском Союзе, и в последние годы советские ученые многое сделали для углубления наших представлений о свойствах цеолитов и других микропористых систем.

Авторы весьма признательны за то, что их второе издание, подобно первому, удостоено чести быть переведенным на русский язык. Мы весьма благодарны проф. А. П. Карнаухову за предложение перевести нашу книгу и за осуществление затем самого перевода. Мы благодарны также проф. Г. К. Борескову и проф. М. М. Дубинину за поддержку этого предложения.

С. Грег  
К. Синг

Апрель 1983 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ  
КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Главная цель второго издания этой книги остается той же, что и ее первого издания: дать критическое изложение применения адсорбционных методов для определения удельной поверхности высокодисперсных и пористых твердых тел и распределения в них пор по размерам.

Со времени выхода первого издания было опубликовано огромное число работ, посвященных адсорбционным явлениям и природе твердых поверхностей. Однако в большинстве этих работ лишь развивались уже существующие теоретические положения и экспериментальные методики, а не выдвигались принципиально новые идеи. Метод Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ), несмотря на признанную всеми недостаточность теоретических основ, по-прежнему остается наиболее широко используемым способом определения удельной поверхности. Аналогично методы, основанные на уравнении Кельвина, широко применяются для расчета распределения пор по размерам из экспериментальных адсорбционных данных. Однако последние исследования, особенно те из них, которые выполнены на хорошо охарактеризованных поверхностях, привели к более ясному пониманию возможностей и ограничений этих методов. Возрастающее значение материалов, обладающих молекулярно-ситовыми свойствами, в частности углей и цеолитов, вызвало значительный интерес к изучению свойств микропористых твердых тел и механизма заполнения микропор.

Мы не хотели, чтобы в результате введения нового материала объем книги увеличился, и поэтому несколько перестроили ее и несколько сократили материал, изложенный в первом издании, кроме того, мы ограничились рассмотрением только физической адсорбции (исключение составляет лишь раздел, посвященный ртутной порометрии). Области хемосорбции и адсорбции из растворов, которые рассматривались в первом издании, здесь опущены. Хемосорбционные процессы, как известно, зависят от химической природы поверхности и поэтому не могут быть использованы для определения общей величины поверхности. Методы определения удельной поверхности, основанные на адсорбции растворов, вопреки ожиданиям не получили развития и не превратились в рутинные. Мы также

сочли возможным не приводить описания экспериментальных методов измерения адсорбции; детальное описание различных экспериментальных методов можно найти в соответствующих публикациях, на которые даны ссылки в тексте. Наконец, мы не пытались подробно рассматривать свойства цеолитов, поскольку свойствам этих чрезвычайно важных веществ и областям их применения посвящено большое число весьма обстоятельных исследований.

Прежде чем начать писать книгу, мы должны были решить, в каких единицах — ангстремах или нанометрах следует выражать размеры молекул. После долгого обсуждения мы решили по-прежнему использовать ангстремы и считаем, что этот выбор одобрит большинство наших читателей\*. При обсуждении графических и табличных данных мы оставили те единицы, которыми пользовались авторы оригинальных работ, поскольку считаем, что лучше использовать данные в той форме, в какой они приведены в оригинале, за исключением тех случаев, когда сравниваются результаты, приводимые в разных единицах.

Второе издание, как и первое, адресовано тем работникам научно-исследовательских и промышленных лабораторий, которые не являются специалистами в области адсорбции, но работа которых прямо или косвенно связана с изучением высокодисперсных и пористых твердых тел.

В заключение мы выражаем сердечную благодарность за плодотворные дискуссии, как устные, так и письменные, д-ру Гайнесу (разделы, посвященные пористой структуре), проф. Стёкли (разделы, посвященные поверхностным силам); мы искренне благодарим д-ра Роукерола за предоставленную возможность познакомиться с его экспериментальными исследованиями в Институте калориметрии в Марселе, подтвердившими наши представления о термодинамике адсорбции, д-ра Мак-Леода — за помощь в оформлении и, наконец, но отнюдь не в последнюю очередь, мисс Ридж, с неистощимым юмором борющуюся с ужасными эскизами рисунков и в высшей степени неразборчивой рукописью и превратившей их в первоклассный машинописный текст, вполне пригодный для печати.

С. Грег  
К. Синг

Декабрь 1981 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

В этой книге мы хотели показать, как данные адсорбции на мелкозернистых и пористых твердых телах используются для определения их удельной поверхности и распределения пор по размерам. Большая часть книги посвящена методу Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) определения удельной поверхности и применению уравнения Кельвина для расчета распределения пор по размерам. Необходимая доля внимания уделена также и другим хорошо известным методам оценки удельной поверхности по данным измерений величины адсорбции, а именно методам, в основу которых положены адсорбция из растворов, теплота смачивания, хемосорбция, и методу, основанному на применении уравнения адсорбции Гиббса к адсорбции газов.

Трудно переоценить то воздействие, которое метод БЭТ оказал на области физической химии (гетерогенный катализ, адсорбция и определение размеров частиц), связанные с изучением свойств мелкозернистых и пористых твердых тел. В повседневном обиходе прочно бытует фраза: «Удельная поверхность БЭТ». Но именно столь широкое использование метода, видимо, послужило причиной недостаточного понимания его существа. Допущения, которые лежат в его основе, а также условия, при которых следует или не следует ожидать получения надежных результатов, приводят к тому, что полученные этим методом данные без должных оговорок часто принимаются в качестве не вызывающего сомнений критерия. В частности, это относится к твердым телам, которые содержат очень тонкие поры и дают изотермы типа изотермы Ленгмюра; в этом случае метод БЭТ может дать совершенно ошибочные значения удельной поверхности. Для несколько более крупных пор, шириной от десятков до сотен ангстрем, распределение пор по размерам может быть рассчитано по изотерме адсорбции с помощью уравнения Кельвина. В последнее время предложен ряд конкретных методов расчета. Однако в них очень часто либо недостаточно подчеркивались, либо вовсе упускались из рассмотрения все те ограничения, которые накладываются на область применимости результатов, и те трудности, которые связаны со свойствами реального твердого тела. Так, в хорошо зарекомендовавшем себя методе определения удельной поверхности с помощью измерений адсорбции из раствора усложнения явления,

\* О выборе системы единиц см. с. 7. — *Прим. перев.*

обусловленные конкурирующей адсорбцией растворителя, которая часто игнорируется ввиду трудности ее учета, могут полностью обесценить результаты.

Поэтому попытка дать как критическое изложение, так и оценку достоинств наиболее употребительных методов определения удельной поверхности твердых тел и распределения в них пор по размерам представляется нам своевременной. Основной упор в изложении сделан на использование данных адсорбции для указанных целей, а не на адсорбцию саму по себе. По этой причине наше описание теоретических концепций достаточно для уяснения смысла допущений, лежащих в основе различных методов, но считать его исчерпывающим нельзя. Так как мы не собирались писать учебник или исследование по адсорбции, то подбирали литературу, исходя исключительно из соображений удобства изложения и пояснения обсуждаемых положений.

Книга предназначена для работников научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий, прямо или косвенно занимающихся исследованием поверхности или структуры пор мелкозернистых или пористых твердых тел.

В заключение хотелось бы поблагодарить всех авторов и издателей, предоставивших в наше распоряжение многие из приведенных в нашей книге рисунков и таблиц. Мы в долгу перед Д. Джеганом, обратившим наше внимание на некоторые моменты начального этапа развития рассматриваемой области науки. Мы признательны профессору Амбергу, доктору Моссу, доктору Стоуну и доктору Вэлли, ознакомившим нас с некоторыми нигде не опубликованными данными. Мы благодарны также профессору А. В. Киселеву за ценный обмен мнениями. В заключение хотелось бы воздать должное терпению наших жен, которые с оптимизмом мирились с нашей занятостью в течение бесчисленных суббот и воскресений.

С. Грег  
К. Синг

Март 1967 г.

## Глава 1

### ВВЕДЕНИЕ

#### 1.1. Историческая справка

Давно известно, что пористые тела могут поглощать относительно большие объемы конденсируемых газов. Уже в 1777 г. Фонтана [1] заметил, что свежепрокаленный уголь, охлажденный под ртутью, поглощает различные газы в объемах, в несколько раз превышающих его собственный объем. В том же году Шееле [2] писал, что «воздух», выделившийся из угля при нагревании, поглощается им вновь при охлаждении. Он описал это явление следующими словами: «Я заполнил реторту наполовину ее объема очень сухим толченым углем и соединил ее с пузырем, из которого предварительно был удален воздух. Когда дно нагреваемой реторты раскалялось докрасна, пузырь переставал расширяться. Я оставлял реторту охлаждаться, воздух при этом вновь возвращался из пузыря в уголь. Я снова нагревал реторту, и воздух снова выделялся из него; когда же уголь охлаждался, воздух опять поглощался им. Таким образом воздух восемь раз переходил в пространство, заполненное углем».

Вскоре выяснилось, что величина поглощенного объема зависит от типа угля и природы газа. Предположив, что способность твердого тела к поглощению зависит от величины его поверхности, доступной для газа, Соссюр [3] в 1814 г. предвосхитил тем самым современные взгляды на сущность этого явления. А в 1843 г. Митчерлих [4] подчеркнул роль пор в угле и оценил их средний диаметр примерно в  $10^{-2}$  мм; он предположил, что диоксид углерода конденсируется в виде слоя толщиной  $5 \cdot 10^{-3}$  мм, напоминающего по свойствам жидкую уголекислоту. (В настоящее время считается, что эти два фактора — величина поверхности и пористость (или объем пор) — играют существенную роль в адсорбционных явлениях, происходящих не только на угле, но и на других самых различных твердых телах.) В результате был сделан вывод, что измеряя адсорбцию газов и паров, можно получать информацию об удельной поверхности и пористой структуре твердых тел. Последующие главы посвящены детальному рассмотрению методов, с помощью которых это можно сделать.

Термин *адсорбция*, предложенный, по-видимому, Кайзером [5] в 1881 г., первоначально означал конденсацию газов на открытых поверхностях (в отличие от *абсорбции*, в результате



которой молекулы газа проникают в массу абсорбирующего твердого тела). Адсорбция (более конкретно, физическая адсорбция) в настоящее время принята как международный термин [6], означающий обогащение (т. е. положительную адсорбцию, или просто адсорбцию) или обеднение (т. е. отрицательную адсорбцию) одного или более компонентов в межфазном слое. Еще в 1909 г. Мак-Бэн [7] предложил общий термин *сорбция* для обозначения *адсорбции* на поверхности, *абсорбции* путем проникания молекул в решетку твердого тела и, наконец, капиллярной конденсации в порах. Однако этот термин не получил широкого распространения, тогда как термином «адсорбция» часто называют поглощение, происходящее как по механизму капиллярной конденсации, так и собственно поверхностной адсорбции.

### 1.2. Изотерма адсорбции

Если твердое тело, например уголь, помещают в замкнутое пространство, заполненное газом или паром при определенном давлении, твердое тело начинает адсорбировать газ и (если оно, например, взвешивается на пружинных весах) масса его возрастает, а давление газа уменьшается. Спустя некоторое время давление становится постоянным и равным, скажем,  $p$  и масса тела перестает увеличиваться. Основываясь на законах идеальных газов, если известны объемы сосуда и твердого тела, можно, исходя из снижения давления, рассчитать количество адсорбированного газа; его можно также определить непосредственно по увеличению массы твердого тела, если в эксперименте используются пружинные весы.

В таком эксперименте вещество, адсорбированное твердым телом (*адсорбентом*), называют *адсорбатом*, а газообразное вещество, способное адсорбироваться, получило название *адсорбтива*. Адсорбция вызывается силами, действующими между твердым телом и молекулами газа. Эти силы делятся на два главных типа — физические и химические, и они вызывают физическую (или вандерваальсову) адсорбцию и хемосорбцию соответственно. Природу сил, вызывающих физическую адсорбцию, мы рассмотрим в следующем разделе; пока же заметим, что они той же природы, что и силы Ван-дер-Ваальса, вызывающие конденсацию пара в жидкость.

Количество поглощенного твердым телом газа пропорционально массе  $m$  образца и зависит также от температуры  $T$ , давления газа  $p$  и природы как твердого тела, так и газа. Если  $n$  — количество адсорбированного газа, выраженное в молях на грамм твердого тела, то

$$n = f(p, T, \text{газ, твердое тело}) \quad (1.1)$$

Для данного газа, адсорбированного на определенном твердом теле при какой-либо фиксированной температуре, уравнение (1.1) принимает следующий вид:

$$n = f(p)_{T, \text{газ, твердое тело}} \quad (1.2)$$

Если температура ниже критической температуры газа, то более приемлема другая форма этого уравнения:

$$n = f(p/p_0)_{T, \text{газ, твердое тело}} \quad (1.3)$$

где  $p_0$  — давление насыщенных паров адсорбтива.

Уравнения (1.2) и (1.3) являются уравнениями *изотерм адсорбции*, выражающих соотношение между количеством адсорбированного газа и давлением или относительным давлением при постоянной температуре.

Количество адсорбированного газа можно, конечно, выразить и другими способами, например через массу газа (обычно в миллиграммах) или через объем газа, приведенный к нормальным температуре и давлению (обычно в миллилитрах (НТД)). Однако, кроме каких-либо особых случаев, целесообразнее всего выражать количество адсорбированного газа числом молей (или иногда числом молекул). Обычное выражение «объем газа, адсорбированного при давлении  $p$ » является весьма нечетким.

В литературе приводятся десятки тысяч изотерм адсорбции, полученных для самых различных твердых тел. Тем не менее большинство изотерм физической адсорбции можно отнести к одному из пяти типов, от I до V, по классификации, впервые предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером [8] (здесь и далее БДДТ), иногда приписываемой Брунауэру, Эммету и Теллеру [9] (БЭТ) или даже одному Брунауэру [10]. Эти типы изотерм показаны на рис. 1.1. Изотермы IV и V типов имеют петлю гистерезиса, нижнюю ветвь

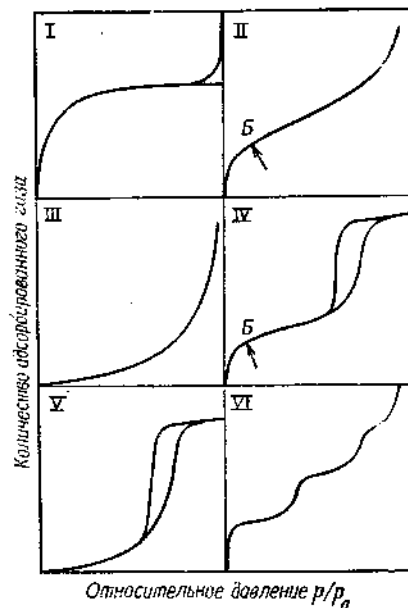


Рис. 1.1. Пять типов изотерм адсорбции (I—V) по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера [8] (БДДТ) и ступенчатая изотерма (тип VI).



которой получают, измеряя адсорбцию при последовательном добавлении газа в систему, а верхнюю ветвь — при последовательном его убавлении. Эффекты, связанные с гистерезисом, возможны также и для других типов изотерм. *Ступенчатые изотермы*, или изотермы типа VI, хотя и относительно редки, представляют определенный теоретический интерес и поэтому включены в классификацию.

Кроме пяти классических типов существуют и такие изотермы, которые трудно отнести к какому-то одному определенному типу, и таких изотерм не столь уж мало.

### 1.3. Адсорбционные силы

Как указано в предыдущем разделе, адсорбция газа твердым телом есть результат действия сил притяжения между отдельными молекулами газа и атомами или ионами твердого тела. Эти силы были изучены теоретически несколько десятилетий назад, и, хотя в последние годы в этой области достигнуты существенные успехи, они привели лишь к некоторым уточнениям, а не к фундаментальным изменениям основ теории. Поскольку во всех таких работах в силу необходимости рассматриваются идеализированные модели, развитие теории адсорбционных сил не достигло такой стадии, когда по известным или независимо определенным параметрам газа и твердого тела можно было бы детально рассчитать форму изотермы. Однако даже на данной стадии мы уже в состоянии понять природу адсорбционного процесса и роль влияющих на него факторов. Последующее рассмотрение, хотя и проведенное на элементарном уровне, позволяет предсказать, например, влияние на величину адсорбции увеличения поляризуемости молекул газа или изменения полярности твердого тела.

Силы, ответственные за адсорбцию, всегда включают дисперсионные силы притяжения и короткодействующие силы отталкивания. Кроме того, если твердое тело или газ имеет полярную природу, может сказываться воздействие электростатических (кулоновских) сил. *Дисперсионные силы* (первым их описал Лондон [11]) получили свое название из-за близкой связи их природы и природы оптической дисперсии. Эти силы возникают из-за быстрых флуктуаций электронной плотности в каждом атоме, индуцирующих электрический момент у ближайшего соседа, результатом которого и является возникновение притяжения между двумя атомами. Используя квантовомеханическую теорию возмущений, Лондон получил выражение для потенциальной энергии  $\epsilon_D(r)$  двух изолированных атомов, разделенных расстоянием  $r$ . Это выражение было развито более позд-

ними исследователями [12], и в настоящее время имеет следующий вид:

$$\epsilon_D(r) = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} - C_3 r^{-10} \quad (1.4)$$

Оно справедливо в тех случаях, когда атомы не удалены друг от друга на слишком большое расстояние. Знак «минус» означает, разумеется, притяжение. Коэффициенты  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  — это дисперсионные константы, связанные с взаимодействием мгновенных диполь-диполей, диполь-квадруполей и квадруполь-квадруполей соответственно. Из-за неизбежных неопределенностей и приближений, принятых при использовании этого выражения в конкретных расчетах, членами  $r^{-8}$  и  $r^{-10}$ , которые относительно малы, обычно пренебрегают. Упрощенное выражение имеет вид

$$\epsilon_D(r) = -C_1 r^{-6} \quad (1.5)$$

Выражение для энергии сил отталкивания, действующих на коротких расстояниях (которые возникают из-за перекрывания электронных оболочек двух атомов), также можно получить квантовомеханическими методами [13]. Так,

$$\epsilon_R(r) = B \exp(-ar) \quad (1.6)$$

где  $B$  и  $a$  — константы. Чтобы удобнее было проводить расчеты, это выражение обычно упрощают [12]:

$$\epsilon_R(r) = Br^{-m} \quad (1.7)$$

где  $B$  — эмпирическая константа; показатель степени  $m$  обычно принимается равным 12. Таким образом, общая потенциальная энергия взаимодействия между двумя атомами, или так называемый потенциал Леннарда-Джонса [14] (записывая  $C_1 = C$ ), определяется как

$$\epsilon(r) = -Cr^{-6} + Br^{-12} \quad (1.8)$$

На рис. 1.2 показана кривая зависимости  $\epsilon(r)$  от  $r$ .

Параметр  $C$  можно рассчитать, исходя из электрических и магнитных свойств двух атомов  $A$  и  $B$ , с помощью нескольких выражений. Одно из наиболее известных уравнений предложено Кирквудом и Мюллером [15]:

$$C = \frac{6\pi c^2 \alpha_A \alpha_B}{\alpha_A / \chi_A + \alpha_B / \chi_B} \quad (1.9)$$

где  $c$  — скорость света;  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  — поляризуемость;  $\chi_A$  и  $\chi_B$  — магнитная восприимчивость атомов  $A$  и  $B$ . Другое выражение дано Лондоном [11]:

$$C = (3/2) \alpha_A \alpha_B h \nu_A \nu_B / (\nu_A^3 + \nu_B^3) \quad (1.10)$$

где  $\nu_A$  и  $\nu_B$  — характеристические частоты, относящиеся к оптической дисперсии ( $h$  — постоянная Планка). И в заключение

приведем выражение, предложенное Слетером и Кирквудом [16]:

$$C = (3eh/4\pi m^{1/2}) \alpha_A \alpha_B / [(\alpha_A N_A)^{1/2} + (\alpha_B N_B)^{1/2}] \quad (1.11)$$

где  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона;  $N_A$  и  $N_B$  — число электронов, участвующих во взаимодействии атомов  $A$  и  $B$ .

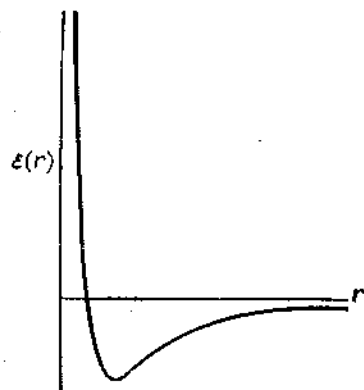


Рис. 1.2. Кривая, характеризующая изменение потенциальной энергии  $\varepsilon(r)$  двух изолированных атомов в зависимости от расстояния  $r$  между их центрами. Кривая, характеризующая изменение потенциальной энергии  $\varphi(z)$  молекулы в зависимости от ее расстояния от поверхности твердого тела, имеет подобную форму.

Прежде чем применять эти различные уравнения к адсорбции газа на твердом теле, необходимо рассмотреть [17–20] взаимодействие поверхностных слоев твердого тела  $Y$ , состоящего из атомов (или ионов) с отдельными молекулами газа  $X$ . Чтобы получить потенциал  $\varphi(z)$  отдельной молекулы газа по отношению к твердому телу, необходимо просуммировать взаимодействие каждого атома, входящего в молекулу газа  $X$ , с каждым атомом твердого тела  $Y$ .

$$\varphi(z) = \sum \varepsilon_{ij}(r_{ij}) \quad (1.12)$$

$$\text{т. е. } \varphi(z) = -C_{ij} \sum r_{ij}^{-6} + B_{ij} \sum r_{ij}^{-12} \quad (1.13)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между молекулой  $i$  в газовой фазе (или, если рассматривается сложная молекула, центром каждого ее

атома  $i$ ) и центром атома  $j$  в твердом теле. Если рассматривается определенная грань кристаллического твердого тела, различные величины  $r_{ij}$  можно выразить через единственное значение  $z$ , в этом случае  $z$  — расстояние между центром молекулы газа (или данного атома или группы атомов) и плоскостью, проходящей через центры атомов во внешнем слое твердого тела.

Однако из-за быстрого падения потенциала с расстоянием [уравнение (1.8)] на практике в расчет принимается лишь ограниченное число атомов твердого тела; более того, для больших величин  $r_{ij}$  суммирование можно заменить интегрированием. В настоящее время, используя компьютеры, суммируют все отдельные взаимодействия для 100–200 ближайших пар, а для остальных выполняют интегрирование [20].

Если твердое тело полярно, т. е. состоит из ионов или содержит полярные группы или  $\pi$ -электроны, то электрическое поле индуцирует диполи в молекуле газа  $X$  [21]. В этом случае результирующая энергия взаимодействия равна

$$\varphi_F = -(1/2) \alpha^2 F \quad (1.14)$$

где  $F$  — напряженность поля в центре молекулы и  $\alpha$  — поляризуемость молекулы. Если же, кроме того, молекула обладает постоянным диполем, ее взаимодействие с электрическим полем дает дополнительный вклад

$$\varphi_{\mu} = -F\mu \cos \theta \quad (1.15)$$

где  $\mu$  — дипольный момент молекулы и  $\theta$  — угол между направлением поля и осью диполя.

Наконец, если молекула газа обладает квадрупольным моментом  $Q$  — примерами могут служить  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ , — то

имеет место его взаимодействие с градиентом поля  $F$ , что дает еще один вклад  $\varphi_Q$  в энергию взаимодействия [22].

Таким образом, общую энергию взаимодействия  $\varphi(z)$  молекулы, находящейся на расстоянии  $z$  от поверхности, можно представить следующим выражением [23, 24]:

$$\varphi(z) = \varphi_D + \varphi_F + \varphi_{\mu} + \varphi_Q + \varphi_R \quad (1.16)$$

Здесь  $\varphi_D$  и  $\varphi_R$  соответствуют членам с  $r^{-6}$  и  $r^{-12}$  уравнения (1.8); как уже было сказано, влияние этих вкладов наблюдается во всех случаях, тогда как вклады, обусловленные электростатическими энергиями  $\varphi_F$ ,  $\varphi_{\mu}$  и  $\varphi_Q$ , определяются природой адсорбента и адсорбтива. В принципе с помощью уравнения (1.16) можно вычислить величину потенциала взаимодействия как функцию расстояния  $z$  от какой-нибудь данной молекулы до поверхности выбранного твердого тела. Однако на практике это возможно лишь для систем типа инертный газ — хлорид калия, т. е. систем, состоящих из простых газообразных молекул и твердых тел с относительно простой кристаллической решеткой, поверхность которых предположительно имеет идеальные свойства. И даже в этом случае неизбежные неопределенности таковы, что конечный результат является только грубым приближением к действительной ситуации, поскольку различные выражения, определяющие  $\varepsilon(r)$ , например соотношение, характеризующее потенциал Леннарда-Джонса 6-12, представляют собой приближения и поскольку расстояние  $z$  можно определить также лишь приближенно с помощью произвольных допущений о локализации атомов на поверхности твердого тела. Тем не менее общая форма кривой зависимости  $\varphi(r)$  от  $z$  не вызывает сомнений: она подобна кривой для двух изолированных атомов,

изображенной на рис. 1.2. Полезно заметить, что потенциал взаимодействия становится тем больше, чем меньше размер атомов твердого тела по отношению к размеру атомов газа. Причина этого в том, что число атомов твердого тела на данном расстоянии от атома газа увеличивается с увеличением плотности упаковки в твердом теле\*.

Потенциальная энергия  $\varphi(z)$  зависит не только от расстояния  $z$ , но и от положения молекулы газа на плоскости  $xy$ , парал-

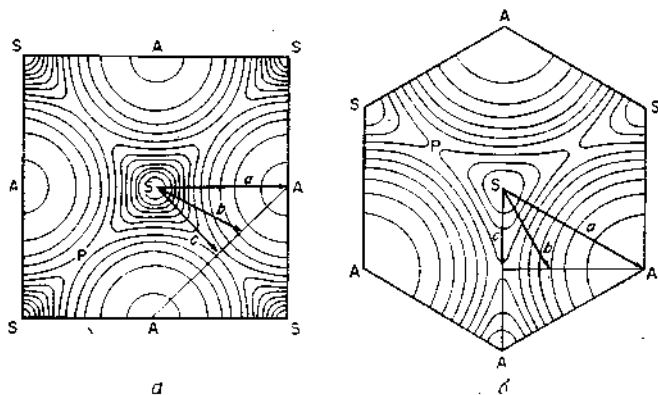


Рис. 1.3. Изопотенциальные кривые адсорбции He на твердом ксеноне [25]. а — адсорбция на плоскости (100); интервал между изопотенциальными кривыми составляет  $1,24 \cdot 10^{-22}$  Дж. б — адсорбция на плоскости (111); интервал между изопотенциальными кривыми составляет  $1,66 \cdot 10^{-22}$  Дж.

лельной поверхности твердого тела и отстоящей от нее на величину  $z$ . Для любого заданного положения потенциальная энергия адсорбции равна величине  $\varphi = \varphi_0$  в минимуме потенциальной кривой (ср. с рис. 1.2), который, очевидно, представляет собой равновесное положение.

В течение ряда лет для различных систем были выполнены расчеты  $\varphi_0$ . Рикка и соавт. [25] выбрали довольно необычный адсорбент — твердый ксенон и инертные газы — гелий, неон и аргон — в качестве адсорбтивов. С теоретической точки зрения, это пример системы с моноатомным адсорбатом, в которой должно происходить только дисперсионное взаимодействие без участия полярного взаимодействия. Рикка и соавт. [25] рассмотрели обе плоскости твердого ксенона: (100) и (111). Результаты, полученные для гелия на этих двух плоскостях, представлены на рис. 1.3 в виде контурных карт с определенными интер-

\* Обычно плотность упаковки выражается соотношением заполненного и пустого объемов; это соотношение не зависит от размера частиц. Здесь под плотностью упаковки подразумевается число частиц твердого тела в единице его объема. — Прим. перев.

валами между изопотенциальными кривыми. Особый интерес представляют места  $S$ , расположенные в центре между ближайшими соседями, точки  $P$  седловидного перевала между двумя соседними атомами ксенона и положения  $A$ , находящиеся непосредственно над этими атомами. В табл. 1.1 даны соответствующие величины  $\varphi_0$  для гелия и двух других газов. Приведенные кривые и таблица позволяют сделать следующие выводы: наиболее выгодными для адсорбции местами (максимальная энергия взаимодействия) являются положения  $S$ , расположенные в центре между атомами ксенона; с увеличением атомного номера адсорбтива [см. уравнение (1.11)] энергия постепенно возрастает; для данного адсорбтива величина  $\varphi_0$  значительно изменяется при переходе от одной точки поверхности к другой.

Таблица 1.1. Потенциальная энергия  $\varphi_0$  ( $10^{-23}$  Дж/молекула) атомов He, Ne и Ar, адсорбированных на плоскостях (100) и (111) кристаллического ксенона [25]

Адсорбированный атом	Положение на плоскости <sup>a</sup>					
	(100)			(111)		
	S	P	A	S	P	A
He	340	209	135	271	234	147
Ne	641	404	268	518	453	291
Ar	1251	855	603	1072	971	677

<sup>a</sup>  $S$  — центр квадрата [плоскость (100)] и треугольника [плоскость (111)], образованных поверхностными атомами ксенона;  $P$  — точка между соседними атомами ксенона (точка седловидного перевала);  $A$  — точка, расположенная непосредственно над поверхностным атомом ксенона.

Из приведенных в табл. 1.1 данных можно сделать также интересные выводы о подвижности адсорбированных атомов. Например, наиболее легкий путь для атома аргона на плоскости (100) от одного предпочтительного места  $S$  к другому лежит через точку  $P$  седловидного перевала, так что энергетический барьер, который ему необходимо преодолеть, равен  $(1251 - 855) \cdot 10^{-23}$ , или  $396 \cdot 10^{-23}$  Дж/молекула. Поскольку средняя тепловая энергия движения  $kT$  при 78 К равна только  $108 \cdot 10^{-23}$  Дж/молекула, то при этой температуре подвижность молекулы аргона сильно ограничена и она почти постоянно находится в непосредственной близости от места  $S$ , т. е. ее адсорбция локализованная. В то же время для находящегося на той же плоскости гелия энергетический барьер равен только  $131 \cdot 10^{-23}$  Дж/молекула, так что степень локализации молекулы

гелия низка и адсорбированные молекулы имеют высокую подвижность [17].

Подобные расчеты, выполненные Стекли и Стекли-Эванс [26] для аргона на ромбической сере, также демонстрируют заметное различие в распределении мест по энергии, например между плоскостями (011) и (111) сере.

Важный класс адсорбентов представляют собой ионные кристаллы; они в отличие от ксенона при комнатной температуре являются твердыми телами и поэтому более обычны в практике исследований. Однако ионные кристаллы значительно более сложны не только из-за наличия более одного типа атомов (ионов), но и из-за дополнительного вклада электростатических сил. Чтобы избежать дополнительных трудностей, обусловленных различной возможной ориентацией молекулы относительно поверхности, большинство исследователей также выбирали в качестве адсорбтивов инертные газы. Адсорбции на ионных кристаллах посвящен ряд работ [27—31]. Например, Хауз и Джейкок [32] провели детальные расчеты, включающие суммирование свыше чем по 3000 атомам решетки твердого тела, для адсорбции He, Ne, Ar, Kr и Xe на плоскости (100) NaCl и Ag на плоскости (100) KCl: в расчет были приняты также электростатические вклады. Из полученных в результате контурных карт для полной энергии взаимодействия  $\phi_0$  было найдено, что энергетический барьер для поступательного движения вдоль поверхности равен 3,81 кДж/моль для Xe на NaCl и только 0,53 кДж/моль для Ar на KCl. Таким образом, адсорбция ксенона на NaCl при 60 K, когда  $RT = 0,50$  кДж/моль, должна быть локализованной (это подтверждает изучение дифракции медленных электронов), в то время как адсорбция аргона на KCl при той же температуре должна быть нелокализованной.

Из различных примеров такого типа следует, что энергия адсорбции  $\phi_0$  для данного сорта мест может очень значительно варьировать при переходе от одной плоскости кристалла к другой. Для адсорбции аргона на твердом ксеноне (табл. 1.1), например, на плоскости (100) наиболее выгодны места с  $\phi_0$ , равным  $-1251 \cdot 10^{-23}$  Дж, а на плоскости (111) — места с  $\phi_0$ , равным всего  $-1072 \cdot 10^{-23}$  Дж/моль. Такое же различие найдено и для ионных кристаллов.

### Полислон

Молекулы в адсорбированном слое взаимодействуют не только с твердым телом, но и со своими соседями в слое. Это взаимодействие пренебрежимо мало, если степень покрытия поверхности  $\theta$  мала и адсорбированные молекулы находятся

далеко друг от друга, но оно становится весьма значительным при соответствующем увеличении степени заполнения  $\theta$ . Полностью заверченный монослой можно до некоторой степени рассматривать как продолжение твердого тела, и он способен взаимодействовать с молекулами газовой фазы описанным выше образом, хотя и несколько слабее. В результате при более высоких относительных давлениях образуется адсорбционный слой толщиной в несколько молекул, или так называемый полислон.

### Специфическая и неспецифическая адсорбция [23, 33]

Рассматривая влияние полярности на увеличение энергии взаимодействия, Киселев и соавт. [33—35] разделили адсорбцию на неспецифическую и специфическую. В первом случае адсорбция обусловлена соотношением только дисперсионных сил и сил отталкивания ( $\Phi_D$  и  $\Phi_R$ ), во втором — еще и действием кулоновских сил (некоторых или всех, т. е.  $\Phi_D$ ,  $\Phi_R$ ,  $\Phi_{AQ}$ ).

Киселев и соавторы разделили адсорбенты на три класса в соответствии со следующими признаками:

- I) на поверхности не содержится никаких ионов или положительно заряженных групп, например графитированная сажа;
- II) на поверхности имеются сосредоточенные положительные заряды, например группы OH на гидроксильированных оксидах;
- III) на поверхности имеются сосредоточенные отрицательные заряды, например  $=O$ ,  $=CO$ .

Адсорбаты эти же авторы разделили на четыре группы. Молекулы адсорбатов, входящих в эти группы имеют:

- а) сферически симметричные оболочки или  $\sigma$ -связи, например благородные газы, насыщенные углеводороды;
- б)  $\pi$ -связи, например ненасыщенные или ароматические углеводороды, или свободные пары электронов, например эфиры, третичные амины;
- в) положительные заряды, сосредоточенные на периферии молекул;
- г) функциональные группы с электронной плотностью или положительными зарядами, сосредоточенными на периферии, например молекулы с группами OH или  $=NH$ .

Вид суммарного взаимодействия для каждой из возможных комбинаций перечисленных типов адсорбентов и адсорбатов указан в табл. 1.2.

Энергию взаимодействия эти авторы оценили не расчетным путем, а определив экспериментально разность  $\Delta q_{st}$  изостерических теплот адсорбции (см. разд. 1.4) между подходящими

Таблица 1.2. Специфическая (с) и неспецифическая (н) адсорбция [33]

Группа адсорбата	Класс адсорбента		
	I	II	III
а	н	н	н
б	н	н+с	н+с
в	н	н+с	н+с
г	н	н+с	н+с

парами адсорбатов, причем один из членов пары принадлежал к группе а, т. е. только с неспецифическим взаимодействием. Так, на дегидроксилированном силикагеле (адсорбент класса I) теплоты адсорбции этана (группа а) и этилена (группа б) составляют 17,6 и 15,9 кДж/моль соответственно, а на гидроксилированном силикагеле (класс II) теплоты адсорбции этих же соединений равны соответственно 18,4 и 21,8 кДж/моль. Следовательно, энергия специфического взаимодействия этилена с гидроксилированным силикагелем равна  $21,8 - 15,9 = 5,9$  кДж/моль. В качестве другой пары адсорбатов были выбраны *n*-пентан (группа а) и диэтиловый эфир (группа б), теплоты адсорбции которых на графитированной саже составляют 38,5 и 37,3 кДж/моль соответственно, а на гидроксилированном силикагеле (класс II) 30,6 и 62,8 кДж/моль соответственно. Следовательно, энергия специфического взаимодействия эфира с гидроксилированным силикагелем равна примерно 32 кДж/моль.

Аргон и азот представляют собой особенно интересную пару адсорбатов, поскольку они весьма похожи друг на друга по

Таблица 1.3. Изостерические теплоты адсорбции (при степени покрытия 0,5)  $q_{st}$  азота и аргона [36]

Адсорбент	$q_{st}$ , кДж/моль		Вклад специфического взаимодействия азота $q_{st}^*$ , кДж/моль
	аргон	азот	
Графитированная сажа	11,3; 11,7	10,9; 11,3; 11,7	~0
Кремень	10,9	15,5	4,6
$\gamma$ -Оксид алюминия	8,4	11,3	2,9
Гидроксилированный силикагель	8,8; 10,1	11,7; 13,4	3,4
Дегидроксилированный силикагель	8,8	9,2	~0
Полипропилен	6,7	7,1	~0

поляризуемости и молекулярным размерам и в итоге по неспецифическому адсорбционному поведению. Из приведенных в табл. 1.3 данных следует, что на неполярных адсорбентах, например полипропилене и дегидроксилированном силикагеле, теплота адсорбции азота и аргона почти одинакова, но на таких адсорбентах, как оксид алюминия и гидроксилированный силикагель, поверхность которых может взаимодействовать с квадрупольными азота, теплота адсорбции азота значительно выше [23, 36].

#### 1.4. Термодинамика адсорбции

Уже давно известно, что адсорбция газов на твердых поверхностях сопровождается выделением тепла. Попытки термодинамического анализа теплот адсорбции предпринимались неоднократно, но лишь в последние несколько лет достигнуты успехи в установлении общей системы термодинамики адсорбции. Мы не будем выводить различные термодинамические функции, а только рассмотрим наиболее важные определения и принципы термодинамического анализа адсорбционных данных. Для более детального ознакомления с этим вопросом следует обратиться к соответствующей литературе [24, 37—40].

При термодинамическом описании физической адсорбции обычно предполагается, что адсорбент инертен, так что потеря или выигрыш энергии является результатом только изменения состояния адсорбтива вследствие его перехода на поверхность или ухода с нее. При таком подходе можно записать, что

$$\Delta_a U/n_a = u_a - u_g = \Delta_a u \quad (1.17)$$

где  $\Delta_a u$  — молярная интегральная энергия адсорбции;  $u_a$  и  $u_g$  — молярные внутренние энергии адсорбата (в адсорбированном состоянии) и адсорбтива (в газообразном состоянии) соответственно;  $n_a$  — число адсорбированных молей. Величина  $\Delta_a u$  зависит от всех видов взаимодействия адсорбент—адсорбат и адсорбат—адсорбат, начиная с нулевого покрытия и до данной поверхностной концентрации. Таким образом,  $u_a$  — это средняя молярная внутренняя энергия всех адсорбированных молекул в определенном рассматриваемом адсорбированном состоянии.

Аналогично можно определить молярную интегральную энтакпию адсорбции  $\Delta_a h$ :

$$\Delta_a h = h_a - h_g \quad (1.18)$$

Чтобы охарактеризовать состояние адсорбированной фазы, полезно оценить ее молярную энтропию  $s_a$ , определяемую как

среднюю молярную величину для всех молекул, адсорбированных во всем интервале поверхностных покрытий, вплоть до данного адсорбированного количества. Молярная интегральная энтропия адсорбции  $\Delta_a s$  определяется как

$$\Delta_a s = s_a - s_g \quad (1.19)$$

где  $s_g$  — молярная энтропия газообразного адсорбтива. Если принять, что в стандартном состоянии адсорбтив является не газообразным, а жидким, то соответствующее выражение примет вид  $(s_a - s_l)$ , где  $s_l$  — молярная энтропия жидкого адсорбтива.

В тех случаях, когда бесконечно малое количество адсорбтива  $dn_a$  переносится на поверхность при постоянном объеме газа, выделяется дифференциальная молярная энергия адсорбции\*, которая определяется как

$$\Delta_a \dot{u} = \dot{u}_a - u_g \quad (1.20)$$

где дифференциальная молярная энергия  $\dot{u}_a$  адсорбата в адсорбированном состоянии дается выражением

$$\dot{u}_a = (\partial u_a / \partial n_a)_{T, A} \quad (1.21)$$

Аналогично дифференциальная молярная энтальпия адсорбции\*\*  $\Delta_a \dot{h}$  определяется как

$$\Delta_a \dot{h} = \dot{h}_a - h_g \quad (1.22)$$

$$\text{где} \quad \dot{h}_a = (\partial h_a / \partial n_a)_{T, p} \quad (1.23)$$

И, наконец, дифференциальная молярная энтропия адсорбции  $\Delta_a \dot{s}$  определяется как

$$\Delta_a \dot{s} = \dot{s}_a - s_g \quad (1.24)$$

$$\text{где} \quad \dot{s}_a = (\partial s_a / \partial n_a)_{T, A} \quad (1.25)^{***}$$

### Определение энергии адсорбции

Термин «теплота адсорбции» определен в прежних работах несколькими способами. К сожалению, начальное и конечное состояния адсорбционной системы и условия, при которых происходит выделение теплоты, определяются не всегда адекватно. В то же время очень важно, чтобы экспериментальные данные относились к системе, в которой достигнуто равновесие.

\* В работе [40] эта величина была названа производной энергии адсорбции.

\*\* В уже упомянутой работе [40]  $\Delta_a \dot{h}$  названа производной энтальпии адсорбции и  $\Delta_a \dot{s}$  — производной энтропии адсорбции.

\*\*\* В выражениях (1.21) и (1.25)  $A$  — величина поверхности. — Прим. перев.

В простейшем случае, когда адсорбция происходит при постоянных температуре и объеме,

$$\Delta_a u = -Q_{T, V} \quad (1.26)$$

где  $Q_{T, V}$  — количество выделившейся теплоты.

При рассмотрении дифференциальной энергии адсорбции полезно представить такие условия эксперимента, при которых адсорбция происходит бесконечно медленно при постоянной температуре. В этих условиях

$$-dU = \delta Q + \delta W \quad (1.27)$$

где  $\delta Q$  — выделяющаяся теплота и  $\delta W$  — совершенная работа. Поскольку в процессе адсорбции внутренняя энергия как адсорбата в адсорбированном состоянии, так и газа меняется, то

$$-[(\partial u_a / \partial n_a) dn_a + (\partial u_g / \partial n_g) dn_g] = \delta Q + p' dV \quad (1.28)$$

где  $V$  — объем газа, так что  $\delta W = p dV$ . В замкнутой системе  $dn_a = -dn_g$ , поэтому уравнение (1.28) можно записать как

$$-\Delta_a \dot{u} dn_a = \delta Q + p dV \quad (1.29)$$

$$\text{где} \quad \Delta_a \dot{u} = (\partial u_a / \partial n_a) - (\partial u_g / \partial n_g)$$

Если газ идеальный,  $pV = n_g RT$ , так что дифференцирование при постоянной температуре дает

$$-p' dV = V' dp - RT dn_g \quad (1.30)$$

и после подстановки в (1.29) получаем

$$\Delta_a \dot{u} dn = -\delta Q + V dp + RT dn_a \quad (1.31)$$

$$\text{или} \quad \Delta_a \dot{u} = -(\partial Q / \partial n_a)_T + V'_T (\partial p / \partial n_a)_T + RT \quad (1.32)$$

Таким образом, дифференциальную молярную энергию адсорбции  $\Delta_a \dot{u}$  можно оценить калориметрически, например с помощью калориметра Кальве, если измерить малое количество тепла  $\delta Q$ , которое выделяется при малом возрастании адсорбции на  $dn_a$  при постоянной температуре.

Молярная энтальпия определяется выражением

$$h = u + pV \quad (1.33)$$

Однако, поскольку объем адсорбированной фазы очень мал по сравнению с объемом газа, это выражение можно упростить:

$$h_a = u_a \quad (\text{и} \quad \dot{h}_a = \dot{u}_a) \quad (1.34)$$

Если газ идеальный,

$$h_g = u_g + RT \quad (1.35)$$

Вычитая (1.35) из (1.34) и используя (1.20) и (1.22), при условии, что температура постоянна, получаем из уравнения (1.32) выражение

$$\Delta_a \dot{h} = -(\partial Q/\partial n_a)_T + V(\partial p/\partial n_a)_T \quad (1.36)$$

И наконец, из выражений (1.32) и (1.36) следует, что

$$\Delta_a \dot{u} - \Delta_a \dot{h} = RT \quad (1.37)$$

#### Изостерическая энтальпия (изостерическая теплота) адсорбции

Химический потенциал  $\mu_a$  адсорбата, следуя обычной практике, можно определить через свободную энергию Гиббса, свободную энергию Гельмгольца\* или внутреннюю энергию. Используя последний способ, можно записать

$$\mu_a = (\partial U_a/\partial n_a)_{s, v, n_s} \quad (1.38)$$

Это выражение справедливо при условии, что энтропия, объем и количество адсорбента ( $n_s$ ) постоянны.

Если адсорбат находится в равновесии с газом,

$$\mu_a = \mu_g \quad (1.39)$$

$$d\mu_a = d\mu_g \quad (1.40)$$

где  $\mu_g$  — химический потенциал газа, выражаемый хорошо известным уравнением

$$d\mu_g = -s_g dT + V_g dp \quad (1.41)$$

Для адсорбата в адсорбированном состоянии

$$d\mu_a = -\dot{s}_a dT + \dot{V}_a dp + (\partial \mu_a/\partial n_a)_{T, p} dn_a \quad (1.42)$$

Это выражение можно получить методами, аналогичными используемым в термодинамике растворов.

При постоянном  $n_a$  совместное решение уравнений (1.41) и (1.42) с учетом выражения (1.40) дает

$$(s_g - \dot{s}_a) dT = (V_g - \dot{V}_a) dp \quad (1.43)$$

$$\text{Следовательно, } (dp/dT)_{n_a} = (s_g - \dot{s}_a)/(V_g - \dot{V}_a) \quad (1.44)$$

\* В советской научной литературе вместо термина «свободная энергия Гельмгольца» используется термин «изохорно-изотермический потенциал» (или «изохорный потенциал»), а вместо термина «свободная энергия Гиббса» — «изобарно-изотермический потенциал» (или «изобарный потенциал»). — *Прим. перев.*

Учитывая, что  $V_g \gg \dot{V}_a$  и  $V_g = RT/p$ , получаем

$$(\partial \ln p/\partial T)_{n_a} = (s_g - \dot{s}_a)/RT = -\Delta_a \dot{s}/RT \quad (1.45)$$

$$\text{Поскольку при равновесии } \Delta_a \dot{h} = T \Delta_a \dot{s}, \quad (1.46)$$

$$\text{то } (\partial \ln p/\partial T)_{n_a} = -\Delta_a \dot{h}/RT^2 \quad (1.47)$$

Дифференциальную молярную энтальпию адсорбции часто называют *изостерической энтальпией адсорбции* или, если взят противоположный знак, *изостерической теплотой адсорбции*. Таким образом

$$(\partial \ln p/\partial T)_{n_a} = q_{st}/RT^2 \quad (1.48)$$

причем  $q_{st}$  положительна, т. е. при адсорбции теплота выделяется.

Интегрируя это уравнение, можно по экспериментальным изотермам адсорбции, полученным при двух и более температурах, вычислить  $q_{st}$ , если интервал температур достаточно мал, чтобы считать оправданным допущение о независимости  $q_{st}$  от температуры. Если изотермы получены только при двух температурах, то  $q_{st}$  находят по уравнению

$$q_{st} = [RT_2/(T_2 - T_1)] (\ln p_2 - \ln p_1)_{n_a} \quad (1.49)$$

где  $p_1$  и  $p_2$  — равновесные давления при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно и адсорбированном количестве  $n_a$ .

Если изотермы получены при нескольких температурах, то можно воспользоваться выражением

$$(\ln p)_{n_a} = -(q_{st}/RT) + \text{const} \quad (1.50)$$

Это уравнение *изостеры адсорбции* дает соотношение между  $p$  и  $T$  для данного адсорбированного количества. Изостеру можно построить из серии изотерм. Величину  $q_{st}$  в этом случае вычисляют по углу наклона изостеры, построенной в координатах прямолинейного графика.

Если, как это часто бывает, требуется получить не  $q_{st}$ , а *чистую теплоту адсорбции*  $q_{st} - q_L$ , в уравнении (1.49) или (1.50)  $p$  следует заменить на  $p/p_0$  ( $q_L$  — молярная теплота конденсации, она имеет тот же знак, что и  $q_{st}$ ).

Необходимо подчеркнуть, что  $q_{st}$ , полученная из уравнения (1.49) или (1.50), относится лишь к определенной величине  $n_a$ . Из-за энергетической неоднородности поверхности адсорбентов и взаимодействия молекул в адсорбированном слое теплота адсорбции в общем случае может весьма значительно варьиро-



вать с изменением адсорбированного количества. Поэтому необходимо повторять вычисления  $q_{st}$  для последовательных значений  $n_a$  и получить таким образом кривую зависимости  $q_{st}$  от  $n_a$ .

### 1.5. Реальные твердые тела

В разд. 1.3 уже отмечалось, что энергия адсорбции даже для идеального кристалла различается на разных его гранях. Реальные образцы твердых тел большей частью микроразличны, и соотношение различных граней, выходящих на поверхность, зависит не только от самой кристаллической решетки, но и от формы кристалла, которая может варьировать весьма значительно для отдельных кристаллитов в зависимости от условий получения образцов. В результате свойства твердого тела как адсорбента определяются не только его химической природой, но и способом получения.

В исследуемых образцах могут наблюдаться два и более типа выходящих на поверхность граней, а сами поверхности этих граней могут значительно отличаться от идеализированных моделей, рассмотренных в разд. 1.3. На поверхности реальных твердых тел возможны дефекты различных типов, в том числе ступени спайности, дислокации и точечные дефекты. *Ступени спайности* схематично изображены на рис. 1.4. Высота ступеней  $h_1$  и  $h_2$  может составлять от одного до десятков или даже сотен атомных диаметров. Их наличие установлено непосредственно с помощью электронного микроскопа и косвенно — методом многолучевой интерференции, развитым Толанским [41]. *Дислокации* представляют собой разупорядоченные области внутри кристалла; два из наиболее важных типов дислокаций — краевые и винтовые. Природу первых, вероятно, можно себе представить, исходя из двумерного их аналога, показанного на рис. 1.5, где приведена фотография «ансамбля пузырьков» [42]. Пузырьки одинакового размера имитируют атомы или ионы; вблизи Y ясно видна разупорядоченная область. К *точечным дефектам* относятся вакансии — отсутствие одного или более ионов (рис. 1.6, а), *дефекты внедрения* — один из ионов, обычно катион, внедрен в междоузлия (рис. 1.6, б) — и, наконец, *примесные дефекты* — собственный ион решетки замещен на посторонний ион. Возможна также деформация решетки; она возникает в тех случаях, когда значительная доля ионов решетки отклоняется от их равновесных положений. Деформация решетки, вероятно, обусловлена высокой концентрацией дислокаций и дефектов.

Наличие дефектов неизбежно приводит к энергетической неоднородности поверхности, так что кривые потенциальной

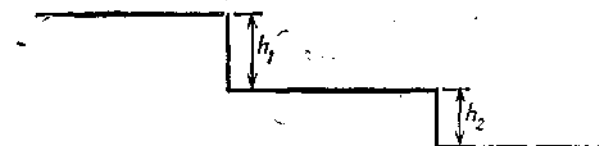


Рис. 1.4. Схематическое изображение ступеней спайности.

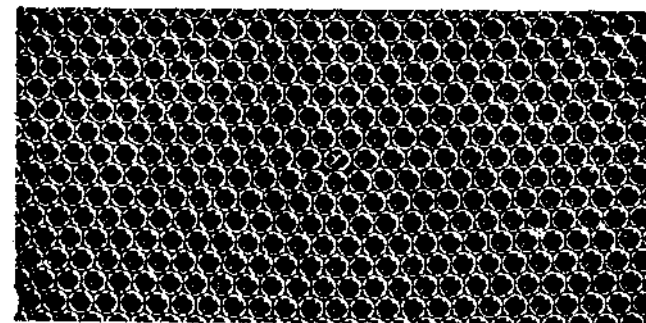


Рис. 1.5. Фотография ансамбля пузырьков, иллюстрирующая природу дислокаций. Вблизи Y видна разупорядоченная область [42].

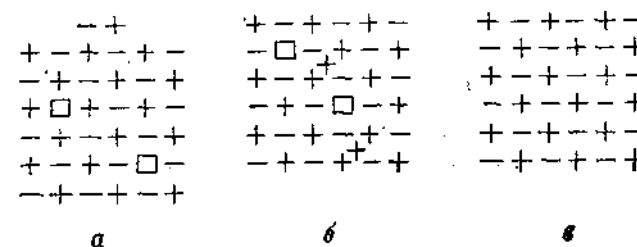


Рис. 1.6. Точечные дефекты.

а — вакансии (дефекты Шоттки); б — дефекты внедрения (дефекты Френкеля); в — идеальный кристалл.



Рис. 1.7. Изменение величины  $\phi_0$  при перемещении центра адсорбированного атома вдоль прямой, параллельной поверхности твердого тела и удаленной от нее на расстояние  $z_0$ .

а — кривая для реальной поверхности; б — кривая для идеальной поверхности.

энергии молекулы, двигающейся по воображаемой прямой, параллельной поверхности, будут меняться более сложным образом, чем в отсутствие дефектов [43]. В частности, при переходе от одной точки поверхности к другой величина  $\phi_0$  меняется нерегулярно, что исключает в общем случае возможность детального математического описания; на рис. 1.7 представлена воображаемая кривая такого характера.

Состояние поверхности лучше всего описывать распределением мест по энергиям, причем каждый минимум, типа указанного на рис. 1.7, рассматривается как адсорбционное место. Функция распределения представляет собой число мест, для которых потенциал взаимодействия лежит между  $\phi_0$  и  $\phi_0 + d\phi_0$ , и время от времени предлагаются различные виды этой функции. Один из таких видов можно получить, измеряя зависимость теплоты адсорбции от величины адсорбции. Однако, поскольку адсорбированные молекулы взаимодействуют друг с другом (причем это взаимодействие зависит от среднего расстояния между ними), а соотношение выходящих на поверхность граней кристалла обычно неизвестно, функцию распределения для данного твердого тела обычно удается найти только весьма приближенно.

Число и тип дефектов в данном образце, так же как и форма кристаллов и распределение в них выходящих на поверхность граней, в общем случае в значительной степени зависят от условий приготовления образцов. Поэтому синтез стандартного образца заданной химической природы, имеющего воспроизводимые адсорбционные свойства, остается пока настолько же искусством, насколько и наукой.

#### 1.6. Пористые и непористые твердые тела с большой удельной поверхностью

На практике методы адсорбции обычно используются для определения удельной поверхности и пористой структуры лишь высокодисперсных твердых тел или систем с развитой пористостью. Рассмотрим сначала высокодисперсные тела.

Удельная поверхность твердого тела данной массы обратно пропорциональна размеру составляющих его частиц. В идеальном случае, когда частицы имеют форму кубиков одинакового размера с длиной ребра  $l$ , удельная поверхность  $A$ , т. е. поверхность твердого тела массой в 1 грамм, определяется выражением

$$A = 6/\rho l \quad (1.51)$$

где  $\rho$  — плотность твердого тела. Если, например,  $\rho = 3$  г/см<sup>3</sup> и  $l = 1$  мкм, удельная поверхность  $A = 2$  м<sup>2</sup>/г. Для реальных

порошков, составленных из частиц различных размеров и неправильной формы, это соотношение, конечно, имеет более сложный вид, однако уравнение (1.51) тем не менее дает возможность грубо оценить порядок величины их поверхности.

Обычно частицы высокодисперсного порошка — *первичные частицы* — под действием поверхностных сил слипаются в более

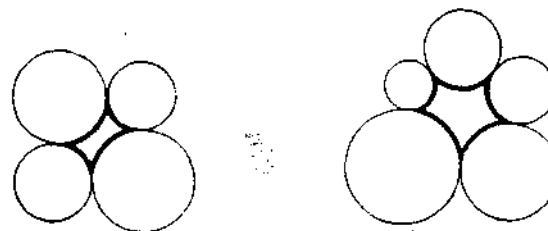


Рис. 1.8. Поры в агрегатах сферических частиц.

или менее плотные *вторичные частицы*. Если контакты между соседними частицами слабые, эти ансамбли, называемые в этом случае *агрегатами*, могут снова разрушаться. При повышенных температурах или при прессовании под давлением первичные



Рис. 1.9. Поры в агрегатах пластинчатых частиц.

частицы соединяются в более прочные вторичные частицы — так называемые *агломераты*.\*

Промежутки между первичными частицами внутри вторичных частиц и промежутки между вторичными частицами образуют пористую систему, в которой форма и размер индивидуальных пор зависят от формы и размеров первичных и вторичных частиц [46]. Хотя в принципе первичные частицы могут иметь любую форму, чаще всего встречаются глобулы и пластинки. Первичные частицы соответствующим образом приго-

\* Определения *агрегат* и *агломерат* рекомендованы Британским институтом стандартов [44]. Однако они приняты не повсеместно; так, например, в технологии красителей используются несколько другие определения [45].

товленного силикагеля представляют собой глобулы приблизительно одинакового размера, а первичные частицы оксида железа и алюмогеля опять-таки при соответствующем способе приготовления — пластинки. Стенки

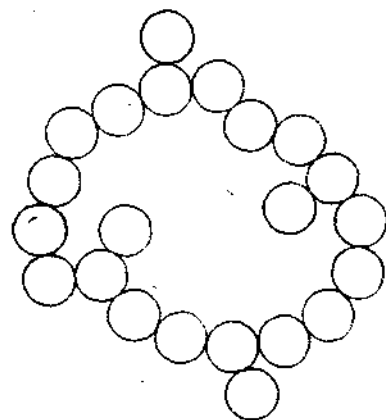


Рис. 1.10. Агрегаты сферических частиц с очень открытой структурой.

пор в агрегатах или агломератах образованы сферическими поверхностями в первом случае (рис. 1.8) и плоскими поверхностями — во втором (рис. 1.9). Детальное описание должно включать описание зависимости формы пор от распределения частиц по размерам и способа их упаковки. Между пластинками образуются клиновидные поры, а при благоприятных обстоятельствах могут образоваться щели с почти параллельными стенками (рис. 1.9). Плотность упаковки глобул можно выразить через координационное число  $N$ , т. е. среднее число соседей, находящихся в контакте с данной частицей. В идеальном случае, когда все глобулы одинаковы по размеру, при плотнейшей гексагональной упаковке  $N$  равно 12, при тетраэдрической упаковке  $N$  равно 4, а при весьма открытой структуре  $N$  может быть равно 2 (рис. 1.10).

### 1.7. Внешняя и внутренняя поверхности

Приступая к обсуждению поверхностных свойств твердых тел с большой удельной поверхностью, полезно провести различие между *внешней* и *внутренней* поверхностями. На рис. 1.8 и 1.11 жирными линиями показана внутренняя поверхность пор, а тонкими линиями — внешняя. Во многих случаях, однако, различие между внутренней и внешней поверхностями не является столь четким; если на поверхности первичных частиц имеются дефекты в виде трещин и щелей, то те из них, которые проходят глубоко внутрь частицы, образуют дополнительную внутреннюю поверхность, тогда как поверхностные трещины и подобные дефекты образуют часть внешней поверхности. Различие между двумя типами поверхности в известной степени произвольно, однако, вероятно, можно считать, что выступы и трещины, высота или глубина которых меньше, чем ширина, образуют внешнюю поверхность, а трещины, поры и полости, глубина которых больше, чем их ширина, образуют внутрен-

нюю поверхность. Несмотря на такую неопределенность проводить различие между внешней и внутренней поверхностями практически полезно; у большинства пористых тел внутренняя поверхность на несколько порядков больше, чем внешняя, и общая поверхность твердых тел является преимущественно внутренней.

Пористые тела могут образовываться не только в результате объединения первичных частиц, как это было описано выше, но и в результате удаления части вещества исходного твердого

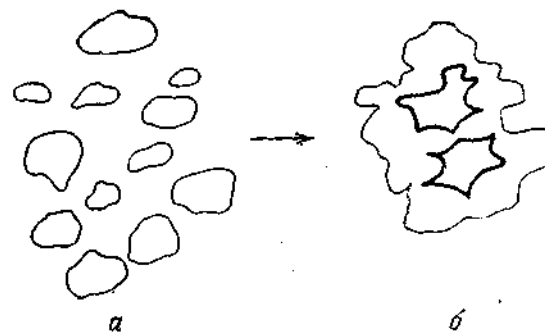
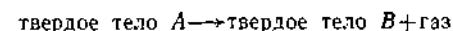


Рис. 1.11. С образованием агломерата (б) внешняя поверхность частиц (а) отчасти превращается во внутреннюю (показана жирной линией).

тела\*, что может приводить к образованию большой внутренней поверхности. Сделать это можно различными способами. Из исходного многокомпонентного материала один из компонентов можно удалить растворением или возгонкой; так, например, никель Ренея получают, обрабатывая никель-алюминиевый сплав каустической содой с целью удаления алюминия. Твердые тела с пористой структурой можно также получать при помощи химических реакций. Пример тому — контролируемое сжигание частично графитированных углеродных материалов; горение происходит вдоль каналов, которые в результате становятся длиннее и шире. Еще один способ получения пористых систем — термическое разложение типа



Примером служит производство извести: при прокаливании мела или известняка летучие компоненты удаляются и образуется система пор с развитой поверхностью. Необходимо

\* В советской литературе системы первого типа принято называть корпускулярными, второго — губчатыми. — Прим. перев.

заметить, что термин «внутренняя поверхность» обычно применяют лишь в тех случаях, когда речь идет о каналах и пустотах, имеющих выход к наружной поверхности гранулы.

Интересный пример системы с большой удельной поверхностью, которую целиком можно рассматривать как *внешнюю*, представляет собой высокодисперсный аэрозоль, состоящий из очень мелких частиц, не имеющих щелей и трещин. При осаждении аэрозоля его частицы контактируют друг с другом и образуют агрегаты. Однако, если твердые частицы аэрозоля имеют сферическую форму, площади их контактов очень малы и связи между частицами настолько слабы, что многие из них будут разрушаться при механических воздействиях. Во всяком случае, эта система может рассматриваться как открытая для образования адсорбционной пленки при проведении адсорбционного эксперимента. В благоприятных случаях осажденный образец может иметь такую открытую структуру, что его адсорбционные и иные свойства окажутся такими же, как у непористого материала. Твердые тела такого типа используются при получении стандартных изотерм адсорбции (см. разд. 2.12), которые имеют фундаментальное значение при определении удельной поверхности и пористой структуры адсорбционными методами.

### 1.8. Классификация пор по размерам: микро-, мезо- и макропоры

Существует много типов пористых систем. И в различных образцах, и в одном и том же образце отдельные поры могут значительно различаться как по форме, так и по размеру. Особый интерес во многих случаях может представлять поперечный размер пор, например диаметр цилиндрических пор или расстояние между стенками щелевидных пор. Удобная классификация пор по размерам предложена М. М. Дубининым [47]; в настоящее время она официально принята Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [6].

Таблица 1.4. Классификация пор по размерам [6]

Название пор	Размеры пор, нм
Микропоры	$<2$
Мезопоры <sup>a</sup>	$2-50$
Макропоры	$>50$

<sup>a</sup> Ранее поры этой группы обычно называли промежуточными и переходными.

Эта классификация (табл. 1.4) основана на следующем принципе: каждый интервал размеров пор соответствует характерным адсорбционным свойствам, находящим свое выражение в изотермах адсорбции. В *микропорах* благодаря близости стенок пор потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами значительно больше, чем в более широких порах, и величина адсорбции при данном относительном давлении соответственно также больше. В *мезопорах* происходит капиллярная конденсация; на изотермах наблюдается характерная петля гистерезиса. *Макропоры* настолько широки, что для них невозможно детально изучить изотерму адсорбции из-за ее близости к прямой  $p/p_0 = 1$ .

Граница между различными классами не является жестко определенной, поскольку она зависит и от формы пор, и от природы (особенно поляризуемости) молекул адсорбтива. Так, наибольший размер пор (и соответственно наибольшее  $p/p_0$ ), при котором еще наблюдается увеличение адсорбции, т. е. верхний предел размеров микропор, у различных адсорбтивов может быть различным (см. гл. 4).

Часто характерное для микропор возрастание потенциала взаимодействия и, как следствие, возрастание адсорбции прекращаются при таком относительном давлении (и соответствующем размере пор), которое еще не достигает  $p/p_0$  начала петли гистерезиса. Поэтому в последние годы микропоры принято подразделять на очень узкие — так называемые *ультрамикропоры* [48], для которых характерен эффект возрастания адсорбции, — и *супермикропоры* [49], которые находятся в интервале между ультрамикропорами и мезопорами. Обо всем этом более подробно говорится в гл. 4, посвященной микропорам. Мезопоры рассматриваются в гл. 3.

Вероятно, имеет смысл подчеркнуть, что в целом в твердых телах существует такой широкий набор размеров пор — от макропор через мезопоры и микропоры до субатомных «пор» в виде промежутков между плоскостями спайности или дислокаций и точечных дефектов, — что здесь вполне уместная аналогия со спектром длин электромагнитных волн. Она служит предостережением против (возможно, интуитивного) предположения, что природа предоставила в наше распоряжение как раз такие размеры пор, которые укладываются в предложенные наукой схемы и классификации.

### 1.9. Распределение частиц по размерам [50—55]

В этом разделе мы рассмотрим соотношение между удельной поверхностью твердых тел, состоящих из частиц, и некоторым параметром или параметрами, которые характеризуют размер

этих частиц. Мы ограничимся лишь частицами простой формы, однако примем во внимание неоднородность их размеров.

Рассмотрим сначала идеальный случай, когда образец, имеющий вид кубика с размером ребра  $l$  см, разрезан на одинакового размера кубические частицы с ребром размером  $l$ . Поверхность каждой частицы равна  $6l^2$ , а их число равно  $1/l^3$ , и, следовательно, общая поверхность этих частиц равна  $(1/l^3)6l^2 = 6/l$ . При плотности твердого тела  $\rho$  удельная поверхность  $A$  равна

$$A = 6/\rho l \quad (1.51)$$

т. е. обратно пропорциональна размеру частиц  $l$ .

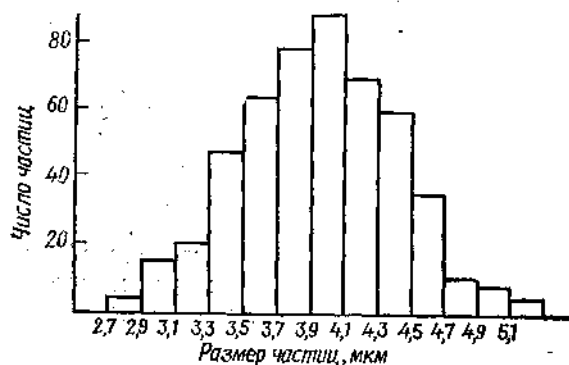


Рис. 1.12. Гистограмма, показывающая распределение числа частиц по размерам для образца порошка (построена по данным табл. 1.5) [51].

С таким идеальным случаем вряд ли кому-нибудь придется встретиться на практике; обычно частицы имеют разный размер и разную форму, чаще всего неправильную.

По-видимому, вначале целесообразно обсудить вопрос о распределении частиц по размерам. Нагляднее всего такое распределение выражается гистограммой. Предположим, что измерены диаметры 500 малых сферических частиц, беспорядочно упакованных в образце порошка. Измерения показали, что размер частиц соответствует интервалу от 2,7 до 5,3 мкм. Разделим этот интервал на 13 групп (от 2,7 до 2,9 мкм, от 2,9 до 3,1 мкм и т. д.) и укажем число частиц в каждой из них (табл. 1.5). При построении гистограммы примем, что в каждой группе все частицы имеют одинаковый диаметр, средний для данной группы. Например (рис. 1.12), 4 частицы диаметром от 2,7 до 2,9 мкм рассматриваются как одинаковые частицы диаметром

Таблица 1.5. Распределение частиц по размерам [51]

Размер частиц, мкм	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0
Число частиц	4	15	20	47	63	78	88
Размер частиц, мкм	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	
Число частиц	69	59	35	10	8	4	Всего 500

2,8 мкм, а 15 частиц диаметром от 2,9 до 3,1 мкм — как одинаковые частицы диаметром 3,0 мкм и т. д.

Предпринимались попытки найти математические функции, выражающие экспериментально определенные распределения. Математическая обработка этих результатов основывалась на предположении, что число частиц в образце достаточно велико, чтобы можно было применить статистические методы. Для образца с 500 частицами, о котором речь шла выше, трудно ожидать большего, чем приблизительное соответствие между математическим представлением и экспериментом.

Мы ограничимся только двумя типами распределения, а именно распределением Гаусса (так называемым нормальным распределением) и логарифмически нормальным распределением.

Гауссово распределение частиц по размерам дается выражением

$$y = (1/\sigma_n \sqrt{2\pi}) \exp[-(l - \bar{l})^2/2\sigma_n^2] \quad (1.52)$$

где  $y$  — плотность вероятности,  $l$  — размер данной частицы,  $\bar{l}$  — средний арифметический размер всех частиц в образце;  $\sigma_n$  — стандартное отклонение, даваемое выражением

$$\sigma_n = \sqrt{\sum (l - \bar{l})^2 n_i / N} \quad (1.53)$$

где  $N$  — общее число частиц в образце. Таким образом,  $ydl$  дает долю частиц размером между  $l$  и  $l + dl$ . Доля частиц  $n_i/N$ , размер которых соответствует, например, пределам,  $l'$  и  $l''$ , дается выражением

$$\frac{n_i}{N} = \frac{1}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} \int_{l'}^{l''} \exp[-(l - \bar{l})^2/2\sigma_n^2] dl \quad (1.54)$$

Зависимость  $y$  от  $l$  имеет вид кривой хорошо известной колоколообразной формы (рис. 1.13). Острота пика определяется величиной  $\sigma_n$ ; по мере уменьшения  $\sigma_n$  пик становится

уже. Показанная на рис. 1.13 кривая I, пик у которой острее, соответствует более однородному распределению, чем то, которое представлено кривой II.

Для твердых тел, состоящих из частиц, гауссово распределение наблюдается довольно редко, хотя некоторые примеры, могут быть найдены для аэрозолей и осадков. Гораздо более обычна несимметричная кривая (рис. 1.14), хорошо соответствующая логарифмически нормальному распределению. Нагляд-

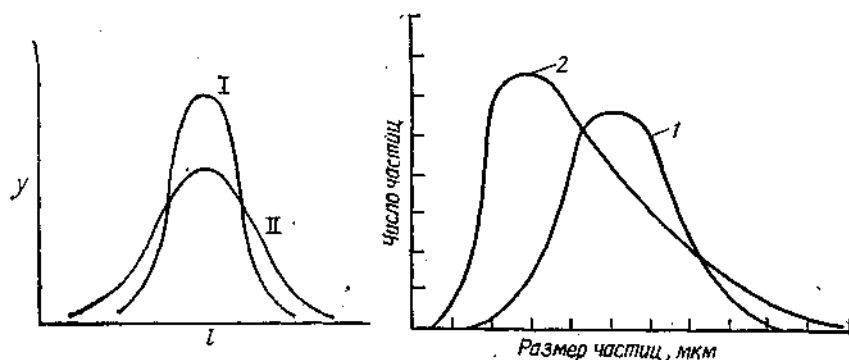


Рис. 1.13. Гауссово распределение частиц по размерам. Кривая I представляет более однородное распределение, чем кривая II.

Рис. 1.14. Вероятностные функции нормального (1) и несимметричного (2) распределения [60].

ные примеры такого распределения можно найти для систем, полученных размалыванием, крошением, дроблением.

Чтобы получить выражение для логарифмически нормального распределения, необходимо заменить  $l$  и  $\sigma$  в уравнении (1.52) на логарифмы этих величин. В результате такой замены мы получим

$$y = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln l - \ln l_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right] \quad (1.55)$$

где  $l_g$  — среднее геометрическое  $l$ , а  $\ln \sigma_g$  — стандартное отклонение  $\ln l$ .

Доля частиц, размеры которых лежат между  $l'$  и  $l''$ , дается выражением

$$\frac{n_f}{N} = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \int_{l'/\ln \sigma_g}^{l''/\ln \sigma_g} \exp \left[ -\frac{(\ln l - \ln l_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right] d \ln l \quad (1.56)$$

Кривая логарифмически нормального распределения представляет собой зависимость числа частиц от  $\ln l$ , а не от  $l$  (рис. 1.15).

Кривые распределения можно рассматривать как гистограммы, в которых ширина интервалов бесконечно мала, а распределение частиц по размерам описывается нормальным или логарифмически нормальным законом. Кривые распределения, построенные по экспериментальным данным, в большей или меньшей степени отличаются от идеальной кривой отчасти из-за того, что число частиц в образце ограничено, и отчасти из-за того, что распределение не очень точно подчиняется принятому закону. Эти причины обуславливают неправильную форму кривой логарифмически нормального распределения, показанной на рис. 1.15, которая относится к системе, состоящей всего лишь из 245 частиц.

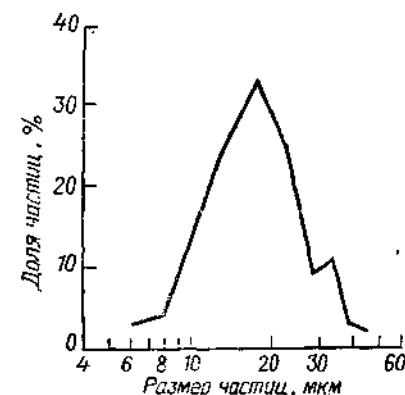


Рис. 1.15. Логарифмически нормальное распределение, полученное для системы, изученной в [60]. Неправильная форма кривой обусловлена малым числом частиц.

### 1.10. Соотношение между удельной поверхностью и размером частиц

Рассмотрим зависимость удельной поверхности от размера частиц для систем, состоящих из частиц простой формы с известной функцией распределения их по размерам.

#### Кубические и сферические частицы

Представим, что кубик твердого тела (плотностью  $\rho$ ) с ребром в 1 см раздроблен также на кубики (но неодинакового размера) и что в результате получено  $n_1$  кубиков с ребром длиной  $l_1$ ,  $n_2$  кубиков с ребром длиной  $l_2$  и т. д. и, наконец,  $n_i$  кубиков с ребром длиной  $l_i$ .

Общая поверхность кубиков определится суммой

$$n_1 6l_1^2 + n_2 6l_2^2 + \dots + n_i 6l_i^2$$

$$\text{т. е.} \quad \rho A = 6 \sum n_i l_i^2 \quad (1.57)$$

и суммарный объем, равный  $1 \text{ см}^3$ , есть слагаемое величин

$$n_1 l_1^3 + n_2 l_2^3 + \dots + n_i l_i^3$$

так что

$$1 = \sum n_i l_i^3 \quad (1.58)$$

Разделив выражение (1.57) на (1.58), получаем

$$\rho A = 6 \left( \sum n_i l_i^2 / \sum n_i l_i^3 \right) \quad (1.59)$$

Чтобы выяснить роль распределения частиц по размерам, полезно представить уравнения (1.57) и (1.58) в другой форме. Допустим, что  $n_1, n_2, \dots, n_i$  составляют доли  $v_1, v_2, \dots, v_i$  общего числа частиц  $N$ , т. е.

$$n_1 = v_1 N, \quad n_2 = v_2 N, \quad \dots, \quad n_i = v_i N$$

Допустим также, что размеры частиц составляют доли некоторого характеристического размера, в качестве которого удобно взять наиболее часто встречающийся размер  $L$ , отвечающий максимуму кривой на рис. 1.14. Таким образом,

$$l_1 = \lambda_1 L, \quad l_2 = \lambda_2 L, \quad \dots, \quad l_i = \lambda_i L$$

При этом уравнение (1.57) можно записать в такой форме:

$$A\rho = 6 \sum v_i N (\lambda_i L)^2$$

или

$$A\rho = 6NL^2 \sum v_i \lambda_i^2 \quad (1.60)$$

Выражение (1.58) соответственно примет вид

$$1 = \sum v_i N (\lambda_i L)^3$$

или

$$1 = NL^3 \sum v_i \lambda_i^3 \quad (1.61)$$

Деление выражения (1.60) на (1.61) дает

$$A\rho = (6/L) \left( \sum v_i \lambda_i^2 / \sum v_i \lambda_i^3 \right) \quad (1.62)$$

$$\text{или} \quad A = (6/\rho L) \left( \sum v_i \lambda_i^2 / \sum v_i \lambda_i^3 \right) \quad (1.63)$$

Точно такое же выражение получено для сферических частиц, только в этом случае  $L$  — наиболее часто встречающийся диаметр частиц.

Соотношение между  $v$  и  $\lambda$  дается кривой распределения, причем  $\lambda$  представляет размер частиц, выраженный в произвольных единицах\*. Так, если в результате измельчения образца кри-

\* Для каждого данного распределения единицей длины выбирается значение  $L$  — Прим. перев.

вая распределения не меняет свою форму, то  $\sum v_i \lambda_i^2$  и  $\sum v_i \lambda_i^3$  также остаются постоянными. Тогда для данной формы кривой распределения

$$A \propto 1/L\rho$$

или

$$A = f_c / L\rho \quad (1.64)$$

где коэффициент  $f_c$  приближается к шести по мере того, как отношение  $\sum v_i \lambda_i^2 / \sum v_i \lambda_i^3$  приближается к единице. Это отношение становится равным единице, если  $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_i$ , т. е. если все частицы имеют одинаковый размер, что соответствует идеальному случаю, рассмотренному в разд. 1.9 [см. соотношение (1.51)].

### Стержневидные частицы

Рассмотрим сначала стержни квадратного сечения длиной  $l$  со стороной квадрата  $d$  (рис. 1.16, б). Обозначим через  $\gamma$  отношение  $l/d$ , т. е.  $l/d = \gamma$  или  $l = \gamma d$ . Допустим, что  $\gamma$  по-

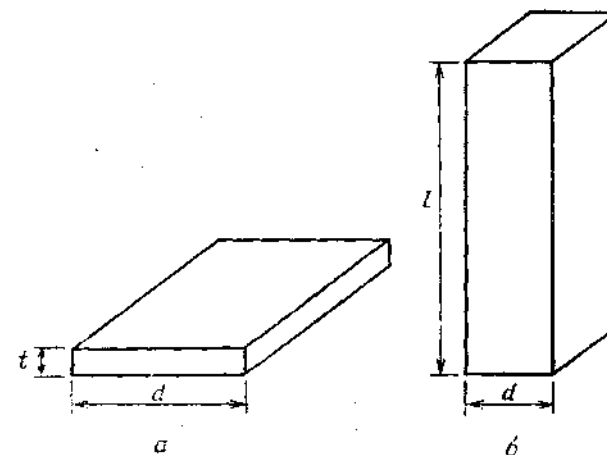


Рис. 1.16. Схематическое изображение частиц.  
а — квадратные пластинки с ребром  $d$  и толщиной  $t$ ; б — квадратные стержни длиной  $l$  и стороной квадрата  $d$ .

стоянно для всех частиц независимо от их размера, т. е. все частицы имеют одинаковую форму.

Поверхность любой из частиц равна  $4d l_i + 2d^2$  или  $2d^2 (2\gamma + 1)$ , и, следовательно, общая поверхность всех частиц определяется как

$$A\rho = \sum [n_i 2d_i^2 (2\gamma + 1)] \quad (1.65)$$



Объем любой из частиц равен  $ld^2$  или  $\gamma d^3$ , а их общий объем (равный  $1 \text{ см}^3$ ) дается выражением

$$\sum n_i \gamma d_i^3 = 1 \quad (1.66)$$

Как и раньше, примем, что

$$n_i = v_i N, \quad n_2 = v_2 N, \dots, \quad n_i = v_i N \\ d_i = \delta_i D, \quad d_2 = \delta_2 D, \dots, \quad d_i = \delta_i D$$

где  $D$  — некоторый характеристический линейный размер, скажем наиболее часто встречающаяся толщина стержня.

Уравнения (1.65) и (1.66) примут при этом следующий вид:

$$A\rho = 2ND^2(2\gamma + 1) \sum v_i \delta_i^2 \quad (1.67)$$

и

$$ND^3 \gamma \sum v_i \delta_i^3 = 1 \quad (1.68)$$

Деление выражения (1.67) на (1.68) дает

$$A\rho = \frac{2(2\gamma + 1)}{D\gamma} \frac{\sum v_i \delta_i^2}{\sum v_i \delta_i^3} \quad (1.69)$$

или

$$A = \frac{4}{D\rho} \left(1 + \frac{1}{2\gamma}\right) \frac{\sum v_i \delta_i^2}{\sum v_i \delta_i^3}$$

Если частицы тонкие и очень длинные ( $\gamma \gg 1$ ), уравнение (1.69) принимает вид

$$A = \frac{4}{D\rho} \frac{\sum v_i \delta_i^2}{\sum v_i \delta_i^3} \quad (1.70)$$

Таким образом, для данной кривой распределения получаем

$$A = f_v / D\rho \quad (1.71)$$

где  $f_v$  — параметр, который приближается к четырем по мере того, как отношение  $\sum v_i \delta_i^2 / \sum v_i \delta_i^3$  приближается к единице, т. е. по мере того как частицы становятся все более одинаковыми.

Для цилиндрических стержней диаметром  $d$  и длиной  $l$  также действительны выражения (1.69) — (1.71).

#### Пластиначатые частицы

Допустим, что частицы имеют квадратное сечение со стороной  $d$  и что толщина их равна  $t$  (рис. 1.16, а). Поверхность такой частицы равна

$$2d_i^2 + 4d_i t_i$$

Если отношение  $d/t$  (примем его одинаковым для всех частиц) обозначить через  $\gamma$ , то  $d = \gamma t$  и поверхность частицы определится как

$$2\gamma^2 t_i^2 + 4\gamma t_i^2, \quad \text{т. е. } 2\gamma t_i^2 (\gamma + 2)$$

Общая поверхность всех частиц, если их объем равен  $1 \text{ см}^3$ , составит

$$A\rho = \sum t_i^2 2\gamma (\gamma + 2) \quad (1.72)$$

Можно, как и раньше, выразить

$$n_i = v_i N, \quad n_2 = v_2 N, \dots, \quad n_i = v_i N \\ t_i = \tau_i T, \quad t_2 = \tau_2 T, \dots, \quad t_i = \tau_i T$$

При этом уравнение (1.72) примет следующий вид:

$$A\rho = 2NT^2\gamma(\gamma + 2) \sum v_i \tau_i^2 \quad (1.73)$$

Объем любой такой частицы равен  $d_i^2 t_i$  или  $\gamma^2 t_i^3$ , и общий объем всех частиц (равный  $1 \text{ см}^3$ ) дается выражением

$$\sum v_i N \gamma^2 \tau_i^3 T^3 = 1 \\ NT^3 \gamma^2 \sum v_i \tau_i^3 = 1 \quad (1.74)$$

Деление выражения (1.73) на (1.74) дает

$$A\rho = \frac{2}{T} \frac{\gamma + 2}{\gamma} \frac{\sum v_i \tau_i^2}{\sum v_i \tau_i^3} \quad (1.75)$$

$$A = \frac{2}{T\rho} \left(1 + \frac{2}{\gamma}\right) \frac{\sum v_i \tau_i^2}{\sum v_i \tau_i^3} \quad (1.76)$$

Если частицы очень тонкие ( $t \ll d$ ), то  $\gamma (= d/t)$  будет много больше двух и выражение (1.75) примет такой вид:

$$A = \frac{2}{T\rho} \frac{\sum v_i \tau_i^2}{\sum v_i \tau_i^3} \quad (1.77)$$

Таким образом,

$$A = f_p / T\rho \quad (1.78)$$

где  $f_p$  — коэффициент, который приближается к двум по мере того, как отношение  $\sum v_i \tau_i^2 / \sum v_i \tau_i^3$  приближается к единице, т. е. по мере того, как частицы становятся все более одинаковыми.

Если частицы имеют не квадратное, а круглое сечение диаметром  $d$  и толщину  $t$ , соотношения (1.76) — (1.78) сохраняют свою силу.

Из изложенного в данном разделе следует, что удельная поверхность обратно пропорциональна размеру частиц, а если частицы длинные или тонкие, она зависит в первую очередь от *минимальных размеров*. Именно толщина пластинок или стержней определяет их удельную поверхность.

До сих пор мы рассматривали удельную поверхность как функцию независимой переменной — размера частиц. На практике чаще приходится иметь дело с обратной задачей — из удельной поверхности дисперсных тел (которая определяется методами, рассмотренными в последующих главах) требуется установить размер частиц.

В тех редких случаях, когда известно, что твердое тело состоит из кубических или сферических частиц одинакового размера, эта задача решается просто. Из уравнения (1.51) имеем

$$l = 6/\rho A \quad (1.79)$$

где  $l$  — длина ребра кубических или диаметр сферических частиц.

В тех еще более редких случаях, когда частицы твердого тела представляют собой стержни или пластинки равного размера, можно использовать соответственно уравнение (1.71) с  $f_v = 4$  или уравнение (1.78) с  $f_p = 2$ , если и стержни, и пластинки очень тонкие.

Во всех остальных случаях величина  $l$ , вычисленная из удельной поверхности, представляет собой *средний размер* частиц. Если определенные данные о форме частиц отсутствуют, то используя уравнение (1.79) и подставляя в него величину  $A$ , получают так называемый *средний диаметр* частиц:

$$\bar{d}_{rs} = 6/\rho A \quad (1.80)$$

Сравнение уравнений (1.80) и (1.59) показывает, что

$$\bar{d}_{rs} = \sum n_i l_i^3 / \sum n_i l_i^2 \quad (1.81)$$

Поскольку числитель правой части уравнения (1.81) имеет размерность объема, а знаменатель — размерность поверхности, то величину  $\bar{d}_{rs}$  называют *объемно-поверхностным средним диаметром* частиц.

Делались попытки связать форму частиц с так называемыми факторами объема и факторами формы [52, 54]. Из общего рассмотрения следует, что объем  $v$  частиц  $\rho$  грамм твердого тела пропорционален  $\sum n_i X_i^3$  и поверхность  $A\rho$  пропорциональна  $\sum n_i X_i^2$ , т. е.

$$v = \alpha_v \sum n_i X_i^3 = 1, \text{ а } A\rho = \alpha_s \sum n_i X_i^2$$

где  $\alpha_v$  — объемный фактор формы,  $\alpha_s$  — поверхностный фактор формы и  $X_i$  — линейный размер частиц. Следовательно,

$$A\rho = \frac{\alpha_s \sum n_i X_i^2}{\alpha_v \sum n_i X_i^3} \quad (1.82)$$

Численные значения  $\alpha_v$  и  $\alpha_s$  для определенного образца зависят от того, какой линейный размер выбран, и рассчитать их а priori можно только в простейших случаях. Однако на практике даже приближенная оценка этих величин почти всегда оказывается достаточной. С этой целью в качестве  $X$  лучше всего использовать *средний диаметр проекции* [52]  $d_p$ , который определяется как диаметр круга, имеющего ту же площадь, что и площадь проекции частицы на плоскость, параллельную плоскости ее наибольшей устойчивости.  $d_p$  определяется при исследовании образца под микроскопом, и поэтому вклад, обусловленный *толщиной* частицы, т. е. размером, перпендикулярным плоскости наибольшей устойчивости, не учитывается. Для правильных кубов и сфер величина отношения  $\alpha_s/\alpha_v (=K)$  равна, конечно, шести. Изучая частицы песка, Фэйр и Хэтч [56] нашли, что для округлых частиц  $K=6,1$ , для стертых  $K=6,4$ , а для заостренных  $K=7,7$ . Для молотого кварца Картрайт [57] получил  $K$  в интервале от 14 до 18, однако в этом случае удельная поверхность была определена по адсорбции азота (см. разд. 2.7) и, вероятно, включала внутреннюю поверхность\*.

### 1.11. Применение адсорбционных методов

Изучение адсорбции газов твердыми телами может дать ценную информацию об их удельной поверхности и пористой структуре. Список адсорбтивов, используемых в этих целях, весьма невелик; чаще всего адсорбтивом служит азот при температуре кипения (77 K).

Если адсорбция газа твердым телом описывается изотермой II типа, то это указывает на то, что твердое тело является непористым, а изотерма IV типа характеризует его как мезопористое. Из обоих типов изотерм (в отсутствие осложняющих обстоятельств) можно рассчитать удельную поверхность образца

\* На первый взгляд может показаться удивительным, что все значения  $\alpha_s/\alpha_v$  превышают 6, в то время как множители в уравнениях (1.69) и (1.65) или (1.69) и (1.77) меньше 6. Причина состоит в том, что в этих уравнениях  $L$  и  $T$  — это минимальные размеры частиц, в то время как в уравнении (1.81)  $X$  — средний диаметр проекции. Для пластинчатых частиц  $X$  совсем не учитывает толщину  $T$ , а для стержнеобразных частиц  $X$  приблизительно пропорционален среднему геометрическому максимального и минимального размеров частицы.

(см. гл. 2). Наиболее широко для определения удельной поверхности высокодисперсных твердых тел в настоящее время используется адсорбция азота при температуре его кипения [58]. Изотермы IV типа позволяют также оценить распределение пор по размерам (см. гл. 3).

В гл. 4 будет показано, что изотермы I типа характерны для микропористых адсорбентов. Детальная интерпретация таких изотерм пока еще спорна, однако большинство исследователей, по-видимому, согласно с тем, что понятие «удельная поверхность микропористых тел» вряд ли имеет какую-нибудь ценность\* и что, хотя из такого типа изотерм можно определить общий объем микропор, оценить распределение пор по размерам можно лишь весьма грубо.

Изотермы III и V типов (гл. 5) характерны для систем с очень слабым взаимодействием адсорбент—адсорбат, и встречаются они реже, чем изотермы трех других типов. Изотермы III типа наблюдаются для непористых тел, и пока еще сделаны только первые шаги в их использовании для оценки удельной поверхности. Изотермы V типа указывают на наличие пористости; в настоящее время они почти не используются ни для определения удельной поверхности, ни для изучения пористой структуры.

Одним из наиболее важных примеров использования результатов определения удельной поверхности является оценка размера частиц высокодисперсных твердых тел. Выше уже говорилось, что между этими двумя параметрами существует обратная зависимость. Адсорбционным методом можно определять удельные поверхности порошков с частицами размером менее 1 мкм, для которых методы оптической микроскопии непригодны. Если, как это обычно и бывает, размеры частиц порошка соответствуют некоторому интервалу величин, определив удельную поверхность, можно непосредственно оценить средний размер частиц. Если же определение размеров частиц проводится каким-либо микроскопическим методом — оптическим или электронно-микроскопическим в сочетании с оптическим, — то сначала определяются размеры большого числа частиц, входящих в состав достаточно представительного образца, а затем по полученным таким образом данным рассчитывается средний размер частиц.

Активные твердые тела широко используются как адсорбенты газов и паров, и удельная поверхность таких твердых тел является наиболее важным параметром, характеризующим их

\* Авторы имеют ввиду удельную поверхность микропористых систем, определенную методом БЭТ (см. разд. 4.4 и статью [7] в списке дополнительной литературы). — *Прим. перев.*

адсорбционные свойства при низких и средних относительных давлениях. Распределение пор по размерам и общий объем пор наиболее важны для характеристики адсорбционной способности при относительных давлениях, скажем 0,3 или 0,4. Большинство гетерогенных катализаторов представляют собой твердые тела с большой удельной поверхностью; их эффективность определяется величиной поверхности  $A'$ , доступной для молекул реагентов в условиях лабораторного или промышленного проведения процессов. Величина  $A'$  составляет определенную долю общей удельной поверхности, однако насколько велика эта доля, зависит от степени доступности поверхности, определяемой скоростью транспорта молекул реагентов от внешних границ гранул катализатора к различным участкам их внутренней поверхности. Степень доступности в свою очередь зависит от распределения пор по размерам в этих гранулах.

### 1.12. Некоторые полезные определения

В заключение мы приведем (табл. 1.6) некоторые термины, прямо или косвенно относящиеся к определению удельной поверхности и пористости как массивных твердых тел, так и систем, состоящих из отдельных частиц.

Таблица 1.6. Некоторые полезные определения [59] \*

Открытая пора (open pore)	Полость или канал, связанные с внешней поверхностью твердого тела
Закрытая пора (closed pore)	Полость, не связанная с внешней поверхностью
Пустота (void)	Пустое пространство (промежутки) между частицами
Истинная плотность (true density)	Частное от деления массы твердого тела на его объем за вычетом открытых и закрытых пор
Эффективная плотность <sup>б</sup> (effective solid density)	Плотность твердого тела, измеренная с помощью жидкости методом вытеснения
Пористость (porosity)	Отношение объема открытых пор к общему объему пористого твердого тела
Агломерат <sup>в</sup> (agglomerate)	Ансамбль жестко связанных друг с другом частиц
Агрегат <sup>в</sup> (aggregate)	Ансамбль рыхло и слабо связанных частиц

\* Во избежание путаницы и недоразумений мы сочли необходимым привести также английские наименования этих терминов. — *Прим. перев.*

<sup>б</sup> Частным случаем эффективной плотности является кажущаяся плотность (термин, принятый в советской литературе), которую получают делением массы твердого тела на его полный объем (включая объем пор), определяемый в пикнометре, заполняемом ртутью (см. статью [6] в списке дополнительной литературы). — *Прим. перев.*

<sup>в</sup> См. примечание к разд. 1.6.

## Литература

1. Fontana F., *Memorie Mat. Fis. Soc. Ital. Sci.*, **1**, 679 (1777).
2. Scheele C. W., *Chemical Observations on Air and Fire*, 182 (1780).
3. De Saussure N. T., *Gilbert's Ann.*, **47**, 113 (1814).
4. Mitscherlich E., *Pogg. Ann.*, **59**, 94 (1843).
5. Kayser H., *Wied Ann.*, **14**, 451 (1881).
6. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, **31**, 578 (1972).
7. McBain J. W., *Z. Phys. Chem.*, **38**, 471 (1909); *Phil. Mag.*, **18** (6), 916 (1909).
8. Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S., Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
9. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
10. Брунауэр С., *Адсорбция газов и паров*.— М.: ИЛ, 1948, с. 781.
11. London F., *Z. Physik*, **63**, 245 (1930); *Z. Physik. Chem.*, **11**, 222 (1930).
12. Young D. M., Crowell A. D., *Physical Adsorption of Gases*, pp. 9, 18, Butterworths, London, 1962.
13. Abrahamson A. A., *Phys. Rev.*, **130**, 693 (1963).
14. Lennard-Jones J. E., *Physica (Eindhoven)*, **4**, 941 (1937).
15. Kirkwood J. G., *Phys. Zeits.*, **33**, 57 (1932); Muller A., *Proc. Roy. Soc.*, **154A**, 624 (1936).
16. Slater J. C., Kirkwood J. G., *Phys. Rev.*, **37**, 682 (1931).
17. Steele W. A., *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, p. 13, Pergamon Press, Oxford, 1974.
18. Barrer R. M., *Proc. Roy. Soc.*, **A161**, 476 (1937).
19. Crowell A. D., Young D. M., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1080 (1953).
20. Augul N. N., Kiselev A. V., *Chem. Phys. Carbon*, 1970, p. 1.
21. Де Бур Я. X. В кн.: *Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций*.— М.: ИЛ, 1959, с. 18.
22. Drain L. E., Morrison J. L., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 654 (1953).
23. Barrer R. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 415 (1966).
24. Barrer R. M., *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, p. 174, Academic Press, London and New York, 1978.
25. Ricca F., *Suppl. Nuovo Cimento*, **1**, 5, 339; Ricca F., Pisani C., Garrone E., in "Adsorption-Desorption Phenomena", *Proc. 2nd Intern. Conf.*, 1971, p. 111, Academic Press, London and New York, 1972; Pisani C., Ricca F., Roetti C., *J. Phys. Chem.*, **77**, 657 (1973).
26. Stoeckli-Evans H., Stoeckli F., *Helvetica Chim. Acta*, **58**, 194 (1975).
27. Orr W. J. C., *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1247 (1939).
28. Honig J. M., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **58**, 749 (1954).
29. Anderson P. J., Horlock F. R., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 251 (1969).
30. Anderson P. R., *Surface Sci.*, **27**, 60 (1971).
31. Leard M., Mellier A., *Compt. Rend.*, **B272**, 1477 (1971).
32. House W. A., Jaycock M. J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **70**, 1348 (1974).
33. Kiselev A. V., *Discuss. Faraday Soc.*, **40**, 205 (1965).
34. Kiselev A. V., Kovaleva N. V., Nikitin Yu. S., *J. Chromatography*, **58**, 19 (1971).
35. Gurthoys G., Davydov V. Ya., Kiselev A. V., Kuznetsov B. V., *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 58 (1974).
36. Sing K. S. W., Ramakrishna V. R., *Colloques Internationaux de Centre National de la Recherche Scientifique*, No. 201, 435 (1971).
37. Hill T. L., *J. Chem. Phys.*, **15**, 767 (1947).
38. Everett D. H., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 453, 942, 957 (1950).
39. Létouart C., Rouquerol F., Rouquerol J., *J. Chim. Phys.*, **70**, 559 (1973).
40. Rouquerol F., Rouquerol J., Everett D. H., *Thermochimica Acta*, **41**, 311 (1980).

41. Tolansky S., *Multiple Beam Interferometry of Surfaces and Films*, Oxford University Press, London, 1948.
42. Bragg W. L., Nye J. F., *Proc. Roy. Soc.*, **190A**, 474 (1947).
43. Ross S., Olivier J. P., *Physical Adsorption*, Interscience, New York, 1964.
44. British Standard 2955 (1958); British Standard 4359: Part 2 (1971).
45. Sappok R., Honigmann B., in "Characterization of Powder Surfaces", p. 239, Academic Press, London and New York, 1976.
46. Карнаузов А. П., *Кинетика и катализ*, **8**, 172 (1967).
47. Дубинин М. М., *Ж. физ. химии*, **34**, 959 (1960); *Chem. Rev.*, **60**, 235 (1960).
48. Brunauer S., in "Surface Area Determination", *Proc. Int. Symp.* 1969 (eds. D. M. Everett and R. M. Ottewill), p. 90, Butterworths, London, 1970.
49. Dubinin M. M., in "Characterisation of Porous Solids", *Proc. Int. Symp.* 1978 (eds. S. J. Gregg, K. S. W. Sing and H. F. Stoeckli), p. 1, Soc. Chem. Ind., London, 1979.
50. Orr C., Dalla Valle J. M., *Fine Particle Measurement*, Macmillan, London, 1959.
51. Herdan G., "Small Particle Statistics", Butterworths, London, 1960.
52. Heywood H., *Proc. Intern. Symp. on Surface Area Determination* (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), p. 375, Butterworths, London, 1970.
53. Heywood H., in "Particle Size Analysis", 1970 (eds. M. Groves and J. L. Wyatt-Sargent), p. 1, Soc. Analytical Chem., London, 1972.
54. "Particle Size Analysis", *Proc. Conf. Analytical Div. Chem. Soc.* 1977 (ed. M. J. Groves), Heyden, London, 1978.
55. Allen T., "Particle Size Measurement", 2nd ed., Chapman and Hall, London, 1975.
56. Fair G. M., Hatch L. P., *J. Amer. Waterworks Assoc.*, **25**, 1551 (1933).
57. Cartwright J., *Ann. Occup. Hygiene*, **5**, 163 (1962).
58. British Standard 4359, Pt. 1 (1969); draft revision (1981).
59. Sing K. S., in "Characterization of Powder Surfaces" (eds. G. D. Parfitt and K. S. W. Sing), p. 3, Academic Press, London and New York, 1976.
60. Dalla Valle J. M., "Micromeritics", Pitman, New York, 1948.

## Дополнительная литература

1. Киселев А. В., *Поверхностные явления, адсорбция*. В кн.: *Курс физической химии/Под ред. Герасимова Я. И.*— М.: Госхимиздат, 1963, с. 435.
2. Авеуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П., *Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях*.— М.: Химия, 1975.
3. Джейкок М., Парфит Г., *Химия поверхностей раздела фаз*.— М.: Мир, 1984.
4. Карнаузов А. П., *Строение, классификация и моделирование пористых материалов*. В кн.: *Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов*.— Новосибирск, Наука, 1978, с. 231.
5. Адамсон А., *Физическая химия поверхностей*.— М.: Мир, 1979.
6. Ионе К. Г., Карнаузов А. П., Кеон Е. Е., *Кинетика и катализ*, **12**, 1264 (1971).
7. Карнаузов А. П., *В кн.: Адсорбция в микропорах*.— М.: Наука, 1983, с. 200.

**ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ  
НЕПОРИСТЫМИ ТВЕРДЫМИ ТЕЛАМИ.  
ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ II ТИПА**

## 2.1. Введение

Физическая адсорбция газов непористыми твердыми телами в большинстве случаев описывается изотермами адсорбции II типа. В принципе из такой изотермы адсорбции, полученной для данного газа на определенном образце твердого тела, можно определить *емкость монослоя* для этого образца, которую в свою очередь можно использовать для вычисления его удельной поверхности. Емкость монослоя определена как количество адсорбата, которое можно определенным образом разместить в полностью заполненном адсорбционном слое толщиной в одну молекулу — *монослой* — на поверхности единицы массы (1 г) твердого тела. Из емкости монослоя  $n_m$  (выраженной в молях адсорбата) в расчете на грамм адсорбента удельная поверхность  $A$  как поверхность 1 г твердого тела вычисляется по простому уравнению:

$$A = n_m a_m L \quad (2.1)$$

где  $a_m$  — средняя площадь, занимаемая молекулой адсорбата в заполненном монослое, и  $L$  — число Авогадро. Если адсорбированное количество выражено в других единицах, вводится соответствующий коэффициент. Так, если адсорбция выражена в граммах, а  $a_m$  в  $\text{нм}^2$  на одну молекулу, то

$$A = (x_m/M) a_m L \cdot 10^{-18} \quad (2.2)$$

где  $M$  — молекулярная масса адсорбата,  $x_m$  — емкость монослоя в граммах на грамм твердого тела,  $A$  — удельная поверхность в квадратных метрах на грамм.

Если емкость монослоя выражена в виде объема газа при нормальных условиях (НТД) и имеет величину  $v_m$  (мл/г), то удельная поверхность ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) составит

$$A = (v_m/22\,414) a_m L \cdot 10^{-18} \quad (2.3)$$

Чтобы получить величину емкости монослоя из изотермы, необходимо дать количественную интерпретацию последней. Ни одна из теорий, выдвинутых в разное время, не решает эту задачу полностью. Наиболее успешной и наиболее известной попыткой является теория Брунауэра, Эммета, Теллера. Хотя она основана на очень простой модели и поэтому неоднократно

критиковалась, выведенное этими авторами уравнение, так называемое уравнение БЭТ, привело к замечательному успеху в определении удельной поверхности из изотерм адсорбции II типа.

## 2.2. Модель БЭТ [1]

Теория БЭТ основана на кинетической модели адсорбционного процесса, выдвинутой Ленгмюром [2] более 60 лет назад. В этой модели поверхность твердого тела рассматривается как совокупность адсорбционных мест. В состоянии динамического равновесия скорость конденсирующихся на свободных местах молекул газовой фазы равна скорости испарения молекул с занятых мест.

Если доля свободных и занятых мест равна  $\theta_0$  и  $\theta_1$  соответственно (так что  $\theta_0 + \theta_1 = 1$ ), то скорость конденсации на единице поверхности составит  $a_1 \kappa p \theta_0$ , где  $p$  — давление,  $\kappa$  — константа, значение которой дается кинетической теорией газов [ $\kappa = 1/2L/(MRT)^{1/2}$ ], и  $a_1$  — коэффициент конденсации, выражающий долю ударяющихся молекул, которые в действительности конденсируются на поверхности. Испарение адсорбированных молекул с поверхности является активированным процессом, в котором энергию активации можно приравнять изостерической теплоте адсорбции  $q_1$ . В результате скорость испарения с единицы поверхности равна  $z_m \theta_1 v_1 e^{-q_1/RT}$ , где  $z_m$  — число мест, приходящихся на единицу поверхности, так что  $z_m \theta_1$  соответствует числу адсорбированных молекул, и  $v_1$  — частота колебаний молекулы в направлении, перпендикулярном поверхности. Таким образом, в условиях равновесия

$$a_1 \kappa p \theta_0 = z_m \theta_1 v_1 e^{-q_1/RT} \quad (2.4)$$

Поскольку  $\theta_0 = 1 - \theta_1$ , то

$$\theta_1 = a_1 \kappa p / (a_1 \kappa p + z_m v_1 e^{-q_1/RT}) \quad (2.5)$$

Если  $n$  — число молей, адсорбированных на 1 г адсорбента, то  $\theta_1 = n/n_m$ , где  $n_m$  — емкость монослоя.

Подставляя  $n_m$  в уравнение (2.5), получаем

$$n/n_m = Bp/(1 + Bp) \quad (2.6)$$

где

$$B = (a_1 \kappa / z_m v_1) e^{-q_1/RT} \quad (2.7)$$

Это и есть известное уравнение Ленгмюра [2] для адсорбции, ограниченной монослоем. Константу  $B$  нельзя оценить теоретически из уравнения (2.7), и на практике она определяется из

опыта. В гл. 4 мы рассмотрим, насколько хорошо уравнение Ленгмюра описывает экспериментальные данные.

Ленгмюр [3] указывал на возможность приложения этого механизма конденсации, а также и испарения и ко второму и к последующим слоям, однако выведенное им уравнение слишком сложно и мало пригодно для использования. Приняв механизм, предложенный Ленгмюром, и введя ряд упрощающих допущений, Брунауэр, Эммет и Теллер в 1938 г. получили свое (ставшее столь известным) уравнение полимолекулярной адсорбции, которое широко используется и по сей день.

Распространение механизма Ленгмюра на второй слой означает, что скорость конденсации молекул газовой фазы на адсорбированных молекулах первого слоя должна быть равна скорости их испарения со второго слоя, т. е.

$$a_2 x p \theta_1 = z_m \theta_2 v_2 e^{-q_2/RT} \quad (2.8)$$

$$\text{И для } i\text{-го слоя} \quad a_i x p \theta_{i-1} = z_m \theta_i v_i e^{-q_i/RT} \quad (2.9)$$

Модель предполагает, что при любом давлении ниже давления насыщенных паров доли поверхности, покрытые 1, 2, ...,  $i$  молекулами, соответственно равны  $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i$ , так что толщина адсорбированного слоя не везде постоянна. Поэтому общее число молекул  $Z$ , адсорбированных на удельной поверхности  $A$ , составит

$$Z = Az_m (\theta_1 + 2\theta_2 + \dots + i\theta_i) \quad (2.10)$$

а число адсорбированных молей

$$n = \frac{Az_m}{L} \sum_i i \theta_i \quad (2.11)$$

Каждый слой в принципе должен характеризоваться своими собственными значениями  $a$ ,  $q$  и  $v$ , и, следовательно, суммирование в уравнении (2.11) нельзя выполнить, пока не сделаны упрощающие допущения. Брунауэр, Эммет и Теллер [1] приняли следующие три допущения: а) во всех слоях, кроме первого, теплота адсорбции равна молярной теплоте конденсации  $q_L$ ; б) во всех слоях, кроме первого, условия конденсации — испарения идентичны, т. е.  $v_2 = v_3 = \dots = v_i$  и  $a_2 = a_3 = \dots = a_i$ ; в) при  $p = p_0$  адсорбтив конденсируется на поверхности в объемную жидкость, т. е. число слоев становится бесконечным ( $p_0$  — давление насыщенных паров). Нет нужды приводить здесь хотя и простое, но утомительное суммирование: оно дает в конце концов довольно простое уравнение

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C (p/p_0)}{(1 - p/p_0) [1 + (C - 1) p/p_0]} \quad (2.12)$$

часто называемое уравнением БЭТ. Чтобы упростить построение соответствующей графической зависимости, его трансформируют следующим образом:

$$\frac{p/p_0}{n (1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p_0) \quad (2.13)$$

$$\text{или} \quad \frac{p}{n (p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p_0) \quad (2.14)$$

Строго говоря, параметр  $C$  дается выражением

$$C = \frac{a_1 v_2}{a_2 v_1} e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad (2.15)$$

но на практике почти всегда используют его приближенное выражение

$$C \cong e^{(q_1 - q_L)/RT} \quad (2.16)$$

где  $q_1 - q_L$  — чистая теплота адсорбции (см. разд. 1.4). Это уравнение можно также записать в другой форме:

$$q_1 - q_L = RT \ln C \quad (2.17)$$

Следует подчеркнуть, что соотношения (2.16) и (2.17) являются приближенными. Объясняется это не только тем, что теплота адсорбции в первом слое изменяется с изменением степени покрытия  $\theta_1$ . Теоретическое рассмотрение и анализ экспериментальных данных приводит к выводу о возможном значительном отклонении величины  $m = a_1 v_2 / a_2 v_1$  от единицы, принятой при упрощении уравнения (2.15). Величины  $m$  могут варьировать от 0,02 до 20 (или, согласно Кемболу и Шрайнеру [5], даже от  $10^{-5}$  до 10).

Если число молекулярных слоев даже при давлении насыщенных паров ограничено определенным числом  $N$  (например, стенками узких пор), то уравнение БЭТ принимает вид

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C (p/p_0)}{1 - p/p_0} \frac{1 - (N + 1) (p/p_0)^N + N (p/p_0)^{N+1}}{1 + (C - 1) (p/p_0) - C (p/p_0)^{N+1}} \quad (2.18)$$

Оно получено суммированием в уравнении (2.11) не бесконечного, а ограниченного ( $N$ ) числа слоев. Если принять  $N = 1$ , то получится уравнение Ленгмюра.

#### Статистико-механический вывод [6, 7]

В статистико-механическом выводе уравнения БЭТ предполагается, что адсорбция локализована. Поверхность рассматривается как совокупность одинаковых адсорбционных мест, кото-

рые служат основанием для вертикальных ансамблей адсорбированных молекул, являющихся центрами дальнейшей адсорбции. Каждый ансамбль — отдельная система, т. е. процессы адсорбции — десорбции в соседних ансамблях происходят независимо, что соответствует пренебрежению боковыми взаимодействиями в модели БЭТ. Далее, предполагается, что в любом ансамбле адсорбционное место в  $i$ -м слое может быть занято только в том случае, если все нижележащие места заняты. Это допущение соответствует модели БЭТ, согласно которой конденсация молекул в  $i$ -м слое может происходить только при наличии молекул в  $(i-1)$ -м слое.

Наконец, предполагается, что функция распределения молекул  $q_i$  во всех слоях, расположенных выше первого, та же, что и для объемной жидкости, так что  $q_i = q_{\text{жидк}}$  для  $i > 1$ . Это эквивалентно допущению БЭТ о тождественности свойств таких адсорбционных слоев свойствам нормальной жидкости.

Проведя стандартные для статистической механики операции, можно прийти к уравнению, которое легко преобразуется в уравнение БЭТ (2.12) простой подстановкой  $q_i/q_{\text{жидк}} = C$ . Таким образом, параметр  $C$  приобретает смысл, отличающийся от того, который ему придается в теории БЭТ: теперь он, по существу, включает как энтропийные, так и энергетические члены.

### 2.3. Математическая основа уравнения БЭТ

Кривая зависимости  $n/n_m$  от  $p/p_0$ , выраженная уравнением (2.12), имеет форму изотермы II типа только в том случае, если  $C$  больше 2. Из рис. 2.1 видно, что форма изгиба в начальной области давлений зависит от величины  $C$ : чем больше  $C$ , тем круче изгиб.

Интересно отметить, что кривая, выражаемая уравнением БЭТ, эквивалентна разности между верхними ветвями двух прямоугольных гипербол [8, 9]; это можно увидеть, расчленив правую сторону уравнения (2.12) на две части:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{1}{1 - p/p_0} - \frac{1}{1 + (C - 1)(p/p_0)} \quad (2.19)$$

Кривую зависимости  $n/n_m$  от  $p/p_0$  можно при этом получить как разность двух гипербол, выражаемых уравнениями

$$n/n_m = 1/(1 - p/p_0) \quad (2.20)$$

$$\text{и} \quad n/n_m = 1/[1 + (C - 1)(p/p_0)] \quad (2.21)$$

Уравнение (2.20) имеет асимптоты при  $n/n_m = 0$  и  $p/p_0 = 1$ , и выражаемая им кривая пересекает ось  $n/n_m$  при  $n/n_m = 1$ . Уравнение (2.21) имеет асимптоты при  $n/n_m = 0$  и  $p/p_0 =$

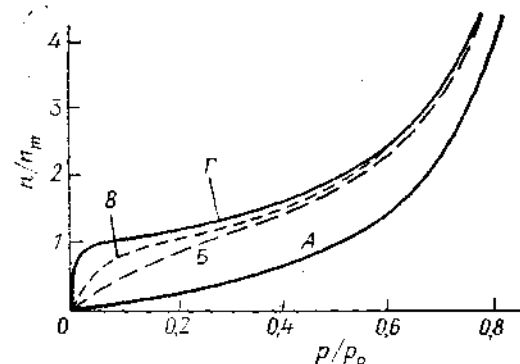


Рис. 2.1. Кривые зависимости  $n/n_m$  от  $p/p_0$ , вычисленные по уравнению БЭТ (2.12) для  $C=1$  (A),  $C=11$  (Б),  $C=100$  (В) и  $C=10000$  (Г).

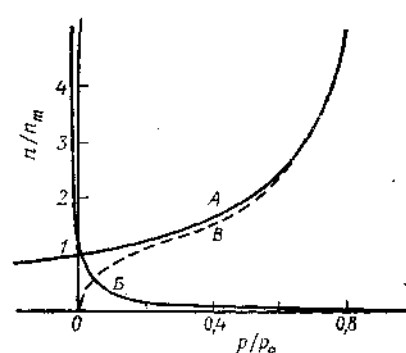


Рис. 2.2. А — кривая уравнения  $n/n_m = 1/(1 - p/p_0)$ ; Б — кривая уравнения  $n/n_m = 1/[1 + (C - 1)(p/p_0)]$  для  $C=30$ ; В — кривая уравнения БЭТ (2.19) для  $C=30$ .

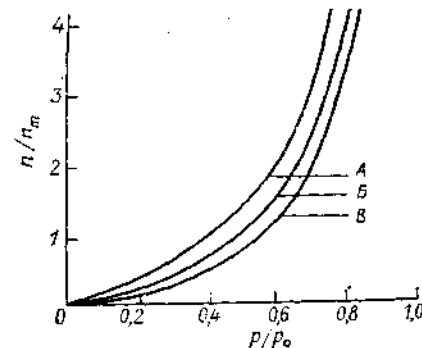


Рис. 2.3. Изотермы, рассчитанные по уравнению БЭТ (2.12) при  $C=2$  (A),  $C=1$  (Б) и  $C=0,5$  (В).

$= -1/(C - 1)$ , и кривая пересекает ось  $n/n_m$  при  $n/n_m = 1$ . Кривые и их разность (штриховая линия) показаны на рис. 2.2.

Если  $C$  меньше 2, но имеет положительное значение, уравнение БЭТ выражается кривой, которая представляет собой изотерму III типа (рис. 2.1, кривая A, и рис. 2.3).



## Точка перегиба

Как видно из рис. 2.1, изотермы, выражаемые уравнением БЭТ, представляют собой кривые, имеющие точку перегиба (если  $C > 2$ ). Точка перегиба близка к точке, соответствующей монослойному заполнению по БЭТ, но не обязательно совпадает с ней.

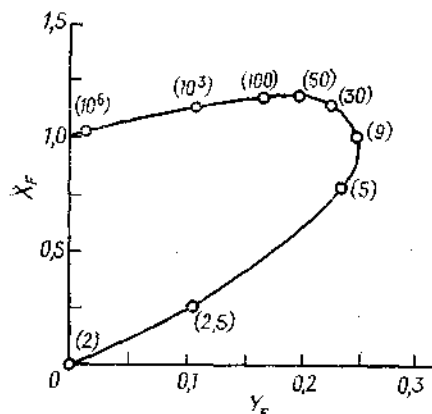


Рис. 2.4. Зависимость величин  $X_F$ , вычисленных при различных значениях  $C$ , от  $Y_F$  [10].

$X_F$  — величины  $n/n_m$  в точке перегиба изотерм, построенных по уравнению БЭТ;  $Y_F$  — относительное давление в точке перегиба. У каждой точки кривой указано значение соответствующей константы  $C$ .

Подставляя эту величину в уравнение (2.12), получаем величину  $X_F$  в точке перегиба:

$$X_F = (n/n_m)_F = \frac{1}{C} [(C-1)^{1/3} + 1] [(C-1)^{2/3} - 1] \quad (2.22)$$

Из рис. 2.4, где показаны положения вычисленной таким образом точки перегиба при различных значениях  $C$ , ясно видно, что величина  $n/n_m$  в точке перегиба может значительно отличаться от единицы. Только при одном значении  $C (=9)$  отношение  $n/n_m$  действительно равно единице, т. е. при этом значении точка перегиба совпадает с точкой монослойного заполнения; однако при значениях  $C$  между 9 и  $\infty$  адсорбция в точке перегиба может превышать монослойное заполнение по БЭТ на 15 %, а для  $C < 9$  обе величины расходятся все более и более, пока, наконец, при  $C = 2$  точка перегиба не совпадет с началом коор-

Соотношение между этими двумя точками представляет определенный интерес, и его довольно просто исследовать математически. Обозначим в уравнении (2.12) ради удобства  $n/n_m = X$  и  $p/p_0 = Y$  и продифференцируем его дважды, чтобы получить вторые производные  $d^2X/dY^2$ . Приравняв полученное выражение нулю и решив его относительно  $Y$ , получим  $Y_F$  — величину относительного давления  $p/p_0$  в точке перегиба [10].

$$Y_F = (p/p_0)_F = \frac{(C-1)^{2/3} - 1}{(C-1) + (C-1)^{2/3}}$$

динат. При  $C < 2$  изотерма приобретает характерные особенности изотермы III типа, и кривые в области действительных величин не имеют точек перегиба.

## Критика модели БЭТ [6, 7, 11—14]

Почти с момента появления и вплоть до наших дней модель БЭТ подвергается критике. Согласно этой модели, все адсорбционные места на поверхности энергетически идентичны; однако, как указано в разд. 1.5, однородные поверхности являются исключением, а неоднородные — правилом. Экспериментальные данные, например кривые зависимости теплоты адсорбции от величины адсорбции (см. рис. 2.14), свидетельствуют о том, что неоднородность поверхности может быть очень значительной. Действительно, Брунауэр, Эммет и Теллер [1] считают эту неоднородность причиной несоответствия экспериментальных данных их уравнению в области малых давлений.

Другое допущение модели состоит в том, что она принимает во внимание лишь силы взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбентом — так называемые «вертикальные» взаимодействия — и пренебрегает силами взаимодействия между молекулами адсорбата на поверхности в данном адсорбционном слое — так называемыми «горизонтальными» взаимодействиями. Из природы межмолекулярных сил следует, что эти взаимодействия адсорбат—адсорбат далеко не незначительны, когда адсорбированный слой приближается к завершению и средние расстояния между молекулами становятся малыми по сравнению с их размером.

Спорным является также допущение о том, что молекулы во всех слоях, следующих за первым, могут рассматриваться как совершенно идентичные [12, 13]. Из изложенного в разд. 1.2 вытекает, что взаимодействия должны значительно уменьшаться по мере удаления от поверхности; такое уменьшение взаимодействий в полимолекулярной области изотермы рассматривает Хелси [11] (см. разд. 2.11).

Следует заметить, что эти ограничения не могут быть сняты и при статистико-механической трактовке уравнения БЭТ.

## 2.4. Приложение уравнения БЭТ к экспериментальным данным

Уравнение (2.13), как уже говорилось ранее, представляет собой наиболее удобную форму уравнения БЭТ для его приложения к экспериментальным данным:

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p_0) \quad (2.13)$$

Зависимость  $(p/p_0)/n(1-p/p_0)$  или, что более удобно,  $p/n(p_0-p)$  от  $p/p_0$  должна иметь вид прямой с наклоном  $s = (C-1)/n_m C$ , отсекающей на оси ординат отрезок  $i = 1/n_m C$ . Решение системы этих двух уравнений дает  $n_m$  и  $C$ :

$$n_m = 1/(s + i) \quad (2.23)$$

$$C = s/i + 1 \quad (2.24)$$

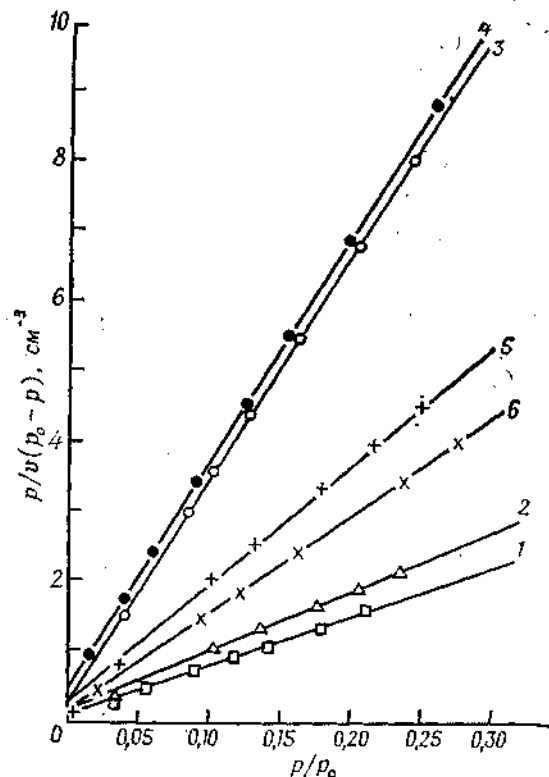


Рис. 2.5. Зависимость  $p/v(p_0 - p)$  от  $p/p_0$  для адсорбции азота при 77 К на ряде катализаторов [1].

1 — непротравленный железный катализатор; 2 — железный катализатор, протравленный оксидом алюминия; 3 — железный катализатор, протравленный оксидами алюминия и калия; 4 — плавный медный катализатор; 5 — хромгель; 6 — силикагель.

Некоторые типичные примеры таких графиков приведены на рис. 2.5—2.7. Взятые из оригинальной статьи Брунауэра, Эммета, Теллера [1] графики, описывающие адсорбцию азота при 90 К на различных катализаторах, являются линейными при относительных давлениях 0,05—0,35. При экстраполяции прямые проходят вблизи начала координат (что типично для

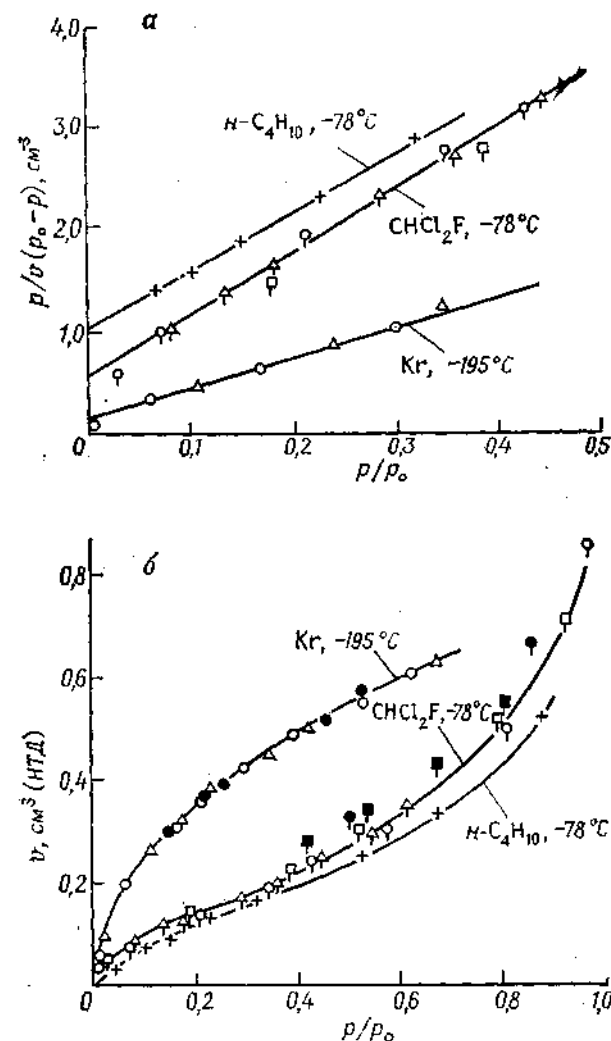


Рис. 2.6. Адсорбция газов на серебряной фольге [15].

а — графики БЭТ; б — изотермы адсорбции (зачерненные точки — десорбция).

адсорбции азота на оксидах и гидроксидах); это указывает на относительно высокие значения константы  $C$  и соответственно на крутой изгиб изотермы адсорбции (см. разд. 2.3). Изотермы и графики БЭТ, приведенные на рис. 2.6, иллюстрируют такие примеры, когда  $C$  мала (например, для  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  при 195 К  $C = 11,6$ ); изгиб на таких изотермах гораздо менее крутой, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, значительно больше. Однако интервал линейности графика БЭТ приблизительно тот же.

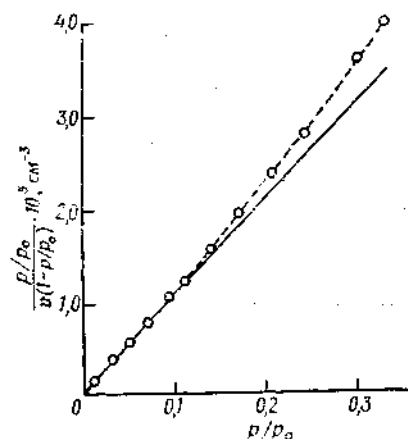


Рис. 2.7. График БЭТ для адсорбции азота при 78 К на хлориде натрия;  $v$  — величина адсорбции, выражена в  $\text{см}^3$  (НТД) [16].

М. М. Дубинин [17] получил линейный график БЭТ для адсорбции азота на неграфитированной саже в интервале относительных давлений от 0,005 до 0,15, причем этот интервал сдвигался до значений 0,01—0,20, если поверхность сажи была на 80 % покрыта преадсорбированным метанолом. Известно много других примеров (не только для азота), в которых отклонение от линейности наблюдалось при относительных давлениях, меньших чем  $\sim 0,2$  (см. табл. 2.1). Известны также случаи, когда графики БЭТ совсем не имели линейного участка, как, например, при адсорбции циклогексана на оксиде алюминия при 0°C [19].

На рис. 2.8 на примере адсорбции азота на ряде непористых образцов кремнезема и оксида алюминия показана степень отклонения экспериментальных данных, полученных в полимолекулярной области, от кривой, предсказываемой уравнением БЭТ; адсорбция азота в этом случае характеризуется отношением  $n/n_m$ , т. е. числом адсорбированных монослоев. Несмотря на различия в удельной поверхности и кристаллической структуре образцов [20], экспериментальные точки группируются вокруг общей кривой А, которая при  $p/p_0 > 0,3$  значительно

резок, отсекаемый на оси ординат, значительно больше. Однако интервал линейности графика БЭТ приблизительно тот же.

Вопреки первоначальным ожиданиям интервал применимости уравнения БЭТ не всегда находится в пределах относительных давлений от  $\sim 0,05$  до  $\sim 0,30$ . На кривой, описывающей адсорбцию азота на чистом хлориде натрия (рис. 2.7), прямолинейный отрезок графика БЭТ находится в интервале относительных давлений от 0,01 до 0,1; точка, соответствующая величине адсорбции  $n_m$  (рассчитанная из графика), отвечает относительному давлению  $\sim 0,05$ .

Таблица 2.1. Адсорбция на рутиле [18]

Адсорбат	Температура, К	$\sigma_B^a$ , мл (НТД)	$(p/p_0)^a_B$	$\sigma_m^b$ , мл (НТД)	Интервал линейности графика БЭТ ( $p/p_0$ )
Азот	75	$760 \pm 20$	0,043	780	0,024—0,10
Азот	85	$715 \pm 10$	0,035	846	0,10—0,29
Кислород	85	$745 \pm 5$	0,070	720	0,015—0,06
Аргон	85	$720 \pm 10$	0,068	801	0,07—0,28
				745	0,02—0,08
				786	0,05—0,30
				740	0,03—0,08
				768	0,08—0,3

<sup>a</sup> Величина адсорбции и относительное давление, соответствующее точке Б.

<sup>b</sup> Величина монослойной адсорбции, вычисленная по уравнению БЭТ (2.13).

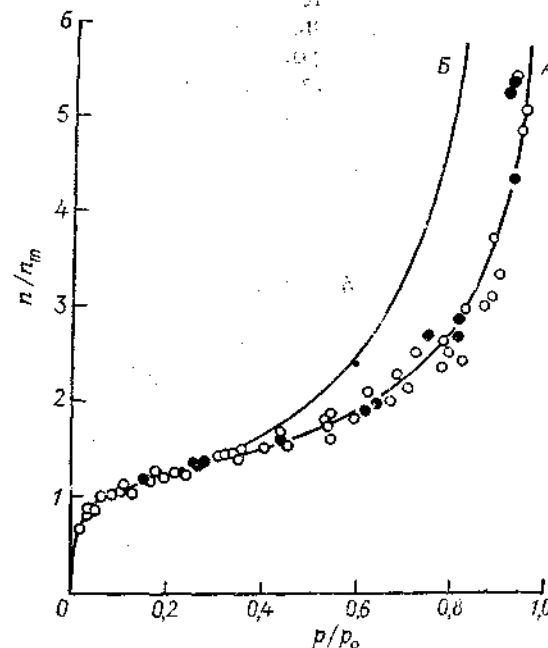


Рис. 2.8. Зависимость адсорбции азота при 77 К на непористых образцах от относительного давления [20].

А — адсорбция на образцах кремнезема (○) с удельной поверхностью от 2,6 до 11,5  $\text{м}^2/\text{г}$  и на образцах оксида алюминия (●) с удельной поверхностью от 58 до 153  $\text{м}^2/\text{г}$ ; Б — изотерма, вычисленная по уравнению (2.12) при  $C$  от 100 до 200.

отклоняется от кривой *Б*, представляющей теоретическую изотерму БЭТ, вычисленную по уравнению (2.12) при значениях константы  $C = 100$  или  $C = 200$  (теоретические изотермы почти не отличаются друг от друга, если константы лежат в интервале 100–200; если же  $C$  меньше 100 или больше 200, различие между кривыми *А* и *Б* становится больше).

Уравнение БЭТ неоднократно пытались модифицировать, с тем чтобы достичь лучшего соответствия с экспериментальными данными в области полимолекулярной адсорбции. Одна из сравнительно недавних работ выполнена Брунауэром и сотр. [23]. Они предложили уравнение

$$\frac{k(p/p_0)}{n[1 - k(p/p_0)]} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} k(p/p_0) \quad (2.25)$$

основанное на следующем предположении: число монослоев при давлении насыщенных паров  $p_0$  является конечным ( $\sim 5$  или  $6$ ) даже для открытой поверхности и  $n/n_m$  стремится к бесконечности только при некотором воображаемом давлении, превышающем  $p_0$ . Это допущение осуществлено введением коэффициента  $k$ , имеющего значение меньше единицы. При  $k = 0.79$  это уравнение сравнительно хорошо описывает единую экспериментальную изотерму Шала [24] (см. разд. 2.12) в полимолекулярной области до относительного давления  $\sim 0.8$ . По форме это уравнение идентично предложенному гораздо раньше Андерсоном [22], однако оно основано на другой модели.

### 2.5. Точка *Б*

На экспериментальных изотермах адсорбции II типа часто наблюдаются довольно длинные прямолинейные участки (отрезок *БВ* на рис. 2.9), что, строго говоря, не соответствует свойствам уравнения БЭТ, которое описывает кривую с точкой перегиба (см. разд. 2.3). Эммет и Брунауэр [25] назвали точку, которой соответствует начало прямолинейного участка, точкой *Б* и предположили, что эта точка соответствует завершению образования монослоя, так что величина адсорбции в точке *Б*, скажем  $n_B$ , должна быть равна емкости монослоя. В более ранней статье Брунауэр и Эммет [26] допускали, что завершению образования монослоя может соответствовать точка *А* — точка пересечения экстраполированного прямолинейного участка с осью ординат, однако после детального анализа [25] ряда характерных точек на изотерме адсорбции II типа они изменили свое мнение. Этот выбор был подтвержден тем, что величина  $n_B$

для разных систем хорошо согласуется со значением  $n_m$ , вычисленным по уравнению БЭТ. Однако последующие эксперименты показали, что обе эти величины часто заметно различаются.

Так, Янг и Кроуэлл [27], суммируя результаты литературных данных по адсорбции азота при 77 К на 68 различных образцах, привели величины отношений  $n_m/n_B$ , варьирующие в пределах от 0,75 до 1,53, хотя средняя величина равна 1,03, т. е. близка к единице. Бреннан и сотр. [28], исследуя адсорбцию криптона и ксенона на ряде напыленных пленок, нашли, что  $n_m$  и  $n_B$  могут различаться на 20 %. Как и другие исследователи, они отметили, что удовлетворительное соответствие между двумя величинами может не достигаться в тех случаях, когда точка *Б* лежит за пределами интервала применимости уравнения БЭТ. Синг [18], например, нашел, что  $n_m$  и  $n_B$ , полученные из изотерм адсорбции азота на ряде образцов силикагелей и оксида алюминия, согласуются друг с другом в пределах 5 % в тех случаях, когда точка *Б* лежит внутри интервала давлений, соответствующего прямолинейному участку графиков БЭТ, и различаются на 16 %, если точка *Б* находится вне этого интервала.

Результаты изучения низкотемпературной адсорбции азота, кислорода и аргона на рутиле, проведенного Дрейном и Моррисоном [29], подтверждают, насколько важно учитывать положение точки *Б* при вычислении емкости монослоя по графикам БЭТ. Все изотермы, полученные этими авторами, были II типа, однако каждая давала два почти линейных отрезка графика БЭТ [18]: один сравнительно короткий при низких относительных давлениях и другой более длинный при более высоких давлениях в более обычном для графиков БЭТ интервале давлений. Первый интервал, если он включал точку *Б*, давал величины  $n_m$ , хорошо согласующиеся с  $n_B$ , в то время как величины  $n_m$ , полученные из второго интервала, были значительно выше, чем  $n_B$  (см. табл. 2.1).

Возможность локализации точки *Б* зависит от формы изгиба изотермы [27]. Если изгиб крутой, что соответствует большому значению  $C$ , точка *Б* может быть локализована с хорошей

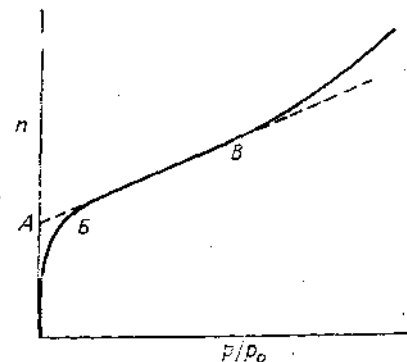


Рис. 2.9. Типичная изотерма адсорбции II типа с характерными точками *А* и *Б*.

точностью, даже если линейный участок изотермы короткий (рис. 2.10, кривая 1). Если изгиб пологий ( $C$  мала), положение точки  $B$  бывает трудно определить и оцененная из нее величина  $n_B$  может значительно отличаться от  $n_m$ . Насколько вообще можно использовать изотермы с пологим изгибом для определения величин  $n_m$  или  $n_B$ , пока оценить трудно. Практически это касается всех изотерм с константой  $C$  менее примерно 20.

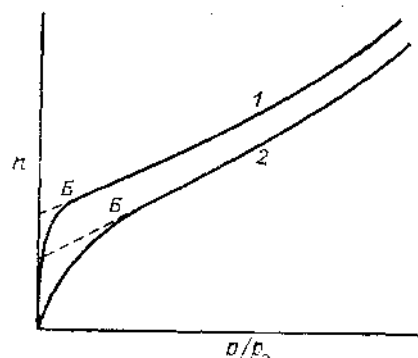


Рис. 2.10. Типичные изотермы адсорбции II типа с крутым (1) и пологим (2) изгибами.

## 2.6. Проверка надежности определения емкости монослоя

Подтвердить правильность определения емкости монослоя по уравнению БЭТ можно, исследуя кривые зависимости теплоты адсорбции от ее величины. Некоторые из наиболее тщательно выполненных работ проведены на саже, которую предварительно графитировали, прокаливая при высоких температурах. На рис. 2.11

представлены кривые зависимости калориметрических теплот адсорбции азота на саже от  $n/n_m$ , причем  $n_m$  вычислялась по уравнению БЭТ. Изменение формы кривых от  $a$  до  $г$  отражает влияние прогрессивно увеличивающейся степени графитизации с повышением температуры прокалывания и, следовательно, влияние увеличивающейся однородности поверхности. Если не обращать внимания на различия кривых в предмонослойной области ( $n/n_m < 1$ ), то можно увидеть, что теплоты адсорбции отчетливо падают вблизи  $n/n_m = 1$  до величин, лишь слегка превышающих молярную теплоту конденсации  $q_L$ , в соответствии с ожидаемым завершением образования монослоя и началом образования последующих слоев. Небольшой подъем кривых  $a$  и  $б$  в предмонослойной области и пики на кривых  $в$  и  $г$  авторы работы [30] объясняют латеральным взаимодействием (и это объяснение вполне приемлемо) адсорбированных молекул, усиливающимся по мере того, как увеличивается плотность их упаковки в монослой [30].

Подобные результаты получены на графитированных сажах для адсорбции аргона [17, 30, 31], криптона [32] и ряда углеводородов [33, 34] (рис. 2.12). Во всех этих случаях теплоты адсорбции вблизи  $n = n_m$  падают до значений, лишь слегка превышающих молярную теплоту конденсации.

Поверхностная неоднородность маскирует этот эффект заполнения монослоя, как можно видеть из рис. 2.13, на котором представлена кривая для типичной сажи, подобной изученной в работе [30], но не подвергнутой графитизации.

У таких кристаллических неорганических соединений, как оксиды металлов, от поверхностной неоднородности трудно избавиться без существенного уменьшения удельной поверхности,

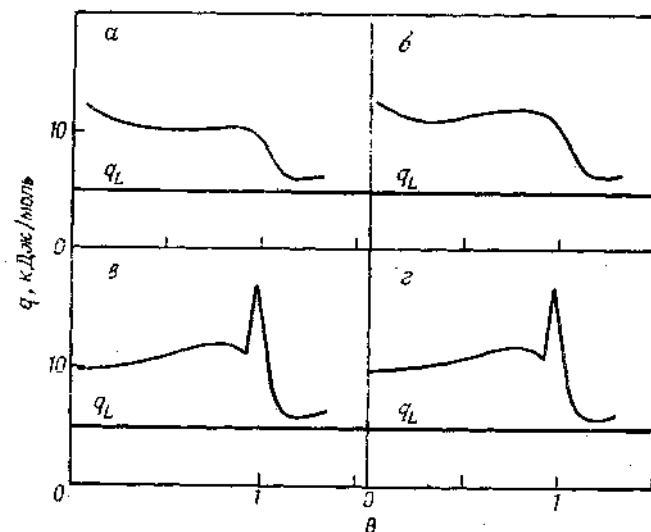


Рис. 2.11. Зависимость дифференциальных теплот адсорбции  $q$  азота [30] от степени покрытия поверхности  $\theta (=n/n_m)$  для образцов сажи стирлинг, прокаленной при температурах 1500 (а), 1700 (б), 2200 (в) и 2700°C (г).

Кривая, полученная при 2000°C, подобна кривой в, но имеет меньший по высоте пик. Температуры в калориметре, соответствующие кривым а—г, составляли 77,5, 77,7, 77,4, 77,4 К.

вызванного спеканием. Так, рис. 2.14 показывает, что по мере увеличения заполнения поверхности рутила теплоты адсорбции трех адсорбатов уменьшаются постепенно, однако, когда степень заполнения приближается к монослойной, кривые падают более круто.

Необходимо заметить, что для низкоэнергетических поверхностей резкое падение теплот не наблюдается. Это, в частности, подтверждают приведенные на рис. 2.15 кривые теплот адсорбции азота на углеродных адсорбентах (высокоэнергетические поверхности) и молекулярных твердых телах (низкоэнергетические поверхности) — эти кривые отчетливо различаются.

Другим доказательством правильности определения емкости монослоя являются данные, характеризующие изменение энтро-

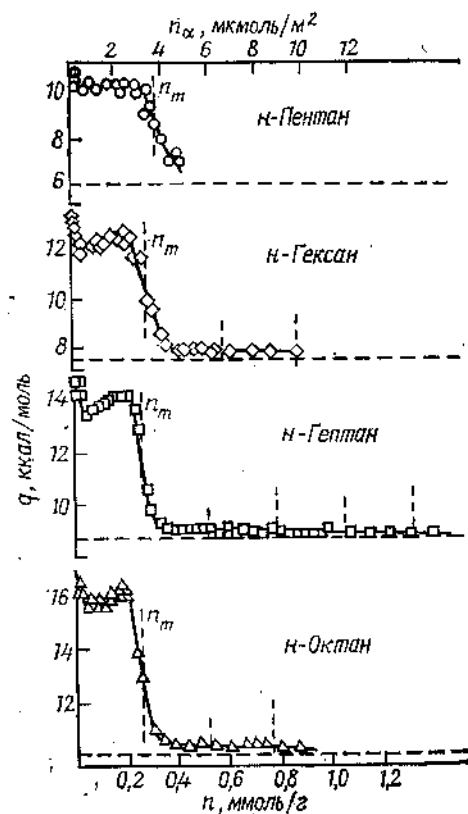


Рис. 2.12. Зависимость калориметрических дифференциальных теплот адсорбции  $q$  на графитированной саже ряда нормальных углеводородов от величины адсорбции  $n$  [33]. На каждой кривой отмечена величина адсорбции  $n=n_m$ .

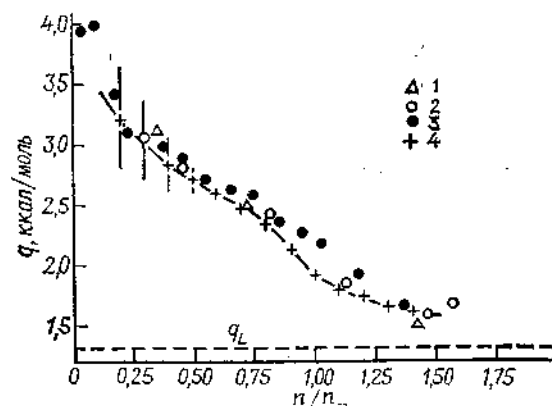


Рис. 2.13. Адсорбция азота на неграфитированной саже [35].

Зависимость дифференциальных теплот адсорбции  $q$  от  $n/n_m$  определена калориметрически при 78 К (точки 1, 2, 3) и вычислена из изотерм, полученных при 78,6 и 90,1 К (точки 4).

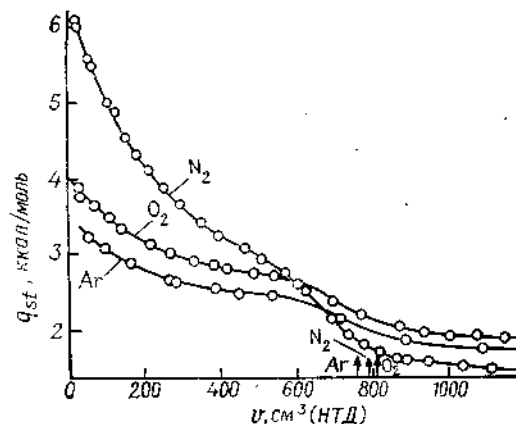


Рис. 2.14. Зависимость изостерических теплот адсорбции  $q_{st}$  аргона, азота и кислорода на рутиле от величины адсорбции [36].

Стрелками отмечена величина адсорбции, отвечающая завершению образования монослоя. В области завершения монослоя теплоты адсорбции снижаются значительно быстрее.

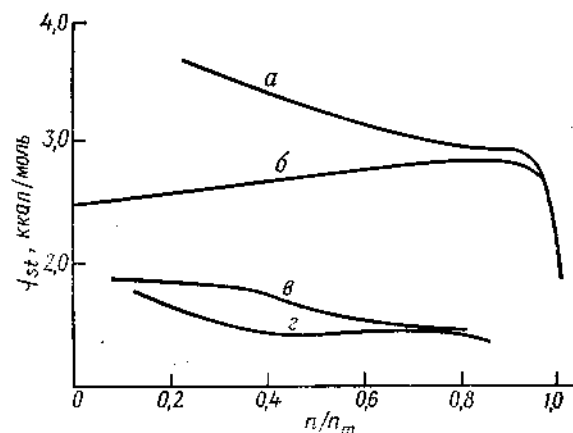


Рис. 2.15. Зависимость изостерических теплот адсорбции  $q_{st}$  азота на молекулярных твердых телах с низкой энергией адсорбции и на углеродных адсорбентах с высокой энергией адсорбции от величины  $n/n_m$  [37].

$a$  — алмаз;  $b$  — графитированная сажа Р33;  $в$  — бензол;  $г$  — тефлон. Кривая для аморфного углерода (не показана) очень близка к кривой  $a$ .

пии в ходе адсорбции [29, 31, 38]. На рис. 2.16 показано изменение энтропии в процессе адсорбции азота на графитированной саже. Молярная энтропия азота при 84 К имеет ясно выраженный минимум при  $n = n_m$ , что в рамках модели БЭТ можно объяснить изменениями конфигурационной энтропии (которые обусловлены различными способами размещения молекул на

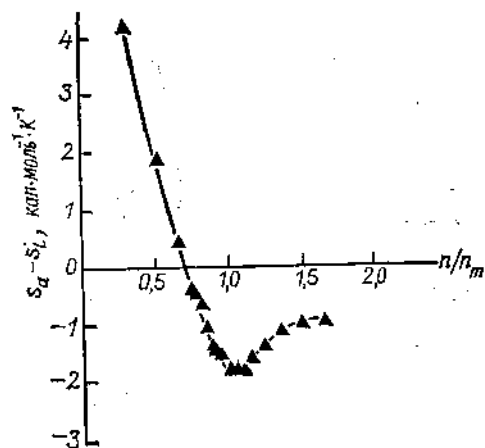


Рис. 2.16. Зависимость молярной энтропии азота, адсорбированного на графитированной саже графон при  $-189,3^\circ\text{C}$ , от величины адсорбции  $n/n_m$  [142].

$S_a$  — молярная энтропия адсорбции азота,  $S_L$  — молярная энтропия жидкого азота.

доступных местах поверхности), если пренебречь изменениями неконфигурационной энтропии, обусловленными изменением подвижности молекул.

Экспериментальные данные, представленные в настоящем разделе, достаточно убедительно подтверждают справедливость заключения о том, что величина  $n_m$ , вычисленная по уравнению БЭТ из изотерм адсорбции II типа, хорошо соответствует действительной емкости монослоя. Обе величины согласуются в пределах, скажем,  $\pm 20\%$ , а часто и лучше, если изотерма имеет четко определенную точку Б.

## 2.7. Сравнение удельных поверхностей, определенных по методу БЭТ из изотерм адсорбции азота, с величинами, определенными независимыми методами

Емкость монослоя представляет интерес не сама по себе, а как средство вычисления удельной поверхности по соотношению, приведенному в начале этой главы,

$$A = n_m L a_m \quad (2.1)$$

где  $a_m$  — площадь, занимаемая молекулой адсорбата в плотном монослое.

Очевидный способ проверки правильности определения емкости монослоя по уравнению БЭТ или по точке Б заключается в сравнении величин удельной поверхности различных адсорбентов, вычисленных из величин  $n_m$  по уравнению (2.1) и оцененных независимыми методами\*. При проведении такого рода проверок в большинстве случаев рассматривалась адсорбция азота при температуре его кипения (77 К), как это рекомендовали Эммет и Брунауэр в одной из первых работ [25]; величина  $a_m$  вычислялась из плотности  $\rho_L$  жидкого азота. При этом молчаливо предполагалось, что упаковка адсорбированных молекул на поверхности такая же, какой она была бы на плоской поверхности, помещенной в жидкий адсорбат без нарушения структуры жидкости. Это допущение приводит к формуле

$$a_m = f (M/\rho_L L)^{2/3} \quad (2.26)$$

где  $f$  — фактор упаковки, который для 12 ближайших соседей в жидкости и 6 соседей на плоской поверхности равен 1,091, что дает

$$a_m = 1,091 (M/\rho_L L)^{2/3} \quad (2.27)$$

Подставляя  $\rho_L = 0,81$  г/см<sup>3</sup>, получаем, что для азота при 77 К  $a_m = 16,2 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>, или 0,162 нм<sup>2</sup>. В разд. 2.8 мы рассмотрим величины  $a_m$ , полученные для других адсорбатов\*\*.

Наиболее прямая проверка состоит в сравнении  $A_{\text{БЭТ}}$  с геометрической поверхностью твердого тела. К сожалению, проверки такого рода довольно редки из-за экспериментальных трудностей. В принципе для такой проверки можно выбрать монокристалл с хорошо ограниченной поверхностью, но тогда для

\* Такая проверка не дает возможности сделать однозначное заключение о правильности определения  $n_m$ , так как в уравнение (2.1) входит еще и величина  $a_m$ , которая также может быть определена неправильно или которая может зависеть от химической природы поверхности. — Прим. перев.

\*\* Оба допущения о численных значениях плотности  $\rho$  и фактора формы  $f = 1,091$  противоречат друг другу. Для реальных значений  $\rho$  для жидкости нельзя получить  $f = 1,091$ . Как показано в работе Заграфской, Карнаухова и Фенелюнова (см. статью [5] в списке дополнительной литературы), нет никаких оснований считать упаковку молекул в жидкости наплотнейшей, т. е. такой же, как во многих кристаллах, особенно для молекул несферической формы. Также нет оснований считать наплотнейшей упаковку молекул на поверхности. Оба этих грубых допущения дают ошибки разного знака, и для азота они почти точно компенсируют друг друга. Степень компенсации для других адсорбатов иная, что и приводит в большинстве случаев к заниженным величинам  $a_m$ . Авторы книги не указали, что при вычислении  $a_m$  принята модель сферических молекул. Это допущение для углеводородов и даже для азота малооправдано. Поэтому величины  $a_m$ , рассчитанные по уравнению (2.27), можно считать лишь грубо оценочными. — Прим. перев.



измерения адсорбции потребуются сверхчувствительная аппаратура. Если же, чтобы поверхность была достаточно большой, выбрать тонкослойный материал или тонкие стержни или, наконец, очень маленькие глобулы, то в этом случае из-за возможной шероховатости поверхности действительная поверхность может превышать геометрическую.

Родин [39] провел первую из указанных проверок. С помощью очень чувствительных микровесов он измерял адсорбцию азота при 78,1, 83,5 и 89,2 К на монокристаллах меди и цинка, имевших вид тонких электрополированных пластинок. В результате проведенных измерений он установил, что отношение  $\gamma$  удельной поверхности, вычисленной по уравнению БЭТ, к геометрической поверхности равно 1,20 для меди и  $1,16 \pm 0,01$  для цинка при  $a_m = 0,161 \text{ нм}^2$ . Поскольку фактор шероховатости  $\gamma$  даже для монокристаллов превышает единицу, можно констатировать, что в этих опытах наблюдается хорошее соответствие между действительной поверхностью и поверхностью, рассчитанной по уравнению БЭТ; расхождение составляет менее 16—20 %. Это заключение подтверждают результаты опытов, проведенных с образцом поликристаллической меди; образец меди постепенно окисляли и периодически измеряли его удельную поверхность по азоту. По мере того как средняя толщина оксидной пленки  $t$  возрастала от нуля до 7,5 нм,  $\gamma$  уменьшался от 2,45 до 1, а при дальнейшем возрастании  $t$  до 10,0 нм  $\gamma$  оставался постоянным, поскольку поверхность исходного образца шероховата, а в процессе окисления эта шероховатость снижается.

Дейтц и Тернер [40] с помощью специально разработанного метода изготовили достаточно тонкие и однородные стеклянные волокна диаметром примерно 8 мкм с геометрической удельной поверхностью около  $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ , которую можно было вычислить с погрешностью 0,5 %; поверхность этих образцов (показано электронно-микроскопически) была гладкой. Полученный график БЭТ оставался линейным в интервале  $p/p_0$  от 0,01 до 0,04, и геометрическая поверхность точно соответствовала рассчитанной по методу БЭТ, если предполагалось, что  $a_m(\text{N}_2)$  равна  $0,164 \text{ нм}^2$  при 77 К и  $0,166 \text{ нм}^2$  при 90,2 К. Следовательно, обычно используемая величина  $0,162 \text{ нм}^2$  согласуется с геометрической поверхностью в пределах 2 %.

Большинство проверок надежности метода БЭТ выполнено на высокодисперсных твердых телах, причем независимая оценка поверхности этих тел проводилась путем измерения размера частиц, наблюдаемых в оптическом или чаще электронном микроскопе, причем распределение частиц по размерам было достаточно узким. Как уже указывалось в разд. 1.10, удельная

поверхность  $A_d$ , полученная таким образом, вычисляется из средних (по группам) размеров  $d_p$  частиц по уравнению

$$A_d = K \sum n_p d_p^2 / \rho \sum n_p d_p^3 \quad (2.28)$$

где  $K$  — фактор формы  $\alpha_s/\alpha_v$  в уравнении (1.82) (для сферических и кубических частиц  $K=6$ );  $\rho$  — истинная плотность материала;  $n_p$  — число частиц, имеющих размер  $d_p$ .

Поскольку уравнение (2.28) по сути своей статистическое, им можно пользоваться только в тех случаях, когда известны размеры большого числа частиц, особенно если распределение этих частиц по размерам достаточно широкое. Арнел и Геннебери [41] указали, что пренебрежение этим обстоятельством может привести к значительным ошибкам. Так, в исследованном ими образце высокодисперсного кварца размер двух частиц из 335 примерно в 20 раз превышал наиболее вероятный размер, и если эти частицы не учитывались, то величина  $A_d$  была почти вдвое больше\*.

Другой возможный источник ошибок — это фактор формы  $K$ . Наиболее надежные результаты получаются в тех случаях, когда форма частиц близка к сферической. По этой причине наиболее подходящим объектом исследования является сажа с непористыми частицами; причем дополнительное ее преимущество состоит в высокой однородности размеров частиц. От часто наблюдаемой в исходных сажах пористости можно избавиться при помощи графитизации. С этой целью сажу нагревают при температурах около  $3000^\circ\text{C}$ , однако в результате такой обработки форма частиц отклоняется от сферической. Андерсон и Эммет [42] определили (при условии, что  $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ ) факторы шероховатости  $\gamma$  четырех саж; полученные ими величины лежат в интервале от 0,96 до 1,43, а согласно Арнелу и Геннебери [41], которые исследовали 11 саж, в 10 случаях  $\gamma$  составлял от 0,87 до 1,71 и в одном случае равнялся 5,4. То обстоятельство, что в ряде опытов  $\gamma$  превышал единицу, можно объяснить (и такое объяснение представляется вполне приемлемым) наличием внутренней поверхности, которая учитывается при определении поверхности адсорбционным методом и не учитывается при электронно-микроскопических определениях. В опытах Хофмана и сотр. [43] удельная поверхность  $A_{N_2}$ , измеренная по адсорбции азота, после графитизации значительно уменьшалась, в то время как величина  $A_d$ , полученная электронно-микроскопически, после указанной обработки изме-

\* Удельная поверхность есть частное от деления общей поверхности на массу образца. Если не учитывать частицы с большой массой и малой поверхностью, то удельная поверхность будет сильно завышена. — *Прим. перев.*

нялась значительно меньше. Коэффициент  $r$  в результате графитизации снижался (табл. 2.2), и если графитизация снижает или полностью устраняет пористость, то такое его изменение представляется вполне закономерным. Величины  $r$  для пяти из восьми графитированных образцов варьировали в интервале от 0,95 до 1,10; две наибольшие величины (1,40 и 1,24), вероятно, есть следствие неполной графитизации, поскольку эти величины для соответствующих исходных саж были необычно большими. Значение 0,77 представляется необъяснимо малым.

Таблица 2.2. Удельная поверхность саж до и после графитизации, определенная методами электронной микроскопии ( $A_d$ ) и адсорбции азота ( $A_N$ ) [43]

Образец	$A_d, \text{м}^2/\text{г}$	$A_N, \text{м}^2/\text{г}^a$	$r = A_N/A_d$
Термакс	6,50	7,63	1,17
Термакс гр. <sup>б</sup>	6,45	6,37	0,99
СК	97,1	92,3	0,95
СК гр.	69,8	72,8	1,04
Филблэк А	46	44	0,96
Филблэк А гр.	48,4	37,0	0,77
Филблэк О	73	87,2	1,19
Филблэк О гр.	65	69,9	1,07
Сферон С	96	252	2,62
Сферон С гр.	101	126	1,24
Сферон 1	132	170	1,29
Сферон 1 гр.	96	103,5	1,08
Сферон 6	106	124	1,17
Сферон 6 гр.	79	87	1,10
Лув 36	10,2	17,8	1,74
Лув 36 гр.	11,0	15,4	1,40

<sup>a</sup>  $A_N$  получена для  $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ .

<sup>б</sup> Образцы, графитированные нагреванием при  $3000^\circ\text{C}$ .

Для проверки были использованы и другие материалы. Робенс [44], например, проводил проверку на стеклянных шариках диаметром 20 и 60 мкм, и поверхность, найденная им по методу БЭТ при  $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ , оказалась всего на 5 % больше полученной по результатам измерения размеров частиц под микроскопом. А так как последнему методу, как уже говорилось выше, присущи определенные погрешности, то можно считать, что ошибки в определении поверхности методом БЭТ составляют менее 5 %. Имея в виду источники ошибок в последнем методе, описанные выше, этот результат можно трактовать как подтверждение правильности величин БЭТ в пределах ошибок, меньших чем 5 %. Эвинг и Луи [45] определяли адсорб-

ционным и электронно-микроскопическим методами поверхности анатаза и оксида цинка; расхождение в полученных ими результатах составило  $\pm 20\%$  (табл. 2.3). Изучая фракции коллоидного кремнезема, Александер и Айлер [46] применяли такие методы, как адсорбция азота, электронная микроскопия

Таблица 2.3. Удельная поверхность анатаза и оксида цинка [45], определенная методами электронной микроскопии ( $A_d$ ) и адсорбции азота ( $A_N$ )

Образец	$A_d, \text{м}^2/\text{г}$	$A_N, \text{м}^2/\text{г}$	$r = A_N/A_d$
Анатаз-1	9,5	10,3—11,0	1,08—1,16
Анатаз-2	8,3—9,7	7,0	0,84—0,72
Анатаз-3	6,7	5,6	0,84
Оксид цинка-1	4,3	4,2	0,98
Оксид цинка-2	8,9	7,9	0,89

и рассеяние света. Как видно из табл. 2.4, результаты определения поверхности методами адсорбции и электронной микроскопии хорошо согласуются, исключение составляет лишь самая грубая фракция.

Таблица 2.4. Размеры частиц коллоидного кремнезема [46], измеренные методами электронной микроскопии ( $d_d$ ), адсорбции ( $d_N$ ) и рассеяния света ( $d_l$ )

Номер фракции	Размер частиц, нм		
	$d_d$	$d_N$	$d_l$
1	16,5	14,7	17,5
9	18,8	18,9	23,0
18	21,1	21,8	30,0
27	28,4	28,1	43,0
35	35,2	32,5	53,0
50	59,2	40,0	66,0

Роукеролл и сотр. [47] использовали несколько другой подход, основанный на калориметрических определениях. По существу, они возродили «абсолютный» метод определения удельной поверхности, разработанный в свое время Гаркинсом и Юрой [48] и основанный на том, что покрытие адсорбента достаточно толстой адсорбционной пленкой делает его поверхность идентичной (по природе) поверхности нормальной жидкости. Если такой адсорбент с жидкой пленкой на поверхности погрузить в жидкий адсорбтив, то изменение энтальпии в расчете на единицу поверхности должно быть равно поверхностной

энтальпии  $h_L$  нормального жидкого адсорбтива, которую можно вычислить из поверхностного натяжения жидкости и его температурного коэффициента  $h_L = \gamma - T d\gamma/dT$ . Удельную поверхность соответственно можно рассчитать из соотношения  $q_i = Ah_L$ , где  $q_i$  — теплота смачивания единицы массы образца. Гаркинс и Юра считали, что толщина адсорбционной пленки должна составлять от 5 до 7 молекулярных слоев. Соответствующее относительное давление при этом приближается к единице, а в таких условиях возможна заметная капиллярная конденсация в промежутках между частицами твердого тела. Однако в результате тщательного калориметрического исследования Роукеролл и сотр. [47] пришли к выводу, что если адсорбтивом служит вода, то достаточно лишь двух слоев. Роукеролл и сотрудники изучили 11 образцов (9 различных веществ) с удельной поверхностью по БЭТ от 0,6 до 129 м<sup>2</sup>/г. Если не принимать во внимание образец с наименьшей поверхностью (каолин), который, по-видимому, был аномален, то отношение поверхностей, найденных калориметрическим методом и методом БЭТ (по азоту), лежит в пределах от 0,98 до 1,23, т. е. в среднем равно 1,07.

Результаты, приведенные в этом разделе, показывают, что удельная поверхность  $A$ , вычисленная по методу БЭТ из величины монослоя азота при  $a_m(N_2) = 0,162$  нм<sup>2</sup>, согласуется в пределах  $\pm 20\%$ , а часто и лучше, — с геометрической поверхностью или поверхностью, определенной другими независимыми методами. Имеющиеся расхождения можно объяснить неточностью независимых оценок  $A^*$ , а также наличием пористости в образцах. В целом результаты проведенных оценок согласуются между собой настолько, что величину  $a_m(N_2) = 0,162$  нм<sup>2</sup>, широко используемую при определении удельной поверхности методом БЭТ из изотерм адсорбции азота II типа, можно считать вполне приемлемой. Тем не менее молекулярная площадь азота, без сомнения, может варьировать в некоторых пределах при адсорбции на твердых телах различной природы, и это всегда следует иметь в виду, особенно при определении абсолютной величины удельной поверхности. Причины колебания величины  $a_m$  рассмотрены в следующем разделе.

## 2.8. Факторы, определяющие величины молекулярной площади

Для определения удельной поверхности методом БЭТ кроме азота использовались также аргон, криптон, ксенон, кислород, бензол, толуол, углеводороды с короткой цепью, фреон-1

\* Считая независимыми все используемые методы, в том числе и адсорбционный. — Прим. перев.

(CHCl<sub>2</sub>F), диоксид углерода, оксид азота, вода. В ранних работах делались попытки вычислить  $a_m$  по уравнению (2.27) исходя из плотности в жидком состоянии и, подставляя затем полученные величины в уравнение (2.1), определить удельную поверхность твердого тела. Скоро, однако, стало ясно, что такая процедура приводит к аномальным результатам, так как вычисленные указанным способом величины поверхности одного и того же адсорбента существенно различались, если использовались величины  $a_m$ , полученные для разных адсорбатов. Хотя часто отклонения можно было уменьшить, используя подходящие произвольно выбранные величины  $a_m$ , избежать их полностью не удавалось.

Таблица 2.5. Удельные поверхности, определенные по адсорбции различных паров на порошках и образцах металлической фольги [15]

Адсорбент	Газ (T, K)	$A^a$ , м <sup>2</sup> /г	$\frac{A}{A(N)}$	$A^b$ , м <sup>2</sup> /г	$\frac{A'}{A(N)}$	$S_{БЭТ}$
Стеклянные шарики (7 мкм)	N <sub>2</sub> (78)	0,434	1,00	0,434	1,00	150
	Kr (78)	0,322	0,74	0,441	1,02	32
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (195)	0,333	0,77	0,489	1,12	7
	CHCl <sub>2</sub> F (195)	0,315	0,73	0,479	1,10	106
Порошок вольфрама	N <sub>2</sub> (78)	2,69	1,00	2,69	1,00	81
	Kr (78)	1,96	0,73	2,68	1,00	290
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (273)	1,67	0,62	2,43	0,90	26
	CHCl <sub>2</sub> F (273)	1,73	0,64	2,62	0,97	21
Оксид цинка	N <sub>2</sub> (78)	9,40	1,00	9,40	1,00	155
	Kr (98)	6,82	0,72	9,34	0,99	150
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (273)	6,93	0,74	10,1	1,07	52
	CHCl <sub>2</sub> F (273)	6,63	0,71	10,1	1,07	215
Серебряная фольга <sup>в</sup>	Kr (78)	1,56	—	2,14	—	19
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (195)	1,22	—	1,78	—	6
	CHCl <sub>2</sub> F (195)	1,13	—	1,72	—	11
Лента из монель-металла <sup>г</sup>	Kr (78)	0,456	—	0,622	—	13
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (195)	0,652	—	0,952	—	4
	CHCl <sub>2</sub> F (195)	0,577	—	0,878	—	7

<sup>а</sup> Рассчитано по значениям  $a_m$ , взятым из третьей колонки табл. 2.6.

<sup>б</sup> Рассчитано по значениям  $a_m$ , взятым из четвертой колонки табл. 2.6.

<sup>в</sup> Геометрическая поверхность равна 1,56 м<sup>2</sup>/г.

<sup>г</sup> Геометрическая поверхность равна 0,579 м<sup>2</sup>/г.

Описанную ситуацию иллюстрируют данные (табл. 2.5), полученные Дэвисом, Де Виттом и Эмметом [15] при изучении адсорбции азота, криптона, *n*-бутана и фреона-1 на пяти адсор-

бентах, для двух из которых была известна геометрическая поверхность. В третьей колонке таблицы даны величины поверхности  $A$ , полученные по методу БЭТ с использованием молекулярных площадей, вычисленных из плотности жидкости по уравнению (2.27) (см. табл. 2.6). Нетрудно заметить, особенно если обратиться к четвертой колонке табл. 2.5, что величины  $A$  каждого данного адсорбента различаются иногда весьма значительно. В четвертой колонке табл. 2.6 помещены молекулярные площади, которые подобраны таким образом, чтобы привести в соответствие друг с другом удельную поверхность, определенную как по этим адсорбатам, так и по азоту. Пятая и шестая колонки табл. 2.5 показывают, что для первых трех адсорбентов этим приемом расхождение удалось уменьшить, хотя и не устранить полностью, тогда как для серебряной фольги и ленты из монель-металла расхождения с геометрической поверхностью, а также с поверхностью, определенной по различным адсорбатам, остались все еще значительными.

Таблица 2.6. Величины молекулярных площадей, использованных Дэвисом, Де Виттом и Эмметом [15]

Адсорбат	$T, K$	$a_m, \text{нм}^2$ (по уравнению (2.27))	$a_m, \text{нм}^2$ (исправленная)
Азот	78	0,162	0,162
Криптон	78	0,152	0,208
	195	0,297	0,434
Бутан	273	0,321	0,469
	195	0,247	0,375
Фреон-21	273	0,264	0,401

Гаррисон и Эммет [49] наблюдали подобные расхождения и для других адсорбатов. Они привели (табл. 2.7) отношения величин поверхностей, вычисленных из изотерм адсорбции ряда адсорбатов, к величине поверхности, определенной методом БЭТ по азоту. Величины  $\Omega$ , полученные для одного и того же адсорбата, иногда довольно значительно менялись при переходе от одного адсорбента к другому. Поэтому расхождения нельзя было устранить, используя какую-либо одну исправленную величину  $a_m$  для данного адсорбата.

Анализ этих и других результатов показывает, что исправленная величина  $a_m$ , т. е. согласованная с величиной  $a_m(N_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ , зависит от природы адсорбента. Поэтому обычное представление о том, что величина  $a_m$  соответствует монослою, который полностью заполнен молекулами с такой же плотностью упаковки, как в жидкости, является чрезмерно упрощенным. Эту простую картину могут усложнять следующие два фактора:

Таблица 2.7. Величины  $\Omega (=A_{\text{пар}}/A_N)$  ряда твердых тел и различных паров [49]<sup>a</sup>

Образец	$\Omega$						
	$C_2H_5OH$	$C_6H_6$	$C_6H_5CH_3$	$C_6H_{12}$	$CS_2$	$H_2S$	$H_2O$
Стеклянные шарики	0,97	0,8	0,72	0,52	0,38	0,72	
Пористое стекло <sup>b</sup>							
№ 1	0,4	0,53	0,53				
№ 2		0,54	0,54				
№ 1a				0,6	0,31		
№ 2a						0,65	0,59
Железо 973	0,69 (75°C) 0,86 (20°C)	0,65	0,57				
Железо 652							
Шлифованный пирекс		0,67	0,53	0,48	0,27		
Осажденное серебро							
№ 1				0,71			
№ 2				0,62	0,76		

<sup>a</sup>  $A_N$  — удельная поверхность, определенная по адсорбции азота;  $A_{\text{пар}}$  — удельная поверхность, определенная по адсорбции различных паров.

Расчеты  $a_m$  проводились по уравнению (2.27), в которое подставлялась плотность нормальной жидкости.

<sup>b</sup> Адсорбция описывается изотермами IV типа; как будет показано в гл. 3, метод БЭТ применим и к этому типу изотерм.

а) адсорбированные молекулы могут локализоваться на определенных местах кристаллической решетки или на более активных местах поверхности твердого тела; б) процесс образования монослоя нельзя четко отделить от процессов формирования последующих полимолекулярных слоев.

К чему приводит локализация, представить нетрудно. При полностью локализованной адсорбции адсорбированные молекулы размещаются на адсорбционных местах, положение которых определяется кристаллической структурой адсорбента. В такой ситуации величина  $a_m$  зависит не от размеров молекулы адсорбата, а от параметров решетки адсорбента, если молекула не настолько велика, чтобы блокировать более чем одно место. В противоположной ситуации, когда адсорбат полностью подвижен,  $a_m$  определяется размером и формой молекул и плотностью их упаковки. Если последняя такая же, как в жидкости,  $a_m$  выражается уравнением (2.27)\*. Степень под-

\* Однако искажающее влияние допущений о плотнейшей упаковке молекул в жидкости и на поверхности может быть большим; см. статью [5] в списке дополнительной литературы. — Прим. перев.

вижности молекул определяется высотой энергетического барьера  $\Delta\phi$  между данным и соседним местами относительно энергии теплового движения  $kT$  (см. разд. 1.3). Если  $\Delta\phi/kT < 1$ , адсорбированный слой полностью подвижен; если  $\Delta\phi/kT > 10$ , молекулы почти полностью локализованы. В промежуточных случаях, которые более обычны,  $\Delta\phi/kT$  лежит между 1 и 10. В этом случае адсорбированная молекула сохраняет некоторую подвижность, причем время, которое молекула проводит вблизи адсорбционного места, тем больше, чем больше  $\Delta\phi/kT$ . Следовательно, можно ожидать, что  $a_m$  в такой ситуации имеет промежуточное значение.

В общем случае можно ожидать, что высоким значениям  $\Delta\phi$  соответствуют большие величины самого потенциала  $\phi$  (см. табл. 1.1 и разд. 1.3) и, следовательно, высокие значения константы  $C$ . Поэтому сильно локализованная адсорбционная пленка соответствует большим значениям  $C$ , в то время как подвижная пленка соответствует малым величинам  $C$ . Эта зависимость демонстрируется, например, рядом изотерм адсорбции  $n$ -пентана (рис. 2.17, а), форма которых различна для разных по природе адсорбентов [50]. Соответствующие величины  $a_m$  (вычисленные из этих и других изотерм адсорбции  $n$ -пентана) явно зависят от  $C$  (рис. 2.17, б). При низких величинах  $C$ , соответствующих пологому изгибу изотермы,  $a_m$  сильно зависит от  $C$ , в то время как при больших  $C$   $a_m$  становится почти постоянной. Кроме того, все величины

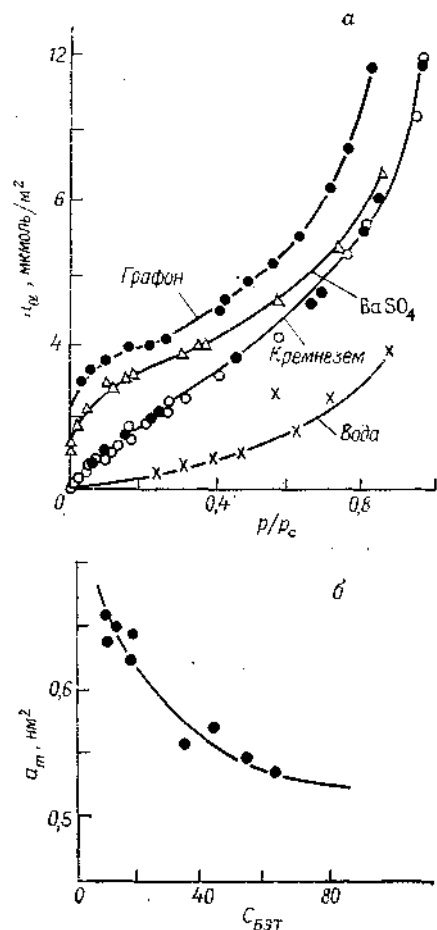


Рис. 2.17. Адсорбция  $n$ -пентана на различных адсорбентах [50].

а — влияние природы адсорбента на форму изотермы; б — зависимость  $a_m$  пентана от величины  $C$ .

ствующие величины  $a_m$  (вычисленные из этих и других изотерм адсорбции  $n$ -пентана) явно зависят от  $C$  (рис. 2.17, б). При низких величинах  $C$ , соответствующих пологому изгибу изотермы,  $a_m$  сильно зависит от  $C$ , в то время как при больших  $C$   $a_m$  становится почти постоянной. Кроме того, все величины

$a_m$  превышают  $0,362 \text{ нм}^2$ , т. е. величину, вычисленную из плотности жидкого адсорбата при  $293 \text{ К}$  и отвечающую нелокализованной адсорбции.

Зависимость  $a_m$  от природы поверхности можно также изучать, последовательно модифицируя хорошо охарактеризованный непористый адсорбент. Так, М. М. Дубинин и сотр. [17] измерили изотермы адсорбции азота на графитированной саже, поверхность которой модифицировалась преадсорбцией различных количеств метанола, в результате чего она превращалась в низкоэнергетическую. Как константа  $C$ , так и удельная поверхность, вычисленная по методу БЭТ в предположении, что  $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ , систематически уменьшаются с увеличением степени покрытия метанолом (табл. 2.8). Поскольку действи-

Таблица 2.8. Влияние преадсорбции метанола на величину  $A_{\text{БЭТ}}$  и константу  $C$ , полученных при адсорбции азота при  $77,6 \text{ К}$  на графитированной саже  $CT(a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ нм}^2)$  [17]

Степень покрытия метанолом, доли монослоя	$A_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$C$	Степень покрытия метанолом, доли монослоя	$A_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$C$
0	39,1	150	0,80	30,0	40
0,50	31,4	90	1,30	29,9	32

тельная удельная поверхность образца должна снижаться весьма незначительно, примерно на 2 % (из-за увеличения размера частиц сажи при покрытии их пленкой метанола), то наиболее вероятно, что при модифицировании возрастает величина  $a_m(\text{N}_2)$ . Дэй, Парфит и Пикок [51] также нашли, что после преадсорбции метанола наблюдается кажущееся уменьшение удельной поверхности рутила по азоту от  $10,2$  до  $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$  при соответствующем уменьшении константы  $C$  от  $400$  до  $39$ . Этот результат также можно объяснить увеличением  $a_m(\text{N}_2)$  с  $0,162$  до  $0,22 \text{ нм}^2$  \*.

\* Экспериментальное исследование зависимости  $a_m$  для  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$  и  $\text{Kr}$  от химической природы поверхности недавно выполнено авторами работы [6] (см. список дополнительной литературы). Они разработали независимый метод определения удельной поверхности на основе использования полимолекулярной области изотерм адсорбции, для которой силовое поле поверхности экранировано нижележащими адсорбционными слоями. Для адсорбентов разной природы  $a_m$  варьировало от  $0,13$  до  $0,28 \text{ нм}^2$  для  $\text{N}_2$ , от  $0,15$  до  $0,25 \text{ нм}^2$  для  $\text{Ar}$  и от  $0,21$  до  $0,28 \text{ нм}^2$  для  $\text{Kr}$ . Наименьшие величины  $a_m$  получены для корунда, наибольшие — для органических полимеров. Однако для большинства адсорбентов  $a_m$  близки к следующим значениям:  $0,16$  для  $\text{N}_2$ ,  $0,18$  для  $\text{Ar}$  и  $0,21 \text{ нм}^2$  для  $\text{Kr}$ . — Прим. перев.

Из проведенного выше анализа следует, что достижение постоянной величины  $a_m$  для данного адсорбата требует выполнения двух противоположных требований. С одной стороны, необходимо, чтобы константа  $C$  была достаточно большой, чтобы обеспечить сравнительно четкое различие в образовании монослоя и последующих слоев; с другой стороны,  $C$  должна быть достаточно малой, чтобы избежать заметной локализации адсорбата. По-видимому, если адсорбатом служит азот, то эти два противоречащих друг другу требования довольно удачно выполняются для большого числа адсорбентов. Доказательства, приведенные выше, показывают, что, как правило, величина  $a_m(N_2) = 0,162 \text{ нм}^2$  приводит к удельной поверхности, совпадающей в пределах 20 % с действительными значениями. Выбор азота для определения удельной поверхности, сделанный уже давно Брунауэром и Эмметом [25], следует признать очень удачным. Тем не менее имеются адсорбенты, для которых стандартная величина  $0,162 \text{ нм}^2$  неприемлема. Например, Пирс и Эвинг [52], а также Цеттлемейер [53] считают, что на однородной поверхности графитированной сажи может локализоваться монослой азота с рыхлой структурой, соответствующей величине  $a_m(N_2) = 0,20 \text{ нм}^2$ . Интересно, что эта величина близка к рассчитанной для молекулы азота, свободно вращающейся в плоскости, параллельной поверхности [54]. Синг и сотр. [55] считают, что на  $\alpha$ -оксиде алюминия величина  $a_m(N_2)$  должна быть примерно равна  $0,18 \text{ нм}^2$ , тогда как Роукеролл [56], основываясь на калориметрических данных, полагает, что молекулы азота на графитированной саже и гидроксированном силикагеле ориентированы вертикально, так что  $a_m(N_2)$  значительно меньше  $0,162 \text{ нм}^2$ . Адсорбционные измерения Чанга и Дэша [57] также свидетельствуют о том, что упаковка молекул в монослой более плотная, чем в жидкости, исходя из плотности которой вычислена величина  $a_m(N_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ .

На величину  $a_m$  может влиять еще одно осложняющее обстоятельство. Хорошо известно, что условия обезгаживания, особенно температура, при которой оно приводится, могут существенно влиять на форму изотермы адсорбции и соответственно на величину вычисленной поверхности. Это в первую очередь относится к гидроксидированным оксидам металлов; обезгаживание их поверхности при прогрессивно повышающихся температурах приводит к потере лигандов  $H_2O$  и групп  $OH$ . В результате целостность поверхностного слоя нарушается и поверхность перестает быть атомногладкой [58] \*.

\* Авторы работы [6] (см. список дополнительной литературы) нашли, что дегидроксидирование силикагеля практически не меняет величину  $a_m$  для  $Ar$  и  $Kr$ , но увеличивает ее для  $N_2$  от  $0,16$  до  $0,21 \text{ нм}^2$ . — Прим. перев.

Наконец, необходимо отметить, что при давлениях азота, обычно используемых в интервале применимости уравнения БЭТ (т. е. при давлении от  $\sim 1,3$  до  $\sim 26 \text{ кПа}$ ), измерения поверхности с достаточной точностью возможны лишь для образцов с  $A > 1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Это ограничение обусловлено величиной поправки на количество газа, остающегося неадсорбированным в так называемом «мертвом пространстве» в объемном методе, и величиной поправки на плавучесть в весовом методе.

## 2.9. Другие адсорбтивы

Из большого числа вполне доступных газов в силу ряда причин для определения удельной поверхности пригодны лишь немногие. В первую очередь необходимо, чтобы изотермы данного адсорбтива на широком ряде адсорбентов удовлетворяли требованиям, изложенным в предыдущем разделе, в частности имели крутой изгиб и четко выраженную точку  $B$ . Необходимо также, чтобы выполнялся ряд требований: адсорбтив должен быть химически инертным по отношению к поверхности твердого тела; давление насыщенных паров при температуре опыта должно быть достаточно большим, чтобы его можно было точно измерить в соответствующем, довольно широком интервале относительных давлений ( $\sim 0,001 < p/p_0 < \sim 0,5$ ); однако, чтобы удобнее было проводить эксперимент,  $p_0$  не должно превышать  $1\text{--}2 \text{ атм}$ . Кроме того, рабочие температуры должны быть такими, чтобы их можно было легко получить при помощи обычных хладагентов, а именно азота (т. кип.  $77 \text{ К}$ ), кислорода (т. кип.  $90 \text{ К}$ ), охлаждающей смеси на основе диоксида углерода ( $195 \text{ К}$ ), талого льда ( $273 \text{ К}$ ) или при помощи подходящих термостатов (в интервале от  $253$  до  $323 \text{ К}$ ). Наконец, желательно, чтобы форма молекул адсорбата не слишком отличалась от сферической, с тем чтобы свести к минимуму неопределенность в величине  $a_m$  из-за возможной различной ориентации на поверхности.

Эти довольно жесткие требования сильно ограничивают число адсорбтивов, пригодных для измерения удельной поверхности. В 1967 г. Мак-Клелан и Харнсбергер [59] опубликовали очень подробный обзор 188 работ, в которых для определения удельной поверхности было использовано 128 различных веществ, каждое из которых служило адсорбтивом по крайней мере дважды, а во многих случаях и чаще. Однако из такого большого числа веществ они смогли выбрать всего пять адсорбтивов с рекомендуемыми величинами  $a_m$ : азот, аргон, криптон,  $n$ -бутан и бензол. В настоящем разделе мы рассмотрим величины  $a_m$  четырех последних из перечисленных веществ, а также ряда веществ (ксенон, кислорода, диоксида углерода

и низших алканов), широко используемых (или использовавшихся) для определения удельной поверхности.

Пары воды также часто применялись в качестве адсорбтива, однако в силу особенностей ее поведения вода в общем случае мало пригодна для оценки общей удельной поверхности. Рассмотрение этого важного вопроса мы отложим до гл. 5.

### Аргон

Аргон применяется для определения удельной поверхности довольно часто и обычно при 77 К. Подобно другим благородным газам, он химически инертен и состоит из сферических моноатомных молекул. Аргон располагается в середине ряда благородных газов, и его физические свойства, такие, как температура кипения, теплота испарения и поляризуемость моле-

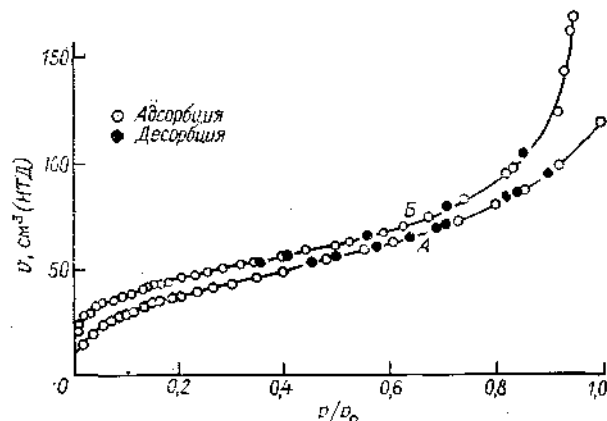


Рис. 2.18. Изотермы адсорбции аргона (А) и азота (Б) при 78 К на непористом кремнеземе ТК800-III.

кулы, не намного отличаются от соответствующих свойств азота. Адсорбцию аргона относительно просто измерить экспериментально при температуре кипения жидкого азота ( $\sim 77$  К) при условии, что удельная поверхность превышает примерно  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Однако, поскольку эта температура ниже тройной точки аргона (88,8 К), существуют сомнения относительно выбора для него давления насыщенных паров  $p_0$ . На первый взгляд представляется разумным принять  $p_0$  соответствующим давлением насыщенных паров твердого аргона. Но в этом случае изотерма адсорбции аргона на непористом адсорбенте приближается к оси  $p/p_0 = 1$  под некоторым конечным углом, а не асимптотически (рис. 2.18). По этой причине  $p_0$  обычно принимают

равным давлению насыщенных паров переохлажденного жидкого аргона ( $p_{0L} = 29,33 \text{ кПа}$  при 77,2 К), хотя в последние годы этот выбор подвергается сомнению (см. конец этого раздела).

В своей ранней работе Брунауэр и Эммет [61] приняли для молекулы аргона  $a_m(\text{Ar}) = 0,138 \text{ нм}^2$ ; получили они эту величину, подставляя плотность жидкости  $\rho_L$  в уравнение (2.27). Макклелан и Харнсбергер в уже упомянутом обзоре [59] также рекомендуют пользоваться  $a_m(\text{Ar}) = 0,138 \text{ нм}^2$  и, поскольку используемые различными авторами величины  $a_m$  (согласованные с  $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ ) варьируют в широком интервале — от 0,1 до 0,19  $\text{нм}^2$ , делают вывод, что площадь, занимаемая молекулой аргона в плотном монослое, зависит от природы адсорбента\*.

Как указывалось в разд. 2.8, такая широкая вариация величины  $a_m$  может быть связана с относительно малыми значениями константы  $C$  для этого адсорбата, так что монослой для него не очень четко определим. В связи с этим полезно сравнить определяемую по методу БЭТ емкость монослоя аргона и азота в тех случаях, когда точка Б на изотерме адсорбции аргона хорошо определена. В такой ситуации одним из наиболее подходящих адсорбентов, удовлетворяющих этому условию, является графитированная сажа. Результаты такого сравнения даны в табл. 2.9, где помещены величины  $a_m$  аргона, согласо-

Таблица 2.9. Молекулярная площадь  $a_m(\text{Ar})$  аргона при 77 К на графитированных сажах<sup>а</sup>

$a_m(\text{Ar}), \text{нм}^2$	Литература	$a_m(\text{Ar}), \text{нм}^2$	Литература
0,138	62	0,137	17
0,143 <sup>б</sup>	63	0,143	66
0,137	64	0,129 <sup>в</sup>	56
0,151	65	0,130 <sup>г</sup>	67

Средняя величина:  $0,138 \pm 0,007$ <sup>а</sup>

<sup>а</sup> Графики БЭТ построены с учетом  $p_0$  переохлажденного жидкого аргона; удельная поверхность образцов определялась методом БЭТ по азоту при  $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ .

<sup>б</sup> При 87,5 К.

<sup>в</sup> По точке Б.

<sup>г</sup> По верхней части первой ступеньки (при 64,5 К).

<sup>а</sup> При  $a_m(\text{N}_2) = 0,193 \text{ нм}^2$  средняя величина  $a_m(\text{Ar}) = 0,165 \text{ нм}^2$ .

\* Необходимо отметить, что такое заключение получено на основе односторонней ориентации на азот как на стандартный адсорбат с неизменной  $a_m (= 0,162 \text{ нм}^2)$ . — Прим. перев.



ванные со значением  $a_m(N_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ . Нетрудно заметить, что различия между величинами  $a_m$  для различных образцов не слишком велики и могут быть в значительной степени обусловлены тем обстоятельством, что линейный участок на графиках БЭТ для аргона является коротким. Среднее значение,  $0,138 \text{ нм}^2$ , совпадает с величиной, вычисленной по уравнению (2.27) исходя из плотности в жидком состоянии. Возможно, однако, что это совпадение чисто случайное, так как, согласно данным ряда авторов, адсорбция азота на графитированной саже локализована и  $a_m \approx 0,19 \text{ нм}^2$ . Если принять, как предлагает Пирс [52], что  $a_m(N_2) = 0,193 \text{ нм}^2$ , то среднюю величину  $a_m$  аргона, приведенную в табл. 2.9, необходимо увеличить до  $a_m(\text{Ar}) = 0,165 \text{ нм}^2$ .

Результаты, полученные на непористых оксидных адсорбентах, несколько иные. Величины  $a_m(\text{Ar})$ , согласованные с  $a_m(N_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ , больше, чем приведенные выше, и среднее значение  $0,166 \text{ нм}^2$  (см. табл. 2.10) близко к величине, предложенной Гаркинсом [68] много лет назад\*.

Таблица 2.10. Молекулярная площадь  $a_m(\text{Ar})$  при 77 К на непористых оксидах<sup>а</sup>

Оксиды	$a_m(\text{Ar}), \text{нм}^2$	Литература
Кремнезем (азросил)	0,163	137
Кремнезем (азросил)	0,177	69
Кристаллические кремнеземы	0,161, 0,167	70
Кремнезем (хайсил)	0,166	71
Осажденный оксид алюминия	0,153, 0,166	70
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,176	72
Диоксид титана (анатаз)	0,166	73
Диоксид титана (анатаз)	0,167	74
Диоксид титана (рутил)	0,164	73
Диоксид титана (рутил)	0,172	79
Диоксид титана (рутил)	0,165	58
Оксид тория	0,166	75
Оксид магния (дым)	0,169	76

Среднее значение:  $0,166 \pm 0,006 \text{ нм}^2$

<sup>а</sup> Графики БЭТ построены с учетом  $p_0$  переохлажденного жидкого аргона; удельная поверхность образцов определялась методом БЭТ по азоту при  $a_m(N_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ .

\* Во многих работах, цитированных в [6] (см. список дополнительной литературы), было найдено, что согласованное с  $a_m(N_2) = 0,162 \text{ нм}^2$  значение молекулярной площади аргона на многих адсорбентах (кремнеземы, оксид алюминия, металлические порошки и др.) равно  $0,176 \text{ нм}^2$ . — Прим. перев.

Как уже указывалось, выбор для аргона состояния переохлажденной жидкости при 77 К оспаривался некоторыми авторами [55, 70], использовавшими в качестве  $p_0$  давление над твердым адсорбтивом, непосредственно измеряемое при рабочей температуре в ходе определения адсорбционной изотермы. Влияние этого альтернативного выбора  $p_0$  на величину  $a_m$  аргона, адсорбированного на ряде оксидов с широким интервалом удельной поверхности, можно проследить по данным, приведенным в табл. 2.11. Средняя величина  $a_m(\text{Ar})$  в этом случае заметно больше и равна  $0,180 \text{ нм}^2$ .

Таблица 2.11. Молекулярная площадь  $a_m(\text{Ar})$  при 77 К на непористых оксидах<sup>а</sup>

Оксиды	$A_{\text{БЭТ}}(N_2), \text{м}^2/\text{г}$ <sup>б</sup>	$a_m(\text{Ar}), \text{нм}^2$	Литература
Кварц	6,2	0,182	55
Кремнезем (ТК 70)	36,3	0,185	55
Кремнезем (франсил)	38,7	0,179	60
Кремнезем (ТК 800)	163	0,182	60
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	111	0,181	55
Аморфный оксид алюминия	85	0,179	55
Анатаз	20,5	0,174	77
Анатаз	145	0,178	77

Среднее значение:  $0,180 \pm 0,003 \text{ нм}^2$

<sup>а</sup> Графики БЭТ построены с учетом  $p_0$  твердого аргона.

<sup>б</sup> При  $a_m(N_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ .

Таким образом, для оксидных поверхностей молекулярная площадь аргона, согласованная со значением  $a_m(N_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ , мало зависит от природы твердого тела и имеет среднее значение  $0,166 \text{ нм}^2$  при  $p_0$  переохлажденной жидкости и  $0,180 \text{ нм}^2$  при  $p_0$  твердого адсорбтива. Если же адсорбентом служит графитированная сажа, ситуация менее ясна, поскольку можно либо считать молекулярную площадь азота на саже такой же, как на оксидах, т. е. равной  $0,162 \text{ нм}^2$  (при этом  $a_m(\text{Ar}) = 0,138 \text{ нм}^2$ ), либо считать  $a_m$  аргона постоянной на всех адсорбентах и равной  $0,166 \text{ нм}^2$ . В последнем случае  $a_m(N_2)$  азота на графитированной саже следует увеличить до  $0,193 \text{ нм}^2$  — величины, совпадающей с предложенной Пирсом [52] несколько лет назад\*.

\* Правильнее считать, что  $a_m$  обоих адсорбатов зависит от природы поверхности, и изучать эту зависимость экспериментально (см. примечание на стр. 81). — Прим. перев.



Постоянство молекулярной площади аргона представляется правдоподобным из-за неспецифической его адсорбции [64, 71, 78]. Однако у аргона как адсорбтива, предназначенного для измерения удельной поверхности, имеется недостаток — определить положение точки *B* на изотерме трудно (из-за относительно низкой величины константы *C*), что приводит к не вполне точному определению емкости монослоя.

При достаточно низких температурах на изотерме адсорбции аргона на высокоэнергетических поверхностях, как правило, образуются ступеньки (см. разд. 2.10).

### Криптон

После опубликования работы Биби [79] (1945 г.) адсорбция криптона при 77 К широко применяется для определения сравнительно малых удельных поверхностей, так как криптон отличается довольно низким давлением насыщенных паров ( $p_0 \approx 260$  Па). Соответственно этому поправка на количество неадсорбированного газа, находящегося в «мертвом объеме», достаточно мала, чтобы обеспечивать измерение очень малых величин адсорбции с приемлемой точностью. В литературе имеются указания, что таким образом измерялась удельная поверхность всего в  $10 \text{ см}^2/\text{г}$ . К сожалению, однако, в интерпретации изотерм адсорбции этого газа имеются некоторые трудности.

Рабочая температура (77 К) намного ниже тройной точки криптона (116 К), однако, если используется давление насыщенных паров  $p_0$  твердого криптона, изотерма адсорбции при высоких давлениях необычно круто поднимается вверх. Поэтому, следуя Биби, обычно применяют  $p_0$  для переохлажденной жидкости ( $p_0 = 331$  Па при 77,35 К и 3660 Па при 90,2 К).

Другая трудность заключается в том, что график БЭТ часто оказывается нелинейным. Например, для сорока из пятидесяти катализаторов, изученных Молденом и Маршем [80], графики выпуклы по отношению к оси  $p/p_0$ , если  $p_0$  выбрано для твердого состояния. Поэтому вычисленная емкость монослоя варьирует в зависимости от того, для какого участка графика берется тангенс угла наклона.

Молекулярная площадь криптона, вычисленная из плотности переохлажденной жидкости при 77 К, равна  $0,152 \text{ нм}^2$ . Однако Биби нашел, что лучше применять более высокое значение ( $0,195 \text{ нм}^2$ ), которое для стандартного образца анатаза приводит к такой же поверхности, которую получил Гаркнис [48], измеряя теплоту его смачивания. В обзоре Макклелана и Харнсбергера [59], который охватывает широкий набор образцов, включая углеродные адсорбенты, оксиды металлов и такие

органические полимеры, как полиэтилен, средняя величина  $a_m(\text{Kr}) = 0,202 \pm 0,016 \text{ нм}^2$ . Другие, более поздние результаты, основанные, подобно указанным выше, на величине  $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ , варьируют в интервале от 0,199 до  $0,214 \text{ нм}^2$ , причем для стеклянных волокон с известной поверхностью [40] средняя величина составляет  $0,204 \text{ нм}^2$ , для нержавеющей стали [81]  $0,202 \text{ нм}^2$  и для фосфата бора [82]  $0,201 \text{ нм}^2$ . Все эти величины значительно превышают  $a_m(\text{Kr}) = 0,152 \text{ нм}^2$ , вычисленную из плотности жидкого криптона, что указывает на заметную степень локализации. Широкий разброс величин *C* (табл. 2.12) свидетельствует о значительном изменении степени локализации, что должно было бы приводить к большим, чем найдено, колебаниям величин  $a_m$ . Однако очень высокие величины *C* получены для металлов с малой удельной поверхностью, для которых изотермы адсорбции ограничены областью низких относительных давлений, чтобы сделать поправки на «мертвый объем» минимальными. Поэтому эти величины *C* определены с невысокой точностью.

Таблица 2.12. Параметры  $C_{\text{БЭТ}}$  для адсорбции криптона при 77 К [83]

Адсорбенты	$C_{\text{БЭТ}}$	Адсорбенты	$C_{\text{БЭТ}}$
Органические материалы	10—70	Ферриты	60—200
Стекло	20—80	Слюда	100—130
Кремнезем	25—50	Порошки вольфрама	215, 290
Оксид железа	30—75	Сажа	230
Оксид никеля	70—120	Пленки никеля	400, 1000
Силикагель	80	загрязненные чистые	1200, 1300

Величина  $a_m(\text{Kr}) = 0,195 \text{ нм}^2$  продолжает оставаться полезным рабочим значением, однако в силу перечисленных выше трудностей всегда желательно сопоставление с данными по адсорбции азота. Правда, зачастую это трудно осуществить, так как адсорбцию криптона измеряют именно в тех случаях, когда удельные поверхности слишком малы, чтобы можно было провести точное измерение адсорбции азота. В отсутствие такой «азотной калибровки» ошибку измерения удельной поверхности следует принимать равной по крайней мере  $\pm 20\%$ .

Ступенчатые изотермы адсорбции криптона на высокооднородных поверхностях мы рассмотрим в разд. 2.10.

## Ксенон

Ксенон, как и криптон, также характеризуется низким давлением паров (0,226 Па) при обычной рабочей температуре (77 К) и поэтому в принципе пригоден для измерения малых удельных поверхностей. Однако на практике он применялся ограниченно и использовался для изучения лишь некоторых систем. Молекулярная площадь его пока однозначно не установлена. Из-за относительно высокой поляризуемости [ $\alpha(\text{Xe}) = 4,09 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ,  $\alpha(\text{Kr}) = 2,46 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ,  $\alpha(\text{Ar}) = 1,63 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  и  $\alpha(\text{N}_2) = 1,74 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ] его дисперсионное взаимодействие с твердыми телами велико, и поэтому можно ожидать высокую степень локализации. По наблюдениям Бреннана [84], измерившего адсорбцию на девяти напыленных металлических пленках, емкость монослоя на одном и том же металле для ксенона и криптона одинакова, что подтверждает это предположение. Другим подтверждением является широкая вариация величин  $a_m(\text{Xe})$ , приведенных в обзоре Мак-Клеллана и Харнсбергера [59], в интервале от 0,182 до 0,25  $\text{нм}^2$  (при 77 или 90 К). Используя дифракцию медленных электронов, Лэндер и Моррисон [85] нашли, что  $a_m(\text{Xe})$  на графите при 90 К составляет всего только 0,157  $\text{нм}^2$ , что даже меньше, чем площадь, приходящаяся на каждый атом в плоскости (111) твердого ксенона, которая равна 0,168  $\text{нм}^2$ . Эти авторы считают, что латеральное сжатие атомов ксенона приводит их в соответствие с углеродными шестиугольниками.

В то же время Притчард [86] нашел, что на плоскости (111) как серебра, так и меди величина  $a_m(\text{Xe})$  близка к 0,17  $\text{нм}^2$  (0,177 на серебре и 0,169  $\text{нм}^2$  на меди), что соответствует расположению атомов в твердом ксеноне, а не в этих металлах [87].

Таким образом, картина остается неясной. Степень локализации может значительно зависеть от различных факторов, таких, как чистота поверхности (в настоящее время известно, насколько важны исследования в ультравысоком вакууме), температура и соотношение параметров решетки и размеров (довольно больших) атомов ксенона.

## Алканы

Для измерения удельной поверхности время от времени используются также низшие алканы — от  $\text{C}_2$  до  $\text{C}_7$ . Они химически инертны по отношению к большинству адсорбентов, а давление насыщенных паров у них такое (кроме этана), что с ними удобно работать при обычных температурах. Однако молекулярные площади этих алканов, как и большинства адсорбатов,

варьируют весьма значительно. Площадь, занимаемая молекулой, заметно зависит (исключение составляют лишь низшие члены ряда) от ориентации молекул на поверхности. А priori можно ожидать плоскую ориентацию, и по крайней мере на графоне это подтверждено экспериментально. Так, Киселев [88] для алканов от  $\text{C}_5$  до  $\text{C}_8$ , а позднее и Клинт [89] для алканов от  $\text{C}_5$  до  $\text{C}_{12}$  нашли, что величина  $a_m$ , вычисленная из изотерм адсорбции, изменяется почти линейно с длиной цепи. В указанных работах приведены следующие величины  $a_m$  ( $\text{нм}^2$ ):

$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$	$\text{C}_7$	$\text{C}_8$	$\text{C}_{10}$	$\text{C}_{11}$	$\text{C}_{12}$
0,45	0,515	0,573	0,610	—	—	—	—
0,466	0,518	0,568	0,645	0,667	0,749	0,818	0,828

Экстраполяция этих двух рядов дает  $a_m(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0,405 \text{ нм}^2$ , которая сравнима с молекулярной площадью *n*-бутана (0,444  $\text{нм}^2$  со стандартным отклонением  $\pm 0,04 \text{ нм}^2$ ), приведенной в заключительной таблице рекомендуемых значений Мак-Клеллана и Харнсбергера [59], и молекулярной площадью *n*-бутана (0,40  $\text{нм}^2$ ), найденной Дэвисом [76] на графитированной саже при 195 К. Широкой вариации величин  $a_m$  способствует также низкое значение константы  $C$  [90]; например, для адсорбции бутана на карбонате кальция  $C$  равна приблизительно 25.

В заключение остановимся особо на этане, поскольку он использовался в первых определениях удельной поверхности по изотермам адсорбции обычно при 78 и 90 К. Давление насыщенных паров этана при этих температурах так мало (0,226 и 1,10 Па соответственно), что поправки на количество неадсорбированного газа в «мертвом объеме» почти или полностью пренебрежимы. В 1947 г. Браун и Улиг [91], оценивая шероховатость поверхности хромированного никеля по адсорбции этана при 90 К, использовали  $a_m(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,205 \text{ нм}^2$ , вычисленную из параметров решетки твердого этана (т. пл. 90,4 К); эта величина была принята рядом исследователей [59]. Позднее Киселев и сотр. [92], проводя опыты с графитированной сажей с известной поверхностью  $A$ , определили емкость монослоя этана при 173 К и вычислили из нее и значения  $A$  величину  $a_m(\text{C}_2\text{H}_6)$ , которая оказалась равной 0,227  $\text{нм}^2$ . Если же исходить из молекулярной модели, то  $a_m = 0,204 \text{ нм}^2$ . Если же исходить из плотности жидкости, принимая вандерваальсову толщину монослоя этана равной 0,4 нм, то  $a_m$  равна 0,222  $\text{нм}^2$ . В последние годы, однако, этан редко применяется для определения удельной поверхности.

## Бензол

В течение некоторого времени бензол использовался довольно часто как адсорбат для определения удельной поверхности. Изотерму его адсорбции можно измерить при температуре, близкой к комнатной, однако определение величины его молекулярной площади встречает затруднения. Площадь, занимаемая молекулой бензола на поверхности твердого тела, очень сильно различается в зависимости от того, как располагается на ней молекула. Исирикян и

Киселев [93] оценили  $a_m$  из простого соотношения  $a_m = V_L/Lt$  (где  $V_L$  — молярный объем жидкого адсорбтива и  $t$  — вандерваальсова толщина молекулы бензола, она принята равной 0,37 нм). Согласно проведенной оценке, для молекулы, ориентированной параллельно поверхности,  $a_m = 0,40$  нм<sup>2</sup>, а для вертикально ориентированной молекулы  $a_m = 0,25$  нм<sup>2</sup>. Молекулярная площадь, вычисленная из плотности жидкости по уравнению (2.27) и соответствующая случайной ориентации молекулы, равна 0,307 нм<sup>2</sup>\*. В литературе всегда приводятся величины  $a_m$ , превышающие два последних значения, что убедительно подтверждает плоскую ориентацию молекул; об этом также говорят результаты работы [94], авторы которой изучали методом дифракции нейтронов адсорбцию бензола на графитированной саже.

В обзоре Мак-Клеллана и Харнсбергера [59] среди рекомендованных величин фигурирует  $a_m(C_6H_6) = 0,43$  нм<sup>2</sup> при стандартном отклонении  $\pm 0,03$  нм<sup>2</sup>, основанная на сравнении с  $a_m(N_2) = 0,162$  нм<sup>2</sup>. Она получена в результате изучения пятнадцати работ, в которых исследовались одиннадцать адсорбентов. Много позднее Уэйд [19] получил для бензола, адсорбированного на  $\alpha$ -оксиде алюминия,  $a_m(C_6H_6) = 0,423$  нм<sup>2</sup>.

Одним из факторов, обуславливающих довольно широкий разброс величин  $a_m$  бензола, является наличие в его молекуле

\* При случайной ориентации молекул тем более не выполняется допущение, принятое при выводе уравнения (2.27) о плотнейшей упаковке в монослое. — Прим. перев.

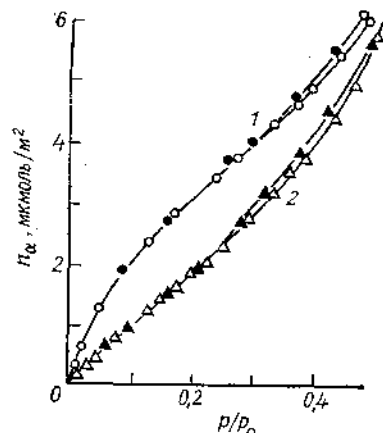


Рис. 2.19. Изотермы адсорбции бензола на гидроксированном (1) и дегидроксированном (2) силикагелях [50].

$\pi$ -электронов, которые придают его адсорбции специфический характер, если адсорбент имеет полярную природу (см. разд. 1.3). На гидроксированном силикагеле, например, теплота адсорбции много больше, чем на дегидроксированном [95, 96]. В результате дегидроксированный силикагель настолько слабо взаимодействует с адсорбатом, что адсорбция описывается изотермой III типа (рис. 2.19). К сожалению, в литературе редко приводятся величины константы  $C$ . Однако, согласно тем немногим работам, где эти константы указаны, они довольно низки; например, для бензола на гидроксированном силикагеле  $C = 10$  [96]. Изотермы имеют очень пологий изгиб, положение точки  $B$  установить трудно, и емкость монослоя определяется со значительной погрешностью.

## Кислород

В первое время кислород часто применялся как адсорбат при определении удельной поверхности по методу БЭТ, причем адсорбция измерялась при температуре его кипения. Однако, когда жидкий азот стал вполне доступным, использование кислорода резко сократилось. Помимо того что жидкий кислород как хладагент небезопасен, при температуре 90 К трудно исключить возможность его хемосорбции. Молекулярная площадь кислорода, вычисленная из плотности в жидком состоянии при 90 К, равна 0,141 нм<sup>2</sup>. Большинство приведенных Мак-Клелланом и Харнсбергером [59] величин  $a_m(O_2)$  лежат в интервале от 0,135 до 0,152 нм<sup>2</sup> при 90 или 77 К для адсорбции на ряде непористых адсорбентов, включая диоксид титана, кремнезем и сажу. Брунауэр и сотр. [97] получили  $a_m(O_2) = 0,143$  нм<sup>2</sup> при 77,3 К и  $a_m(O_2) = 0,154$  нм<sup>2</sup> при 90 К на четырех адсорбентах, принимая  $a_m(N_2) = 0,162$  нм<sup>2</sup>. Исирикян и Казменко [98] нашли, что  $a_m(O_2) = 0,162$  нм<sup>2</sup> на рутиле, обезгаженном при различных температурах, что хорошо согласуется с величиной  $a_m(O_2) = 0,158$  нм<sup>2</sup>, приведенной Смитом и Фордом [65].

## Диоксид углерода

Диоксид углерода также относительно редко используется при определении удельной поверхности, несмотря на то что у него простая молекулярная структура и измерять его адсорбцию относительно несложно. Осложняющими факторами в данном случае являются не только возможность хемосорбции, но и большой квадрупольный момент молекулы  $CO_2$ , обуславливающий значительную чувствительность адсорбции к наличию полярных групп или ионов на поверхности твердых тел. Влияние

последнего фактора показывает рис. 2.20 [99], на котором приведена изотерма адсорбции на тщательно исследованном непористом кремнеземе ТК 800 (см. также табл. 2.16). Кривые 1 и 2 получены для образцов, обезгаженных при температуре 25 и 1000°C соответственно, т. е. на поверхности первого образца имелись группы OH, а на поверхности второго они отсутствовали. Удаление групп OH приводит к заметному изменению изотерм адсорбции от четкого II типа ( $C = 21$ ) к почти III типу

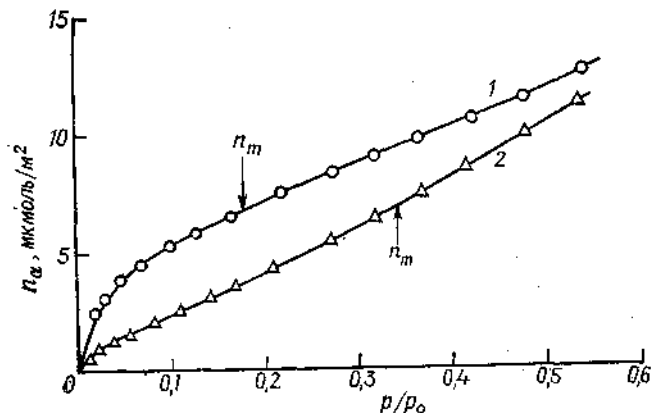


Рис. 2.20. Изотермы адсорбции диоксида углерода при  $-78,5^\circ\text{C}$  на кремнеземе ТК800, обезгаженном при 25 (1) и  $1000^\circ\text{C}$  (2). Величина монослоя  $n_m$  по БЭТ указана стрелками.

( $C = 4$ ). Несколько неожиданной оказалась величина  $a_m$ , согласованная со стандартной величиной для молекулярной площади азота. Она в обоих случаях одинакова и равна  $0,222 \text{ нм}^2$ , но это совпадение может быть чисто случайным из-за грубо приближенного определения емкости монослоя по БЭТ при малой величине  $C$ .

Низкие величины  $C$  и чувствительность к поверхностным полярным группам, без сомнения, являются главными причинами широкой вариации значений  $a_m$  диоксида углерода, которые приводятся в литературе. Так, приведенные в обзоре Мак-Клеллана и Харнсбергера [59] величины  $a_m$  лежат в пределах от  $0,141$  до  $0,220 \text{ нм}^2$  ( $195 \text{ K}$ ), причем  $a_m$ , вычисленная из плотности жидкости, равна  $0,163 \text{ нм}^2$ . Кроме того, приводится значение  $a_m(\text{CO}_2) = 0,206 \text{ нм}^2$  (на саже и диоксиде титана [69]), согласованное с  $a_m(\text{Ar}) = 0,138 \text{ нм}^2$ , и  $a_m(\text{CO}_2) = 0,191 \text{ нм}^2$  (на пористом оксиде алюминия [100]).

Рекомендовать диоксид углерода для стандартных определений удельной поверхности не представляется возможным.

Однако его адсорбция может оказаться полезной для изучения полярности поверхностей в таких системах, где хемосорбцию можно исключить.

### Заклучение

Приведенный выше обзор ясно показывает, что ни одному адсорбтиву невозможно приписать какое-то определенное значение  $a_m$ , которое оставалось бы постоянным на всех адсорбентах. Как показано в разд. 2.7, наиболее близки к постоянным, по-видимому, молекулярные площади азота и аргона:  $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ нм}^2$  и  $a_m(\text{Ar}) = 0,166 \text{ нм}^2$ . Молекулярные площади других адсорбтивов следует согласовывать, иначе говоря, калибровать по молекулярной площади азота или аргона. Следовательно, если измеряется удельная поверхность какого-то единичного образца, использовать какой-то другой адсорбтив, кроме азота или аргона, нецелесообразно, поскольку в целях калибровки адсорбцию азота или аргона необходимо изучать в любом случае. Заметим, однако, что если удельная поверхность очень мала, без изучения адсорбции криптона не обойтись, так как калибровка по азоту и аргону в этом случае слишком неточна.

Если же необходимо определить удельную поверхность ряда в каком-либо отношении очень похожих образцов, то калибровку  $a_m$  выбранного адсорбтива по азоту или аргону достаточно провести для одного из образцов, при условии что все изотермы этого адсорбтива имеют идентичную форму\*. Простой способ проверки такой идентичности с помощью построения  $\alpha_s$ -графиков описан в разд. 2.13. Поскольку по этим графикам можно непосредственно рассчитать величину удельной поверхности, то необходимость в оценке величины  $a_m$ , а также емкости монослоя отпадает.

### 2.10. Ступенчатые изотермы адсорбции

Мы уже упоминали в гл. 1 о существовании ступенчатых изотерм адсорбции (тип VI). В 1948 г. Хелси [101] установил, что если поверхность непористого адсорбента либо совершенно однородна, либо близка к таковой, то форма изотермы адсорбции должна быть не сигмоидной (тип II), а ступенчатой. В анализе Хелси принимаются во внимание «горизонтальные», т. е. направленные вдоль поверхности, взаимодействия молекул (см. также работу Никольсона и Сильвестра [102]), которыми пренебрегает теория БЭТ. Кроме того, учитывается вклад быстро

\* Другими словами, являются аффинными.—Прим. перев.

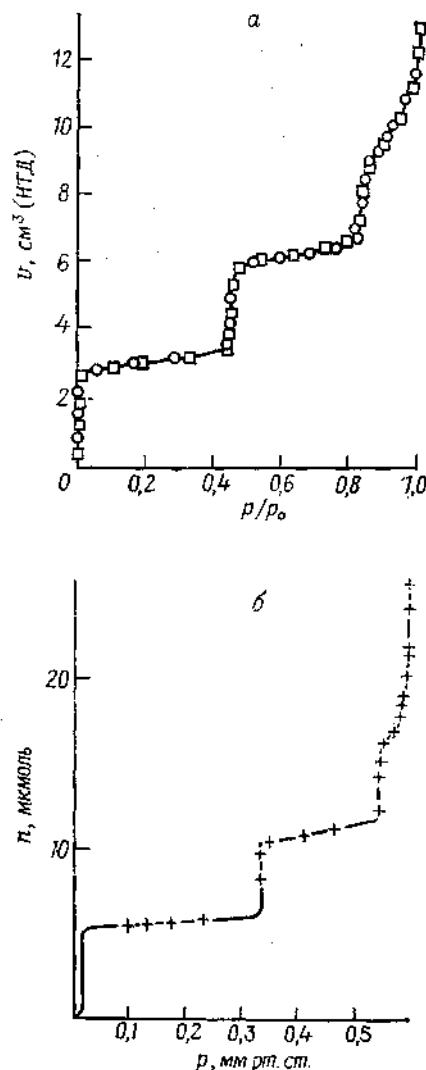


Рис. 2.21. Ступенчатые изотермы адсорбции криптона.

*a* — при 90 К на саже, графитированной при 2700°C [103]; кружками и квадратами обозначены экспериментальные точки для двух серий измерений; *b* — при 73,1 К на кристаллах бромида кадмия [104].

падающей с увеличением расстояния от поверхности энергии взаимодействия  $\phi$ , которая аппроксимируется потенциалом 6-12 и аналогичными соотношениями, приведенными в гл. 1 (разд. 1.3). В этом анализе пренебрегают, однако, энтропийным членом. Рассмотрение проведено в первую очередь для таких молекул, как молекулы аргона и криптона, т. е. сферических и неполярных.

Из-за большой разности в значениях  $\phi$  для смежных молекулярных слоев каждый слой заполняется при относительном давлении  $(p/p_0)_\theta$ , которое определяется величиной  $\phi/kT$  для этого слоя, а именно  $\phi_\theta/kT$  (подразумевается, конечно, что  $\theta$  — интегральные величины). Поэтому в каждом слое адсорбция возрастает ступенчато, так что крутой подъем каждой ступени соответствует кооперативным взаимодействиям, формирующим слой, а ее «площадка» — переходу от рассматриваемого слоя к последующему, лежащему выше.

На рис. 2.21, *a* показана ступенчатая изотерма адсорбции. Это изотерма адсорбции криптона при 90 К на графитированной саже, которая, как известно, имеет весьма однородную поверхность. На рис. 2.21, *b* приведена еще одна ступенчатая изотерма адсорбции — также криптона, но на бромиде кадмия.

Поскольку четкость ступеней зависит от отношения  $\phi_0/kT$ , по мере уменьшения  $\phi_0$

или увеличения  $T$  они становятся менее ярко выраженными. Влияние температуры хорошо видно на примере изотерм адсорбции аргона на графитированной саже (рис. 2.22). С ростом температуры ступени становятся все более округлыми, а при самых высоких температурах остаются только следы ступеней и изотерма имеет вид волнистой кривой [105].

Влияние уменьшения  $\phi$  можно проследить, сравнивая изотермы адсорбции аргона и криптона на графитированной саже при одной и той же температуре 77 К (рис. 2.23). На изотерме адсорбции криптона ступени четко очерчены, в то время как на изотерме адсорбции аргона они едва заметны. Соответствующая величина  $\phi$  (при данной величине  $\theta$ ) для криптона больше, чем для аргона, из-за более высокой поляризуемости (см. уравнения (1.9) — (1.11);  $\alpha(\text{Kr}) = 2,48 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ,  $\alpha(\text{Ar}) = 1,63 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ).

Молекула метана также сферическая и также неполярная. Изотермы адсорбции метана на графите и молибдените при 77 К также имеют ступенчатую форму [107]. Этан, молекула которого несколько менее симметрична и также неполярна, дает две отчетливые ступени на изотерме адсорбции на кадмии при 97,4 К, причем вторая ступень не горизонтальна [108].

Что касается азота, то сочетание отклонения от сферической симметрии его молекулы с довольно большим квадрупольным моментом ведет к размазыванию ступенчатого характера изотерм в полимолекулярной области адсорбции (см. рис. 2.29, *b*).

Если поверхность адсорбента энергетически неоднородна, каждая ступень изотермы адсорбции должна быть заменена набором ступенек, каждая из которых соответствует образованию монослоя на однородных участках поверхности. При достаточно большом числе ступенек изотерма становится плавной, имеющей форму изотермы II типа. Поэтому такого типа изотермы, полученные для благородных газов при достаточно низких температурах, свидетельствуют не об однородности поверхности (как молчаливо подразумевается в модели БЭТ), а, наоборот, о ее высокой неоднородности. Убедительное подтверждение тому — изотермы адсорбции аргона на саже, подвергнутой термической обработке при последовательно возрастающих температурах (рис. 2.24). Исходная сажа дает обычную изотерму II типа, однако по мере увеличения температуры и, следовательно, степени графитизации изотермы все более приобретают ступенчатый характер. Из сравнения кривых зависимости теплот адсорбции до и после графитизации от степени заполнения  $n/n_m$  (рис. 2.25) ясно видно, что изменение формы изотермы действительно связано с повышением энергетической однородности поверхности по мере термической обработки образца. Это указывает на высокую степень неоднородности поверхности. После графитизации кривая в мономолекулярной области

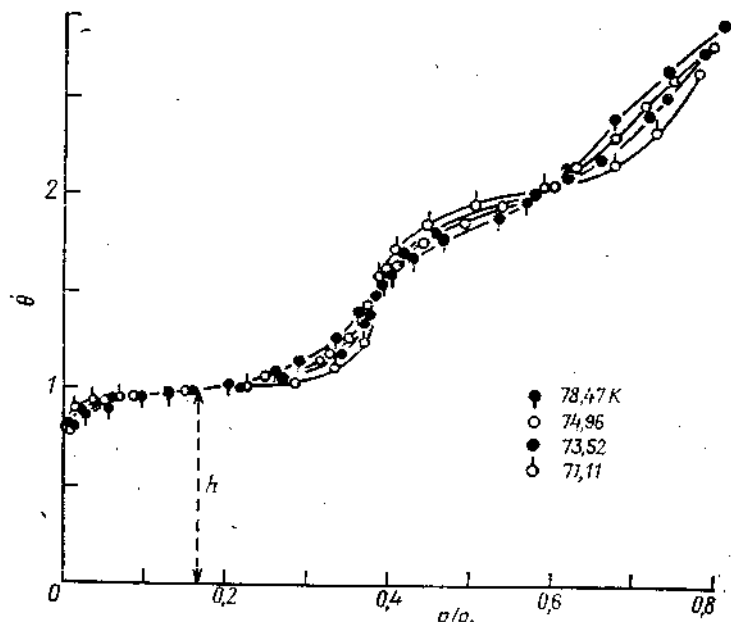


Рис. 2.22. Изотермы адсорбции аргона на графитированной саже при различных температурах [105], построенные в виде зависимости степени покрытия (числа монослоев)  $\theta$  от относительного давления  $p/p_0$  ( $h$  — высота ступени).

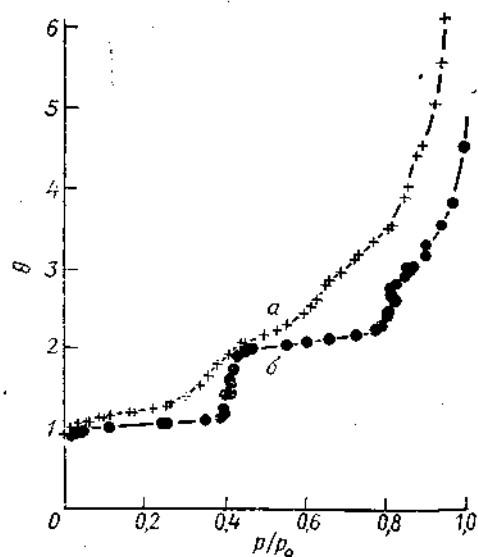


Рис. 2.23. Изотермы адсорбции аргона (а) и криптона (б) на графитированной саже, построенные в виде зависимости числа монослоев  $\theta$  от относительного давления  $p/p_0$  [106].

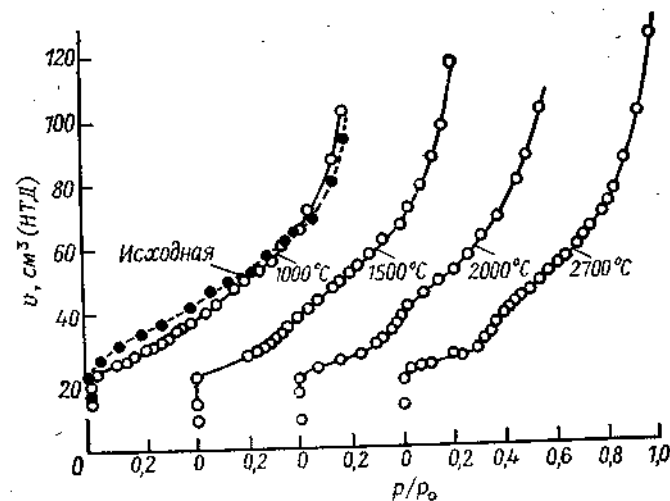


Рис. 2.24. Изотермы адсорбции аргона при 78 К на саже сферон-6, нагретой до различной температуры [110].

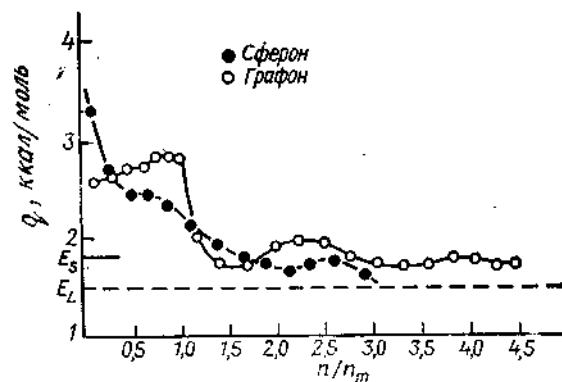


Рис. 2.25. Дифференциальная теплота адсорбции аргона на саже при 78 К до и после графитизации [111]. Исходная сажа сферон; графитированная сажа графон.  $E_s$  и  $E_L$  — молярные теплоты сублимации и испарения соответственно.

несколько поднимается из-за боковых взаимодействий молекул в монослое, а затем после завершения образования монослоя резко падает. Такая картина характерна для поверхности, в высокой степени однородной.

Интересно обсудить вопрос об оценке емкости монослоя из ступенчатых изотерм адсорбции. Представляется очевидным, что точка, соответствующая завершению образования монослоя, должна лежать на «площадке» первой ступени. Хелси и сотр. [105] предлагают считать, что высота ступени соответствует емкости монослоя, причем эта высота измеряется у точки перегиба пологого участка ступени. Такая оценка емкости монослоя имеет определенные преимущества по сравнению с оценкой по точке Б, поскольку она почти не зависит от температуры (см. рис. 2.22); кроме того, применение метода БЭТ к ступенчатым изотермам сопряжено со значительными трудностями из-за малого интервала линейности соответствующего графика БЭТ [105].

Другая трудность, которая встречается, правда, не так часто, заключается в возможности фазовых переходов в адсорбционном слое. Детальное изучение ряда ступенчатых изотерм адсорбции Роукеролом [56], [112], Томи и Дювалом [113], а также другими авторами [114] привело к обнаружению излома (или вторичной ступеньки) на участке первого подъема изотермы, который был интерпретирован как двумерный фазовый переход в первом молекулярном слое.

### 2.11. Область полимолекулярной адсорбции.

#### Уравнение Френкеля—Хелси—Хилла

Если толщина адсорбционной пленки превышает два или три молекулярных слоя, влияние структуры поверхности значительно ослабляется. Исходя из этого, Хилл [115] и Хелси [101] провели анализ изотермы адсорбции в полимолекулярной области, используя теорию поверхностных сил (гл. 1) и принимая, что парциальная молярная энтропия адсорбционной пленки такая же, как и у жидкого адсорбтива [116]. Используя уравнение потенциала Леннарда-Джонса 6-12 (гл. 1) и пренебрегая членом  $r^{-12}$  из-за его малости при не слишком близких от поверхности расстояниях, Хилл вывел уравнение изотермы адсорбции

$$\ln(p_0/p) = b/\theta^3 \quad (2.29)$$

Здесь  $b$  — эмпирический параметр, который, однако, в принципе можно вычислить из свойств адсорбента и адсорбтива. Показатель 3 получается при интегрировании члена  $r^{-6}$  в уравнении (1.8).

Хелси [101] вывел более общее уравнение:

$$\ln(p_0/p) = b/\theta^s \quad (2.30)$$

где показатель  $s$  не является результатом интегрирования. Его значение лежит в интервале между 2 и 3; константа  $b$  является функцией энергии адсорбции в первом слое, однако в большинстве случаев величину  $b$  подбирают эмпирически.

Справедливость уравнения (2.30) можно проверить, построив зависимость  $\lg \lg(p_0/p)$  от  $\lg(n/n_m)$  (или, если это более удобно,  $\lg n$ ). Если указанная зависимость имеет вид прямой, в области полимолекулярной адсорбции величину  $s$  можно получить по наклону прямой. Такие прямые действительно часто получаются на практике [117], однако наклон их редко соответствует  $s=3$ , как требует уравнение (2.29). Так, например, Цеттлемейер нашел, что для адсорбции азота при 77 К на гидроксильрованных кремнеземах  $s$  равен 2,75; если же адсорбция ведется на дегидроксильрованных кремнеземах,  $s$  имеет меньшую величину, например 2,20 и 2,48. Для низкоэнергетических поверхностей, таких, как полиэтилен или нейлон,  $s$  равен всего 2,1. Согласно Хелси, величину  $s$  можно использовать для грубых оценок силы взаимодействия между адсорбатом и твердым телом. Большое ее значение указывает на наличие специфических взаимодействий (разд. 1.3), малое — на действие только дисперсионных сил.

Однако авторы работы [143] показали, что, если твердое тело действительно непористое, величина  $s$  для азота близка к 2,7 даже для неполярной поверхности (см. вторую и пятую строчки в табл. 2.13). Довольно низкую величину, полученную для фталоцианина меди [121] с низкоэнергетической поверхностью, вероятно, можно объяснить небольшим вкладом обратимой капиллярной конденсации в зазорах внутри агрегатов

Таблица 2.13. Величины показателя степени  $s$  в уравнении Френкеля—Хелси—Хилла  $\ln(p_0/p) = b/\theta^s$  для адсорбции азота при 77 К на непористых твердых телах

Адсорбент	$s$	Литература
Гидроксильрованные кремнеземы	2,69—2,76	118
Дегидроксильрованный кремнезем	2,63	118
Оксид алюминия	2,65—2,68	119
Рутил	2,61—2,69	120
Фталоцианин меди	2,48, 2,51	121

частиц; при этом величина поглощения пара при данном относительном давлении увеличивается. Такое объяснение представляется вполне приемлемым, поскольку для ряда других фталоцианинов, заведомо имеющих мезопористую структуру, получены очень низкие значения  $s$  — от 1,47 до 1,77 [121] (см. гл. 3).

## 2.12. Стандартные изотермы адсорбции

Рассмотрение природы сил физической адсорбции (см. гл. 1) показывает, что форма изотермы адсорбции данного газа на каком-либо определенном адсорбенте при данной температуре зависит как от природы газа, так и от природы твердого тела, т. е. для каждой системы адсорбент—адсорбат характерна своя собственная изотерма. Тем не менее можно предполагать, что изотермы адсорбции данного газа, например азота, на ряде веществ, например оксидах металлов, имеющих различные величины поверхности, но не слишком различающихся по другим свойствам, должны отличаться по форме лишь незначительно. В первом приближении различные изотермы можно совместить простым изменением масштаба оси ординат. Поэтому изотермы можно совместить, выражая адсорбцию в нормализованных единицах, например в виде величины адсорбции на единицу поверхности  $n/A$  (Киселев [122]), или числа статистических монослоев  $n/n_m$  (Гаррис и Синг [123], Пирс [124]), или статистической толщины адсорбционной пленки  $t$  (Шал [125], Липпенс, Линсен и де Бур [126]), где  $t = (n/n_m)\sigma$  ( $\sigma$  — толщина одного молекулярного слоя).

Анализируя изотермы адсорбции азота при 77 К на ряде типичных твердых тел, Шал [125] пришел к выводу, что изотермы можно представить единой кривой, хотя и с некоторым разбросом точек, и, таким образом, первым выдвинул идею стандартной изотермы. Несколькими годами позже Кренстон и Инкли [127], исследуя адсорбцию азота на 15 непористых образцах, включая непористые стеклянные шарики, осажденное серебро и порошок вольфрама, пришли к аналогичному выводу. В 1959 г. Пирс [124] выразил адсорбцию азота на большом числе образцов, таких, как уголь, оксиды металлов, ионные кристаллы, единой «суммарной изотермой». В полимолекулярной области эта изотерма описывается уравнением (2.30) Френкеля—Хелси—Хилла с показателем степени  $s = 2.75$  и константой  $b = 2.99$ . Несколько позднее де Бур, Линсен и Осинга [109] получили «универсальную  $t$ -кривую», используя экспериментальные изотермы адсорбции азота на ряде оксидов металлов и других веществ. Они нашли, что большинство этих изотерм хорошо соответствует единой  $t$ -кривой, хотя при высоких давлениях для кремнезема (аэросила) и при низких давлениях

( $<0,3p_0$ ) для графитированной сажи наблюдались некоторые отклонения. Спустя несколько лет Пирс [128] сравнил величины  $n/n_m$  для различных изотерм в интервале относительных давлений от 0,2 до 0,9 и обнаружил достаточно хорошее соответствие (в пределах  $\pm 5\%$ ) между изотермами Шала [125], Кренстона и Инкли [127], Пирса [124], Гарриса и Синга [123]; изотерма де Бура и сотр. [109] отклонялась от перечисленных выше несколько больше (рис. 2.26).

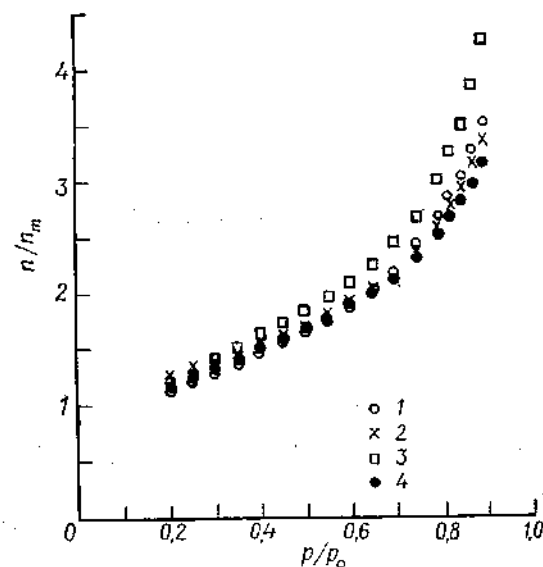


Рис. 2.26. Стандартные изотермы адсорбции азота при 77 К, построенные в виде зависимости  $n/n_m$  от  $p/p_0$ .

1 — Шал [125], 2 — Пирс [124], 3 — де Бур и сотр. [109], 4 — Кренстон и Инкли [127].

Со временем стало ясно, что если необходима достаточно высокая точность, стандартная изотерма адсорбции не отвечает требованиям. В 1969 г. де Бур [129] предложил объединить изотермы по группам веществ, на которых они измеряются; например, одна изотерма для адсорбции на оксидах металлов и графите, другая, несколько отличная, — для адсорбции на галогенидах металлов и третья — для адсорбции на собственно металлах. Некоторые исследователи склонны считать, что эти группы слишком широки. Синг и сотр. [130], например, объединили изотермы адсорбции азота на широком наборе кремнезёмов с удельной поверхностью от  $\sim 1$  до  $\sim 200$  м<sup>2</sup>/г в одну стандартную изотерму, включив в нее как изотерму адсорбции на природном кварце, так и изотермы адсорбции на



различных образцах непористого и аморфного кремнезема. Они нашли, что экспериментальные точки очень хорошо ложатся на общую кривую, которую можно построить по данным, приведенным в табл. 2.14. Другая кривая, правда, построенная по данным, полученным для меньшего числа образцов, предложена в качестве стандартной изотермы адсорбции на  $\gamma$ -оксиде алюминия [131]. Эти две кривые довольно близки друг к другу, однако все же различие между ними больше, чем между отдельными изотермами для одного и того же вещества. Стандартные изотермы адсорбции аргона при 77 К на кремнеземе получены рядом авторов [60, 72, 137].

Таблица 2.14. Стандартные данные для адсорбции азота при 77 К на непористом гидроксидированном кремнеземе [130]

$p/p_0$	Адсорбция на единицу поверхности, моль/м <sup>2</sup>	$\alpha_s (=n/n_{0,4})$	$p/p_0$	Адсорбция на единицу поверхности, моль/м <sup>2</sup>	$\alpha_s (=n/n_{0,4})$
0,001	4,0	0,26	0,28	13,6	0,88
0,005	5,4	0,35	0,30	13,9	0,90
0,01	6,2	0,40	0,32	14,2	0,92
0,02	7,7	0,50	0,34	14,5	0,94
0,03	8,5	0,55	0,36	14,8	0,96
0,04	9,0	0,58	0,38	15,1	0,98
0,05	9,3	0,60	0,40	15,5	1,00
0,06	9,4	0,61	0,42	15,6	1,01
0,07	9,7	0,63	0,44	16,1	1,04
0,08	10,0	0,65	0,46	16,4	1,06
0,09	10,2	0,66	0,50	17,0	1,10
0,10	10,5	0,68	0,55	17,8	1,14
0,12	10,8	0,70	0,60	18,9	1,22
0,14	11,3	0,73	0,65	19,9	1,29
0,16	11,6	0,75	0,70	21,3	1,38
0,18	11,9	0,77	0,75	22,7	1,47
0,20	12,4	0,80	0,80	25,0	1,62
0,22	12,7	0,82	0,85	28,0	1,81
0,24	13,0	0,84	0,90	37,0	2,40
0,26	13,3	0,86			

Брунауэр и сотр. [132] также занимались проблемой стандартных изотерм. Они предложили пять стандартных изотерм адсорбции азота, кислорода и воды, отвечающих различным интервалам величин констант  $C_{БЭТ}$ :  $200 > C > 50$ ;  $C = 23$ ;  $14,5 > C > 10$ ;  $C = 5,2$  и  $200 > C > 10$  (для относительных давлений свыше 0,5).

Леклу и Пирар [133] измерили изотермы адсорбции азота на ряде материалов, включая оксиды и хлориды металлов и некоторые органические полимеры, а также изотермы адсорбции аргона и кислорода (и в некоторых случаях моно- и диоксида углерода) на менее широком наборе твердых тел.

По результатам этих измерений они также построили пять стандартных изотерм, но с несколько другим диапазоном величин констант  $C_{БЭТ}$ :  $C > 300$ ;  $300 > C > 100$ ;  $100 > C > 40$ ;  $40 > C > 30$ ;  $30 > C > 20$ . Авторы работы [133] считают, что стандартные изотермы для любых пар адсорбент—адсорбат можно разделить, исходя лишь из величины константы  $C_{БЭТ}$ .

Как будет, однако, показано в гл. 4, наличие микропор настолько меняет форму изотерм адсорбции II типа, что константа  $C_{БЭТ}$  при этом значительно увеличивается. В таких случаях константа  $C_{БЭТ}$  никак не может характеризовать ход изотермы на внешней поверхности\*. Поэтому более правильным критерием при выборе подходящей  $t$ -кривой для данной системы является не совпадение величин  $C_{БЭТ}$ , а подобие химической природы поверхности исследуемого и стандартного образцов.

В этой связи очень важно подчеркнуть, что стандартные изотермы должны основываться на данных, полученных на непористых твердых телах, не имеющих, что особенно важно, микропор. К сожалению, убедиться в полном отсутствии пор в образцах, используемых для измерения изотерм адсорбции, не всегда легко. Наличием необнаруженных пор можно объяснить по крайней мере некоторые различия между разными вариантами стандартных изотерм для данного адсорбтива.

Отклонения от стандартных изотерм в области высоких давлений позволяют выявить наличие капиллярной конденсации как в промежутках между частицами твердого тела, так и в мезопорах, имеющих в самих частицах. Обнаруживать такие отклонения от стандартных кривых можно при помощи так называемых « $t$ -графиков» [134]. В следующем разделе мы обсудим, что такое  $t$ -графики и как они используются, а также рассмотрим модифицированный вариант  $t$ -графиков, или  $\alpha_s$ -графики. Как будет показано ниже, оба вида этих графиков можно использовать не только для обнаружения капиллярной конденсации в мезопорах, но и для выявления микропор и оценки их объема.

### 2.13. Анализ изотерм адсорбции: $t$ -графики, $\alpha_s$ -графики, сравнительные графики и $f$ -графики

#### $t$ -Графики

Чтобы выявить отклонения анализируемой изотермы адсорбции от стандартной, необходимо сравнить эти изотермы и выяснить, можно ли их совместить простым изменением шкалы

\* А также на поверхности мезо- и макропор, см. работу [7] (в списке дополнительной литературы), где подробно анализируется влияние микропор на величину  $C_{БЭТ}$ . — Прим. перев.

ординат. Для такой проверки удобно воспользоваться  $t$ -графиком Липпенса и де Бура [134]. Этот график базируется на  $t$ -кривой, которая представляет собой такой вариант стандартной изотермы, в котором зависимой переменной, откладываемой на оси ординат, является не величина  $n/n_m$ , а статистическая толщина адсорбционной пленки. Чтобы перейти от первой величины ко второй, необходимо умножить число статистических монослоев в пленке  $n/n_m$  на толщину одного слоя  $\sigma$ , так что  $t = (n/n_m)\sigma$  (причем  $t$  представляет собой, конечно, среднюю толщину; действительная толщина пленки может меняться от места к месту). Для азота при 77 К Липпенс, Линсен и де Бур [135] приняли  $\sigma = 0,354$  нм в предположении плотнейшей гексагональной упаковки молекул в адсорбционной пленке.

Анализируемая изотерма перестраивается в  $t$ -график, т. е. кривую зависимости величины адсорбции не от  $p/p_0$ , а от  $t$ . Замена независимой переменной  $p/p_0$  на  $t$  позволяет провести сравнение со стандартной  $t$ -кривой. Если анализируемая изотерма идентична по форме со стандартной,  $t$ -график имеет вид прямой, проходящей через начало координат; тангенс угла ее наклона (обозначим его  $b_t$ ) должен быть равен  $n_m/\sigma$ , так как число молекулярных слоев равно как  $t/\sigma$ , так и  $n/n_m$ :

$$n/n_m = t/\sigma \quad (2.31)$$

Поэтому 
$$n = (t/\sigma) n_m \quad (2.32)$$

или 
$$n = b_t t \quad (2.33)$$

где 
$$b_t = n_m/\sigma \quad (2.34)$$

Поскольку [см. уравнение (2.1)]  $A = n_m a_m L$ , удельная поверхность выражается через  $b_t$  уравнением

$$A = a_m \sigma L b_t \quad (2.35)$$

Для азота при 77 К  $a_m = 16,2 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>/молекула, и если  $t$  и  $\sigma$  выражены в нм, причем  $\sigma = 0,354$  нм, то

$$A = 3,45 \cdot 10^4 b_t \quad (2.36)$$

где  $n$ , как обычно, выражено в моль/г. Если адсорбция выражена в других единицах, коэффициент  $b_t$  необходимо соответствующим образом изменить. Таким образом, удельная поверхность вычисляется непосредственно из  $t$ -графика. Безусловно, этот метод нельзя рассматривать как метод независимой оценки удельной поверхности, однако он позволяет другим, иногда

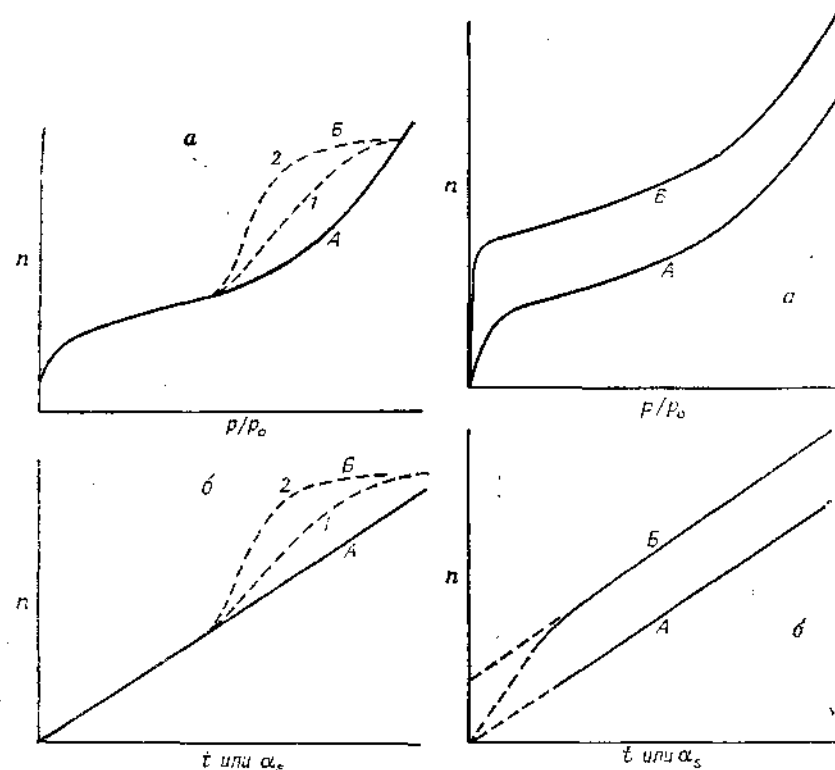


Рис. 2.27. Схематическое изображение влияния мезопористости на форму изотермы адсорбции и  $t$ - (или  $\alpha_s$ -) графика.

$\alpha$  — изотермы адсорбции на образце непористого адсорбента (A) и на том же образце после того, как в нем дополнительно появились мезопоры (B);  $\beta$  —  $t$ - (или  $\alpha_s$ -) графики, соответствующие этим изотермам. Адсорбционная (1) и десорбционная (2) ветви изотермы.

Рис. 2.28. Схематическое изображение влияния микропористости на форму изотермы адсорбции и  $t$ - (или  $\alpha_s$ -) графика.

$\alpha$  — изотермы адсорбции на образце непористого адсорбента (A) и на том же образце после того, как в нем дополнительно появились микропоры (B);  $\beta$  —  $t$ - (или  $\alpha_s$ -) графики, соответствующие этим изотермам.

более удобным, способом получить ту же, что и методом БЭТ, величину поверхности\*.

Если адсорбент содержит мезопоры, в каждой из них происходит капиллярная конденсация при том давлении, которое

\* В уравнении (2.34)  $n_m$  определяется по методу БЭТ. Возможна, однако, независимая от метода БЭТ оценка  $A$ : толщина адсорбционной пленки вычисляется не по выражению  $t = (n/n_m)\sigma$ , а по уравнению  $t = V/A$ , где  $V$  — объем адсорбционного слоя, плотность которого принимается равной плотности нормальной жидкости,  $A$  — удельная поверхность стандартного образца, определенная каким-либо независимым методом. — Прим. перев.

соответствует радиусу этой поры по уравнению Кельвина. Изотерма адсорбции относится при этом к IV типу (рис. 1.1). Детальное описание капиллярной конденсации дано в гл. 3; пока же можно отметить, что количество поглощенного адсорбата при наличии капиллярной конденсации в порах увеличивается. В результате при относительном давлении, соответствующем заполнению наиболее тонких пор,  $t$ -график начинает отклоняться вверх (рис. 2.27).

Если адсорбент, для которого характерна стандартная изотерма адсорбции II типа, имеет дополнительно *микропоры*, то количество поглощенного адсорбата увеличивается в области малых давлений, что соответственно меняет форму изотермы, а также форму  $t$ -графика (рис. 2.28). В области высоких давлений  $t$ -график по-прежнему остается линейным (если мезопоры отсутствуют), и при экстраполяции к оси ординат он отсекает на ней отрезок, эквивалентный объему микропор. Тангенс угла наклона линейного участка пропорционален *внешней* поверхности твердого тела. Микропористость детально рассматривается в гл. 4.

### $\alpha_s$ -Графики

$t$ -Кривые и соответствующие им  $t$ -графики были первоначально предложены для оценки толщины адсорбированного слоя на стенках пор при расчетах распределения пор по размерам из изотерм IV типа (гл. 3). Однако для проверки соответствия изучаемой изотермы стандартной изотерме адсорбции, т. е. проверки аффинности изотерм, не требуется знать толщину адсорбционной пленки, так как в этом случае лишь сравнивается форма изотермы на изучаемом и стандартном образцах и в определении числа молекулярных слоев  $n/n_m$  или даже самой емкости монослоя нет необходимости.

В этом случае, как указал Синг [136], достаточно заменить нормирующий член  $n_m$  на  $n_s$ , т. е. количество адсорбированного вещества при некотором выбранном относительном давлении  $(p/p_0)_s$ . Синг принимает  $(p/p_0)_s$  равным 0,4. Нормализованная величина адсорбции  $n/n_{0,4}(=\alpha_s)$ , полученная из изотермы адсорбции на стандартном образце, строится затем в виде функции  $p/p_0$ . Эту  $\alpha_s$ -кривую можно далее использовать для построения  $\alpha_s$ -графиков из изотермы адсорбции на изучаемом образце, подобно тому как  $t$ -кривую можно использовать для построения  $t$ -графиков. Если прямолинейный график проходит через начало координат, то это означает, что изотерма адсорбции на изучаемом образце идентична по форме (аффинна) изотерме адсорбции на стандартном образце; тангенс угла наклона  $b_\alpha$  линейной части  $\alpha_s$ -графика равен  $n_{0,4}$ , подобно тому как тангенс

угла наклона  $b_t$  на  $t$ -графиках равен  $n_m/\sigma$  [см. уравнение (2.34)].

$\alpha_s$ -Метод применим не только к азоту, что и является одним из его преимуществ [136]. Это простой, но эффективный способ проверки идентичности формы изотерм для любых адсорбтивов на данном ряде образцов какого-либо вещества (полученных, например, размолотом в течение различных интервалов времени). При построении  $\alpha_s$ -кривой за эталон можно принять любой из образцов. Если образцы различаются только величиной поверхности, но не пористостью, их  $\alpha_s$ -графики имеют вид прямых, проходящих через начало координат и имеющих определенный тангенс угла наклона (обозначим его  $b_\alpha$ ). Если в образцах имеются мезо- или микропоры, на графиках наблюдаются отклонения от линейности такого вида, как показано на рис. 2.27 и 2.28.

Чтобы оценить удельную поверхность  $A$  изучаемого образца по тангенсу угла наклона  $\alpha_s$ -графика, необходимо иметь в виду, что

$$b_\alpha(\text{изуч.})/b_\alpha(\text{этал.}) = n_{0,4}(\text{изуч.})/n_{0,4}(\text{этал.}) = \\ = A(\text{изуч.})/A(\text{этал.}) \quad (2.37)$$

$$\text{т. е.} \quad A(\text{изуч.}) = \frac{b_\alpha(\text{изуч.})}{b_\alpha(\text{этал.})} \cdot A(\text{этал.}) \quad (2.38)$$

Таким образом, если удельная поверхность эталона известна, например из изотермы адсорбции азота, удельную поверхность изучаемого образца можно вычислить из отношения тангенсов угла наклона  $\alpha_s$ -графиков. Поэтому удельные поверхности всех образцов ряда можно вычислить, не прибегая к определению емкости монослоев или величин  $a_m$  адсорбата. Это позволяет использовать широкий набор адсорбтивов для определений удельной поверхности вне зависимости от того, насколько мала константа  $C$ , насколько трудно определима точка  $B$  или насколько правильна величина  $a_m$ . Более того,  $\alpha_s$ -метод применим даже для изотерм III типа, в частности для изотермы адсорбции тетрахлорида углерода на непористом кремнеземе (см. гл. 5).

Поскольку при определении удельной поверхности и изучении пористости широко используются азот и аргон, в настоящем разделе приведены данные, необходимые для построения стандартных  $\alpha_s$ -кривых адсорбции азота (табл. 2.14) и аргона (табл. 2.15) на гидроксированном кремнеземе. Как показано в разд. 2.12, эти данные можно использовать и для других оксидных адсорбентов, например для оксида алюминия, если не требуется высокая точность.

Как можно видеть из приведенных в табл. 2.14 данных, адсорбция азота при  $p/p_0 = 0,4$  составляет  $15,5 \text{ мкмоль/м}^2$ , так

Таблица 2.15. Стандартные данные для адсорбции аргона при 77 К на непористом гидроксидированном кремнеземе [60]

$p/p_0$	$\alpha_s (=n/n_{0,4})$	$p/p_0$	$\alpha_s (=n/n_{0,4})$	$p/p_0$	$\alpha_s (=n/n_{0,4})$
0,01	0,243	0,18	0,719	0,48	1,098
0,02	0,324	0,19	0,733	0,50	1,123
0,03	0,373	0,20	0,748	0,52	1,148
0,04	0,413	0,22	0,773	0,54	1,172
0,05	0,450	0,24	0,801	0,56	1,198
0,06	0,483	0,25	0,813	0,58	1,225
0,07	0,514	0,26	0,826	0,60	1,250
0,08	0,541	0,28	0,851	0,62	1,275
0,09	0,563	0,30	0,876	0,64	1,300
0,10	0,583	0,32	0,900	0,66	1,327
0,11	0,602	0,34	0,923	0,68	1,354
0,12	0,620	0,36	0,948	0,70	1,387
0,13	0,638	0,38	0,973	0,72	1,418
0,14	0,657	0,40	1,000	0,74	1,451
0,15	0,674	0,42	1,022	0,76	1,486
0,16	0,689	0,44	1,048	0,78	1,527
0,17	0,705	0,46	1,064		

что для  $A(\text{этал.}) = 1 \text{ м}^2$  константа  $b_a(\text{изуч.}) = 15,5 \text{ мкмоль/м}^2$ . Подставляя эти величины в уравнение (2.38), получаем  $A(\text{изуч.}) = 6,5 \cdot 10^4 b_a(\text{изуч.})$ , если адсорбция на изучаемом образце выражена в моль/г. Таким образом, удельную поверхность любого члена ряда изучаемых образцов можно вычислить непосредственно из тангенса угла наклона его  $\alpha_s$ -графика. Если адсорбция выражена в других единицах, необходимо учесть соответствующий коэффициент  $b_a$ .

### Сравнительные графики

Простой способ сравнения формы двух изотерм адсорбции данного газа на двух различных адсорбентах состоит в построении зависимости адсорбции на одном адсорбенте от адсорбции на другом при том же абсолютном или относительном давлении [66]. Если исследуемые изотермы имеют одинаковую форму во всей области давлений, сравнительный график представляет собой прямую, проходящую через начало координат, тангенс угла наклона которой равен отношению удельных поверхностей двух адсорбентов [141]. На рис. 2.29, а показан сравнительный график для адсорбции азота на саже до и после графитизации, а соответствующие изотермы приведены на рис. 2.29, б. Участок  $БВ$  сравнительного графика (который соответствует адсорбции при более высоких давлениях, когда обра-

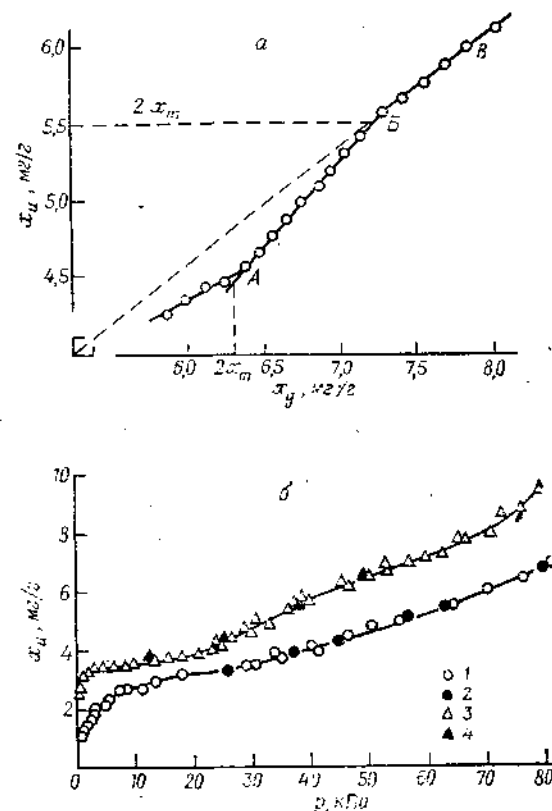


Рис. 2.29. Изотермы адсорбции азота при 78 К на саже стерлинг FT до и после графитизации [66].

а — зависимость количества  $x_u$ , адсорбированного на исходной саже, от количества  $x_g$ , адсорбированного на графитированной саже при одном и том же давлении; б — соответствующие изотермы адсорбции: 1 — адсорбция; 2 — десорбция на исходном образце (4 серии измерений); 3 — адсорбция; 4 — десорбция на графитированном образце (4 серии измерений).

зается третий и последующие слои) является линейным, и его экстраполяция дает прямую, проходящую через начало координат. Это ясно показывает, что влияние локализации структуры монослоя на графитированной саже, отчетливо наблюдаемое при низких давлениях (см. разд. 2.12), исчезает, если толщина адсорбционной пленки превышает два молекулярных слоя.

Пользуясь сравнительными графиками, удобно проводить непосредственное сопоставление двух изотерм; однако, если необходимо сравнить ряд образцов с самой различной удельной

поверхностью, предпочтителен  $\alpha_s$ -метод.  $\alpha_s$ -Кривые дают удобный способ графического выражения и использования эталонных изотерм\*.

### f-Графики

Другой простой способ сравнения формы изотерм адсорбции на данном твердом теле и эталоне состоит в определении ординат двух изотерм через одинаковые интервалы относительного давления, вычислении их отношения  $f$  и построения  $f$  в виде функции  $p/p_0$ . Изменение формы изотермы адсорбции на данном образце по отношению к форме изотермы на эталоне приведет к отклонению  $f$ -графика от горизонтальной прямой [138, 139].

Покажем, в качестве примера, как при помощи этого метода изучалось влияние прессования непористого порошка кремнезема на форму изотермы адсорбции азота (кривые 1 и 2 на рис. 2.30, а). Соответствующий  $f$ -график (эталонным образцов служил непрессованный порошок) показан на рис. 2.30, б. Из него видно, что прессование мало влияет на форму адсорбционной ветви изотермы, хотя величины адсорбции (и соответственно удельная поверхность) для спрессованного порошка значительно снижаются.

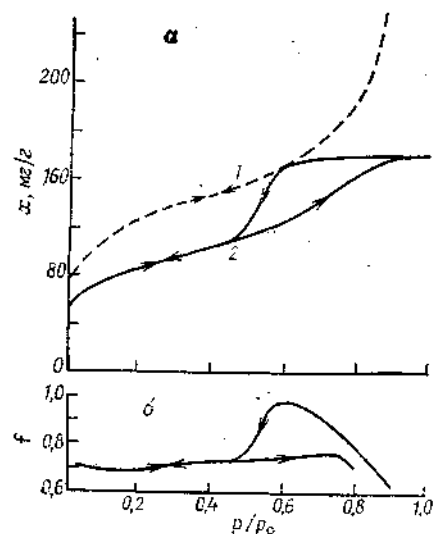


Рис. 2.30. Адсорбция азота при 77 К на порошке кремнезема [138].

а — изотермы адсорбции на непрессованном порошке (1) и спрессованном под давлением  $2.00 \cdot 10^3$  МПа (2) б —  $f$ -графики. Направления стрелок указывают адсорбцию и десорбцию.  $f$  — отношение величины адсорбции на спрессованном порошке к величине адсорбции на непрессованном порошке при одинаковых относительных давлениях.

\* Дальнейший шаг в развитии этой группы методов сделан в работе [8]. В ней предложено при построении сравнительных графиков адсорбцию на исследуемом образце откладывать как функцию удельной адсорбции (т. е. рассчитанной на  $1 \text{ м}^2$ ) на стандартном (эталонном) образце, предпочтительно непористом. В этом случае тангенс угла наклона сравнительного графика непосредственно дает удельную поверхность исследуемого образца, которая является независимой от метода БЭТ величиной, если поверхность эталона определена независимым методом. Этот метод назван сравнительным. Он

### 2.14. Общее заключение: определение удельной поверхности по изотермам адсорбции

Определение удельной поверхности  $A$  по методу БЭТ включает две стадии: оценку по изотерме адсорбции емкости монослоя  $n_m$  и расчет по  $n_m$  величины  $A$  с использованием молекулярной площади  $a_m$ .

Чтобы получить надежное значение  $n_m$  из изотермы адсорбции, необходимо, чтобы образование монослоя на поверхности завершилось прежде, чем начнется формирование вышележащих слоев. Это требование выполняется, если  $S_{\text{БЭТ}}$  не слишком мала, что видно по крутому изгибу изотермы и хорошо определенной точке  $B$ . Чтобы последующий расчет величины  $A$  был наиболее точным, необходим такой адсорбтив, молекулы которого имели бы сферическую форму и образовывали на поверхности только нелокализованный слой. В этом случае величина  $a_m$  была бы постоянна на всех адсорбентах. Отсутствию локализации соответствует малая величина  $C$ . По мере увеличения  $C$  движение молекул адсорбата по поверхности становится все более затрудненным, а их положение все более соответствующим решетке адсорбента, так что  $a_m$  во все возрастающей степени — от размеров молекулы адсорбата.

Для успешного применения метода БЭТ необходимо оптимальное соотношение этих двух противоположных требований:  $C$  не должна быть ни слишком малой, ни слишком большой; на практике она должна лежать, скажем, между 50 и 150. Поскольку адсорбция азота наилучшим образом соответствует этому условию для очень многих твердых тел, она преимущественно и используется для определения удельной поверхности, исключая такие адсорбенты, у которых удельная поверхность не достигает  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Обычно применяемая величина  $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ , хотя и наиболее подходит для большинства адсорбентов, в некоторых случаях требует уточнения, например для таких адсорбентов, как графитированная сажа. В последние годы аргон все более успешно соперничает с азотом. В зависимости от того, что принимается в расчет — давление насыщенных паров переохлажденного жидкого или твердого аргона, —  $a_m$  принимается равной 0,166 или 0,180  $\text{нм}^2$  соответственно.

При использовании других адсорбтивов (см. разд. 2.9) настоятельно рекомендуется калибровка по азоту или аргону,

широко применяется для сравнения адсорбционных свойств разных образцов [9], определения их поверхности, адсорбционной емкости и объема микропор [8], площади, занимаемой молекулой в монослое [6], раздельного определения поверхности сложных катализаторов [10]. (Все перечисленные работы даны в списке дополнительной литературы.) — Прим. перев.

если удельная поверхность превышает  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ . При меньших удельных поверхностях такая калибровка становится слишком грубой; в этих случаях рекомендуется использовать другой адсорбтив, обычно криптон.

Как показано в разд. 2.13,  $\alpha_s$ -графики позволяют избежать трудностей с оценкой  $p_m$  или  $a_m$ , если определение удельной поверхности какой-либо серии образцов проводится по какому-то другому адсорбтиву, даже в тех случаях, когда константа  $C$  для него мала и когда адсорбция описывается изотермой III типа (см. гл. 5). Разумеется, определение поверхности эталона или одного из образцов серии должно быть сделано по азоту или аргону.

Как будет показано в гл. 4, обратимая изотерма II типа вполне совместима с наличием микропор. В этом случае изотерма искажается в области низких давлений, величина  $C$  становится аномально высокой и  $A_{\text{вэт}}$  получается слишком завышенной. Вероятно, можно считать, что при  $A > 500 \text{ м}^2/\text{г}$  в образце развита значительная микропористость. Большая, порядка нескольких сотен, величина  $C$  также указывает на наличие микропористости или на преимущественную адсорбцию на активных местах или даже на хемосорбцию. Все эти обстоятельства должны учитываться при вычислении удельной поверхности твердых тел.

### Точность

При оценке удельной поверхности по адсорбционным данным высокая точность практически недостижима. Даже в благоприятных случаях, когда адсорбтивом служит азот или аргон, из-за причин теоретического порядка, не поддающихся точной количественной оценке, отклонения от действительной поверхности твердого тела в  $\pm 10\%$  должны считаться нормальными. Кроме того, экспериментальные ошибки никак нельзя назвать незначительными; это ясно показал проведенный нами анализ результатов адсорбционных измерений на образцах, предназначенных для создания банка материалов, которые должны служить в Англии эталонами для определения удельной поверхности [140]. В этой работе участвовало тринадцать лабораторий, имеющих большой опыт в данной области. После тщательного измерения изотерм адсорбции (часто по 30—40 точек для каждой) были определены удельная поверхность (при  $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ ) и константа  $C_{\text{БЭТ}}$ .

Результаты, полученные в разных лабораториях, довольно значительно различались даже в тех случаях, когда точка  $B$  была хорошо определена. Только четыре из восьми веществ были признаны подходящими для эталонов, и даже для них

величины  $A$  варьировали довольно значительно — от 267 до 289  $\text{м}^2/\text{г}$  в лучшем случае и от 144 до 174  $\text{м}^2/\text{г}$  — в худшем. Критическая оценка всех представленных результатов позволила отбросить менее надежные из них; данные об оставленных для рекомендации четырех образцах приведены в табл. 2.16.

Таблица 2.16. Удельная поверхность стандартных образцов, вычисленная на основе  $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ нм}^2$

Образцы	Удельная поверхность ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) и стандартное отклонение	Число лабораторий, принимавших участие в работе <sup>a</sup>
Графитированная сажа (вулкан 36-2700)	$71,3 \pm 2,7$	6
Графитированная сажа (старлинг FT-2700)	$11,0 \pm 0,8$	5
Кремнезем (TK-800) плазменного способа получения	$165,8 \pm 2,1$	4
Мезопористый силикагель (гасил I)	$286,2 \pm 3,5$	3

<sup>a</sup> Измерения проведены в Англии по инициативе Общества промышленной химии, Комиссии по коллоидной химии и химии поверхности (при ИЮПАК<sup>е</sup>) и Национальной физической лаборатории [140].

Расхождение результатов, полученных в разных лабораториях, объясняется рядом причин: несовершенством контроля условий обезгаживания образцов (длительности, температуры, конечного давления); колебаниями температуры образца в процессе измерения адсорбции; недостаточно стабильной величиной давления насыщенных паров адсорбата; примесями в азоте (например, кислорода сверх допустимой концентрации); наличием течи в аппаратуре. Кроме того, поскольку график БЭТ линейен не во всем интервале давлений, при проведении прямой линии через экспериментальные точки возможен некоторый произвол.

Ошибка в определении удельной поверхности из адсорбционных данных в  $\pm 10\%$  (даже при использовании азота) может показаться недопустимо большой. В действительности, однако, такой уровень точности следует расценивать как значительное достижение в данной области, поскольку до голявления метода БЭТ определение даже порядка величины удельной поверхности высокодисперсных материалов было ненадежным. Адсорбционный метод является пока единственным способом определения величины поверхности такой массы непористого порошка или пористого твердого тела, которая достаточно представительна для данного образца. Микроскопические исследования прово-

дятся на мизерных количествах вещества, поэтому, чтобы более или менее надежно определить его внешнюю поверхность, необходимо изучить большое число образцов. Любые методы оценки (кроме адсорбционных) внутренней поверхности, образованной стенками пор или трещин, являются очень грубыми.

Необходимо также помнить, что приготавливая высокодисперсные материалы, трудно добиться точной воспроизводимости их поверхностных свойств как в отношении величины поверхности, так и в отношении ее химической природы. Поэтому, если в дальнейшем и будут разработаны высокоточные методы определения поверхности индивидуальных образцов, вряд ли они окажутся практически более ценными, чем определение удельной поверхности методом БЭТ по тщательно измеренным изотермам адсорбции.

### Литература

1. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 309 (1938).
2. Langmuir I., J. Amer. Chem. Soc., **38**, 2221 (1916).
3. Langmuir I., J. Amer. Chem. Soc., **40**, 1361 (1918).
4. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. — М.: ИЛ, 1962, с. 290.
5. Kemball C., Schreiner G. D. L., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 5605 (1950).
6. Hill T. L., J. Chem. Phys., **14**, 263 (1946).
7. Steele W. A., "The Interaction of Gases with Solid Surfaces", p. 222. Pergamon Press, Oxford, 1974; Sing K. S. W., in "Colloid Science" (ed. D. H. Everett), Vol. 1, p. 1, Specialist Periodical Reports, Chemical Society, London, 1973.
8. Gregg S. J., Jacobs J., Trans. Faraday Soc., **44**, 574 (1948).
9. Jones D. C., J. Chem. Soc., **1951**, 126; Génot B., J. Colloid Interface Sci., **50**, 413 (1975).
10. Locke White, J. Phys. Chem., **51**, 644 (1947).
11. Halsey G. D., J. Chem. Phys., **16**, 931 (1948).
12. Cook M. A., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2925 (1948).
13. Barrer R. M., MacKenzie N., McLeod D., J. Chem. Soc., **1952**, 1736.
14. Young D. M., Crowell A. D., "Physical Adsorption of Gases", p. 156, Butterworths, London, 1962.
15. Davis R. T., De Witt T. W., Emmett P. H., J. Phys. Chem., **51**, 1232 (1947).
16. MacIver D. S., Emmett P. H., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 824 (1956).
17. Березкина Ю. Ф., Дубинин М. М., Сарахов А. И. Изв. АН СССР. сер. хим., **2653** (1969); Бюлл. АН СССР. Отд. хим. наук, **2495** (1969).
18. Sing K. S. W., Chem. and Ind., **1964**, 321.
19. Hsing H.-H., Wade W. H., J. Colloid Interface Sci., **47**, 490 (1974).
20. Harris M. R., Sing K. S. W., Chem. and Ind., **1959**, 487.
21. Pickett G., J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1958 (1945).
22. Anderson R. V., J. Amer. Chem. Soc., **68**, 686 (1946).
23. Brunauer S., Skalny J., Bodor E. E., J. Colloid Interface Sci., **30**, 546 (1969).
24. Shull C. G., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1410 (1948).
25. Emmett P. H., Brunauer S., J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1553 (1937).
26. Brunauer S., Emmett P. H., J. Amer. Chem. Soc., **57**, 1754 (1935).
27. Young D. M., Crowell A. D., "Physical Adsorption of Gases", p. 198, Butterworths, London, 1962.
28. Brennan D., Graham M. J., Hayes F. H., Nature, **199**, 1152 (1963).

29. Drain L. E., Morrison J. L., Trans. Faraday Soc., **48**, 840 (1952); **49**, 654 (1953).
30. Grillet Y., Rouquerol F., Rouquerol J., J. Colloid Interface Sci., **70**, 239 (1979).
31. Hill T. L., Emmett P. H., Joyner L. G., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 5102 (1952); Pace E. L., Siebert A. R., J. Phys. Chem., **64**, 961 (1960); Sams J. R., Constabaris G., Halsey G. D., J. Phys. Chem., **66**, 2154 (1962); Lopez-Gonzalez J. de D., Carpenter F. G., Deitz V. R., J. Phys. Chem., **65**, 1112 (1961).
32. Amberg C. H., Spencer W. B., Beebe R. A., Canad. J. Chem., **33**, 305 (1955); Putnam F. A., Fort T., J. Phys. Chem., **79**, 459 (1975).
33. Kiselev A. V., in "Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity", II, p. 168, Butterworths, London, 1957.
34. Isirikyan A. A., Kiselev A. V., J. Phys. Chem., **65**, 601 (1961); **66**, 205, 210 (1962); Август Н. Н., Киселев А. В., Лыгина Н. А., Михайлова Е. А. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, **769** (1962); Berezin G. I., Kiselev A. V., J. Colloid Interface Sci., **22**, 161 (1966); Clint J. H., J. Chem. Soc., Faraday Trans., **1**, 68, 2239 (1972).
35. Joyner L. G., Emmett P. H., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2353 (1948).
36. Drain L. E., Sci. Progr., **42**, 608 (1954).
37. Dormant L. M., Adamson A. W., J. Colloid Interface Sci., **28**, 459 (1968).
38. Beebe R. A., Young D. M., J. Phys. Chem., **58**, 95 (1954); Ross S., Pulisz W. W., J. Colloid Sci., **13**, 397 (1958); Арустов Б. Г., Киселев А. В. Ж. физ. химии, **38**, 1077 (1964).
39. Rhodin T. N., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 569 (1950); Rhodin T. N., J. Phys. Chem., **57**, 1437 (1953).
40. Deitz V. R., Turner N. H., in "Surface Area Determination", Proc. Int. Symp. 1969 (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), p. 43, Butterworths, London, 1970.
41. Arnell J. C., Henneberry G. O., Canad. J. Research, **26A**, 29 (1948).
42. Anderson R. B., Emmett P. H., J. Appl. Phys., **19**, 367 (1948).
43. Claus A., Boehm H. P., Hofmann U., Z. Anorg. Chem., **290**, 35 (1957).
44. Robens E., in "Surface Area Determination", Proc. Int. Symp. 1969 (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), p. 51, Butterworths, London, 1970.
45. Ewing W. W., Liu F. W. J., Colloid Sci., **8**, 205 (1953).
46. Alexander G. B., Iler R. K., J. Phys. Chem., **57**, 933 (1953).
47. Partya S., Rouquerol F., Rouquerol J., J. Colloid Interface Sci., **68**, 21 (1979).
48. Harkins W. D., Jura G., J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1362 (1944).
49. Harris B. L., Emmett P. H., J. Phys. Chem., **53**, 811 (1949).
50. Kiselev A. V., Eltekov Y. A., in "Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity", II, pp. 213, 228, Butterworths, London, 1957.
51. Day R. E., Parfitt G. D., Peacock J., Disc. Faraday Soc., **52**, 215 (1971).
52. Pierce C., Ewing B., J. Phys. Chem., **68**, 2562 (1964); Pierce C., J. Phys. Chem., **73**, 813 (1969); Davis B. W., Varsanik R. G., J. Colloid Interface Sci., **37**, 870 (1971).
53. Zettlemoyer A. C., J. Colloid Interface Sci., **28**, 343 (1968).
54. Frohnsdorf G. J. C., Kington G. L., Trans. Faraday Soc., **557**, 1173 (1959).
55. Carruthers J. D., Payne D. A., Sing K. S. W., Stryker L. J., J. Colloid Interface Sci., **36**, 205 (1971).
56. Rouquerol J., Partya S., Rouquerol F., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **73**, 306 (1977); Rouquerol J., Rouquerol F., Pères C., Boudellat M., in "Characterisation of Porous Solids", Proc. Int. Symp. 1978 (eds. S. J. Gregg, K. S. W. Sing and H. F. Stoeckli), p. 107, Soc. Chem. Ind., London, 1979.
57. Chung T. T., Dash J. G., Surface Science, **66**, 559 (1977).
58. Furlong D. N., Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. S. W., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **76**, 774 (1980).



59. McClellan A. L., Harnsberger H. F., J. Colloid Interface Sci., 23, 577 (1967).
60. Payne D. A., Sing K. S. W., Turk D. H., J. Colloid Interface Sci., 43, 287 (1973).
61. Brunauer S., Emmett P. H., J. Amer. Chem. Soc., 59, 2682 (1937).
62. Walker P. L., Foresti R. J., Wright C. C., Ind. Eng. Chem., 45, 1703 (1953).
63. Pace E. L., Siebert A. R., J. Phys. Chem., 64, 961 (1960).
64. Арустов Б. Г., Куселев А. В. Ж. физ. химии, 37, 1359 (1963).
65. Smith W. R., Ford D. G., J. Phys. Chem., 69, 3587 (1965).
66. Brown C. E., Hall P. G., Trans. Faraday Soc., 67, 3558 (1971).
67. Prenzlow C. F., Beard H. R., Brundage R. S., J. Phys. Chem., 73, 969 (1969).
68. Harkins W. D., "The Physical Chemistry of Surface Films", p. 227. Reinhold, New York, 1952.
69. Kodera K., Onishi Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 338 (1960).
70. Harris M. R., Sing K. S. W., Chem. and Ind., 1967, 757.
71. Bassett D. R., Boucher E. A., Zettlemoyer A. C., J. Colloid Interface Sci., 27, 649 (1968).
72. Nicolaon G. A., Teichner S. J., J. Colloid Interface Sci., 38, 172 (1972).
73. Corrin M. L., J. Amer. Chem. Soc., 73, 4061 (1951).
74. Pickering H. L., Eckstrom H. C., J. Amer. Chem. Soc., 64, 4775 (1952).
75. Gammage R. B., Fuller E. L., Holmes H. F., J. Colloid Interface Sci., 34, 428 (1970).
76. Davis B. W., J. Colloid Interface Sci., 31, 353 (1969).
77. Turk D. H., Ph. D. Thesis, Brunel University, 1972.
78. Арустов Б. Г., Куселев А. В. Колл. ж., 27, 299 (1965); Nair N. K., Adamson A. W., J. Phys. Chem., 74, 2229 (1970); Mikhail R. Sh., Brunauer S., J. Colloid Interface Sci., 32, 572 (1975).
79. Beebe R. A., Beckwith J. B., Honig J. M., J. Amer. Chem. Soc., 67, 1554 (1945).
80. Malden P. J., Marsh J. D. F., J. Phys. Chem., 63, 1309 (1959).
81. Troy P. J., Wightman J. P., J. Vac. Sci. Technol., 8, 743 (1971).
82. Knowles A., Moffatt J. B., J. Colloid Interface Sci., 37, 860 (1971).
83. Sing K. S. W., Swallow D., Proc. Brit. Ceram. Soc. No. 5, 39 (1965).
84. Brennan D., Graham M. J., Hayes F. H., Nature, 199, 1152 (1963).
85. Lander J. J., Morrison J., Surface Sci., 6, 1 (1967).
86. Roberts R. H., Pritchard J., Surface Sci., 54, 687 (1976).
87. Nicholson D., Sing K. S. W., in "Colloid Science", Vol. 3, p. 1, Specialist Periodical Reports, Chemical Society, London, 1979.
88. Kiselev A. V., in "Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity", II, p. 168, Butterworths, London, 1957.
89. Clint J. H., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 68, 2239 (1972).
90. Gammage R. B., Ph. D. Thesis, Exeter University, 1964.
91. Brown C., Uhlig H. H., J. Amer. Chem. Soc., 69, 462 (1947).
92. Безус А. Г., Древинг В. П., Куселев А. В. Ж. физ. хим., 38, 30 (1964).
93. Isirikyan A. A., Kiselev A. V., J. Phys. Chem., 65, 601 (1961).
94. Meehan P., Rayment T., Thomas R. K., Borchil G., White J. W., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 76, 2011 (1980).
95. Curthoys G., Davydov V. Ya., Kiselev A. V., Kiselev S. A., Kuznetsov B. V., J. Colloid Interface Sci., 48, 58 (1974).
96. Kiselev A. V., in "The Structure and Properties of Porous Materials" (eds. D. H. Everett and F. S. Stone), p. 195, Butterworths, London, 1958.
97. Hanna K. M., Odler I., Brunauer S., Hagymassy J., Bodor E. E., J. Colloid Interface Sci., 45, 27 (1973).
98. Исирикян А. А., Казменко Н. А. Колл. ж., 30, 220 (1968).
99. Lemcoff N. O., Sing K. S. W., J. Colloid Interface Sci., 61, 227 (1977).
100. Clough P. S., Harris M. R., Chem. and Ind., 1969, 343.

101. Halsey G. D., J. Chem. Phys., 16, 931 (1948); Хэлси Д. В. кн.: Катализ. Вопросы теории и методы исследования.— М., ИЛ, 1955. 244 с.
102. Nicholson D., Silvester R. G., J. Colloid Interface Sci., 62, 447 (1977).
103. Amberg C. H., Spencer W. B., Beebe R. A., Canad. J. Chem., 33, 305 (1955).
104. Larher Y., J. Colloid Interface Sci., 37, 836 (1971).
105. Prenzlow C. F., Halsey G. D., J. Phys. Chem., 61, 1158 (1957).
106. Dash J. D., "Films on Solid Surfaces", p. 217, Academic Press, New York and London, 1975; Singleton J. H., Halsey G. D., J. Phys. Chem., 58, 330, 1011 (1954); Canad. J. Chem., 33, 184 (1955); Thomy A., Duval X., J. Chim. Phys., 66, 1966 (1969).
107. Bonnetain L., Duval X., Letort M., Comp. Rend., 234, 1363 (1952); Bonnetain L., Duval X., Letort M., Soumy P., Comp. Rend., 244, 75 (1957); Thomy A., Duval X., J. Chim. Phys., 67, 286 (1970).
108. Génol B., J. Chim. Phys., 70, 1565 (1973).
109. De Boer J. H., Linsen B. G., Osinga Th. J., J. Catalysis, 4, 643 (1965).
110. Polley M. H., Schaeffer W. D., Smith W. R., J. Phys. Chem., 57, 469 (1953).
111. Beebe R. A., Millard B., Cynarski J., J. Amer. Chem. Soc., 75, 839 (1953).
112. Grilliet Y., Rouqueroi F., Rouqueroi J., J. Colloid Interface Sci., 70, 239 (1979).
113. Thomy A., Duval X., J. Chim. Phys., 67, 1101 (1970).
114. Nicholson D., Sing K. S. W., in "Colloid Science" (ed. D. H. Everett), Vol. 3, p. 6, Specialist Periodical Reports, Chemical Society, London, 1979; Shaw C. G., Fain S. C., Surface Sci., 83, 1 (1979).
115. Хилл Т. В. кн.: Катализ. Вопросы теории и методы исследования.— М.: ИЛ, 1955, стр. 276.
116. Steele W. A., J. Colloid Interface Sci., 75, 13 (1980).
117. Pierce C., J. Phys. Chem., 64, 1184 (1960); Pierce C., Ewing B., J. Amer. Chem. Soc., 84, 4070 (1962); Sing K. S. W., in "Colloid Science" (ed. D. H. Everett), Vol. 1, p. 48, Specialist Periodical Reports, Chemical Society, London, 1973.
118. Baker F. S., Sing K. S. W., J. Colloid Interface Sci., 55, 605 (1976).
119. Payne D. A., Ph. D. Thesis, Brunel University, 1970.
120. McLeod A., Ph. D. Thesis, Brunel University, 1979.
121. Dean C. R. S., Mather R. R., Segal D. L., Sing K. S. W., in "Characterization of Porous Solids" (eds. S. J. Gregg, K. S. W. Sing and H. F. Stoeckli), p. 359, Soc. Chem. Ind., London, 1979.
122. Kiselev A. V., in "Structure and Properties of Porous Materials" (eds. D. H. Everett and F. S. Stone), p. 200, Butterworths, London, 1958.
123. Harris M. R., Sing K. S. W., in "Proceedings of the Third International Congress Surface Activity" (Cologne), II, p. 42, 1960; Chem. Ind., 1959, 487.
124. Pierce C., J. Phys. Chem., 63, 1076 (1959).
125. Shull C. G., J. Amer. Chem. Soc., 70, 1405 (1948).
126. Lippens B. C., Linsen B. G., de Boer J. H., J. Catalysis, 3, 32 (1964).
127. Кренстон Р., Инкли Ф. В. сб.: Катализ. Труды I Международного конгресса.— М.: ИЛ, 1960, 167 с.
128. Pierce C., J. Phys. Chem., 72, 3673 (1968).
129. de Boer J. H., in "Surface Area Determination", Proc. Int. Symp., 1968 (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), p. 24, Butterworths, London, 1970.
130. Carruthers I. D., Cutting P. A., Day R. E., Harris M. R., Mitchell S. A., Sing K. S. W., Chem. and Ind., 1968, 1772; Bhamhani M. R., Cutting P. A., Sing K. S. W., Turk D. H., J. Colloid Interface Sci., 38, 109 (1972).
131. Payne D. A., Sing K. S. W., Chem. and Ind., 1969, 918.



132. Brunauer S., Mikhail R. Sh., Bodor E. E., J. Colloid Interface Sci., 24, 451 (1967); Hanna K. M., Odler I., Brunauer S., Haggmasy J., Bodor E. E., J. Colloid Interface Sci., 45, 27 (1973).
133. Lecloux A., Pirard J. P., J. Colloid Interface Sci., 70, 265 (1979).
134. Lippens B. C., de Boer J. H., J. Catalysis, 4, 319 (1965).
135. Lippens B. C., Linsen B. G., de Boer J. H., J. Catalysis, 3, 32 (1964).
136. Sing K. S. W., in "Surface Area Determination", Proc. Int. Symp., 1969 (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), p. 25. Butterworths, London, 1970.
137. Арустов Б. Г., Кучелев А. В. Колл. ж., 27, 299 (1965).
138. Gregg S. J., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1975, 699.
139. Gregg S. J., Langford J. F., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 73, 747 (1977).
140. Everett D. H., Parfitt G. D., Sing K. S. W., Wilson R., J. Appl. Chem. Biotechnol., 24, 199 (1974).
141. Brown C. E., Hall P. G., Surface Sci., 30, 379 (1972).
142. Hill T. L., Emmett P. H., Joyner L. G., J. Amer. Chem. Soc., 73, 5102 (1952).
143. Carrot P. J. M., McLeod A. I., Sing K. S. W., Colloque International du C. N. R. S. sur l'Adsorption aux Interfaces gaz/solide et liquide/solide, Aix-en-Provence, 1981.

### Дополнительная литература

1. Основные проблемы теории физической адсорбции.— М.: Наука, 1970.
2. Адсорбция и пористость.— М.: Наука, 1976.
3. Карнаузов А. П., Буянова Н. Е. В сб.: Физико-химическое применение газовой хроматографии.— М.: Химия, 1973, с. 187.
4. Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел.— М.: Изд-во АН СССР, 1953, 1958, т. 1 и т. 2.
5. Заграфская Р. В., Карнаузов А. П., Фенелонов В. Б. Сообщения по кинетике и катализу, 16, 223 (1981); Карнаузов А. П. Кинетика и катализ, 23, 1439 (1982).
6. Буянова Н. Е., Заграфская Р. В., Карнаузов А. П., Шепелина А. Кинетика и катализ, 24, 1187 (1983).
7. Заграфская Р. В., Карнаузов А. П., Фенелонов В. Б. Кинетика и катализ, 20, 465 (1979).
8. Заграфская Р. В., Карнаузов А. П., Фенелонов В. Б. Кинетика и катализ, 17, 730 (1976).
9. Гаврилов В. Ю., Заграфская Р. В., Карнаузов А. П., Фенелонов В. Б. Кинетика и катализ, 22, 452 (1981).
10. Карнаузов А. П. В сб.: Нанесенные металлические катализаторы.— Новосибирск.: Изд-во Института катализа, 1979, с. 136.

## Глава 3

### ФИЗИЧЕСКАЯ АДсорбция ГАЗОВ МЕЗОПорИСТЫМИ ТвЕРдыМИ ТЕЛАМИ. ИЗОТЕРМЫ АДсорбции IV ТИПА

#### 3.1. Введение

Изучение пористой структуры мезопористых твердых тел тесно связано с интерпретацией IV типа изотерм адсорбции. Действительно, этот тип изотерм характерен именно для адсорбции в мезопорах. В области низких давлений (участок АБВ на рис. 3.1) изотермы IV и II типа идентичны друг другу. Однако начиная с некоторой точки изотерма IV типа отклоняется вверх (ВГД), а затем при более высоких давлениях ее наклон уменьшается (ДЕЖ). При приближении к давлению насыщенных паров величина адсорбции может слегка изменяться (вдоль кривой ЕЖЗ) или же заметно возрастать (ЖЗ').

Характерный признак изотермы IV типа — наличие петли гистерезиса. Форма петли может быть различной для разных адсорбционных систем; однако, как видно из рис. 3.1, величина адсорбции при любом данном относительном давлении для десорбционной ветви (ЕИГ) всегда больше, чем для адсорбционной (ГДЕ). Петля является воспроизводимой, если десорбция начинается с точки, расположенной выше точки Е, которая представляет собой верхнюю точку петли.

IV тип изотерм адсорбции часто наблюдается для неорганических оксидов и других пористых тел. Интерпретируя эти изотермы, особенно изотермы адсорбции азота при 77 К, можно с приемлемой точностью оценить удельную поверхность и получить приблизительную характеристику распределения пор по размерам. Способы такой интерпретации будут рассмотрены далее.

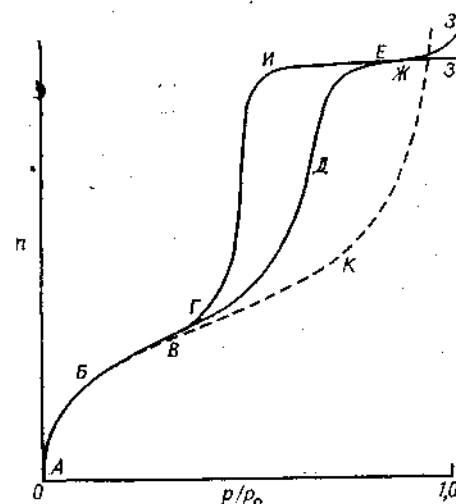


Рис. 3.1. Изотерма адсорбции IV типа. Соответствующая изотерма адсорбции II типа показана штриховой кривой АБВК.

Изотермы такого типа, который в настоящее время характеризуется как тип IV, сыграли существенную роль в развитии теории и практики адсорбции и были первыми детально изучены. Уже в 1888 г., т. е. за полвека до того, как появилась классификация Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера, ван Бемеллен [1] опубликовал результаты своих, ставших классическими, исследований адсорбции паров на ряде ксерогелей, включая силикагель. Этим исследованиям он посвятил более 20 лет. Большинство полученных изотерм имели петлю гистерезиса. Чтобы интерпретировать эти изотермы, Зигмонди [2] предложил теорию капиллярной конденсации, которая в той или иной форме служила основой практически всех последующих теоретических анализов изотерм IV типа. Зигмонди использовал закономерность, установленную незадолго до этого Томсоном [3] (лордом Кельвином). Исходя из термодинамических соотношений, Томсон пришел к выводу, что равновесное давление пара  $p$  над вогнутым мениском жидкости должно быть меньше, чем давление насыщенного пара  $p_0$  при той же температуре. Это означает, что в порах твердого тела пар способен конденсироваться в жидкость, даже если его относительное давление меньше единицы.

Выведенное Томсоном уравнение мало пригодно для непосредственного применения к адсорбционным данным. Впоследствии оно было модифицировано другими исследователями и получило известность как уравнение Кельвина:

$$\ln(p/p_0) = - \frac{2\gamma V_L}{r_m RT} \quad (3.1)$$

где  $p/p_0$  — относительное давление пара, находящегося в равновесии с мениском, имеющим радиус кривизны  $r_m$ ;  $\gamma$  и  $V_L$  — поверхностное натяжение и молярный объем жидкого адсорбата соответственно;  $R$  и  $T$  применяются в их обычном значении.

Модель Зигмонди, которой наиболее широко пользуются и сегодня, подразумевает, что в начальной части изотермы (АВВ на рис. 3.1) адсорбция ограничена лишь образованием тонкого слоя на стенках пор. Точка Г (у основания петли гистерезиса) соответствует началу капиллярной конденсации в наиболее тонких порах. По мере возрастания давления заполняются все более широкие поры, пока наконец при давлении насыщенного пара вся система не окажется заполненной конденсатом.

Следуя Зигмонди, все первые исследователи допускали, что поры имеют цилиндрическую форму и что краевой угол равен нулю, так что мениск является полусферическим. В этом случае средний радиус кривизны  $r_m$  равен радиусу поры за вычетом

толщины адсорбционной пленки на ее стенках. Применяя уравнение Кельвина, можно вычислить по точке Г основания петли гистерезиса минимальный радиус пор, в которых имеет место капиллярная конденсация. Многолетняя практика определений (со времен Андерсона [4], работавшего в лаборатории Зигмонди) показала, что этот минимальный радиус зависит от природы изучаемого образца, однако он редко бывает меньше чем  $\sim 1$  нм. Верхний предел применимости уравнения Кельвина  $r_m \approx 25$  нм установлен практически; он определяется экспериментальными трудностями измерения очень малого снижения давления паров (см. далее табл. 3.8). Корректность определения размеров мезопор в пределах от  $\sim 1$  до  $\sim 25$  нм определяется, таким образом, применимостью в этом интервале классических уравнений, описывающих капиллярные явления, особенно уравнения Кельвина.

Если заполнение всех пор жидким адсорбатом заканчивается в области ЕЖЗ, адсорбированное количество, соответствующее этой области и выраженное в виде объема жидкости (имеющей плотность нормальной жидкости), должно быть одинаковым для всех адсорбтивов на данном пористом теле. Это правило, установленное много лет назад Гурвичем [5], получило известность как правило Гурвича.

В последующих работах было показано, что оно обычно выполняется для систем, дающих изотермы IV типа, в пределах нескольких процентов. Так, приведенные в табл. 3.1 данные показывают, что даже для адсорбтивов, значительно различающихся по физическим и химическим свойствам, величины предельного объема  $v_s$  отличаются от среднего значения не более чем на 6 %.

Таблица 3.1. Величина адсорбции в условиях насыщения на геле оксида железа [6] при 25°C, вычисленная в виде объема жидкого адсорбата

Адсорбат	$v_s$ , см <sup>3</sup> /г	Адсорбат	$v_s$ , см <sup>3</sup> /г
Бензол *	0,281	н-Гексан	0,308
Тетрахлорид углерода	0,270	Морфолин	0,282
Хлороформ *	0,282	н-Октан	0,278
Циклогексан	0,295	Диизопропиловый эфир	0,290
Оксид дейтерия	0,302	Триэтиламин	0,300
Этанол	0,300	Вода	0,302
Этилоидид	0,295	Толуол	0,272

\* Адсорбция при 20°C.

\* Над плоской поверхностью жидкости.— Прим. перев.

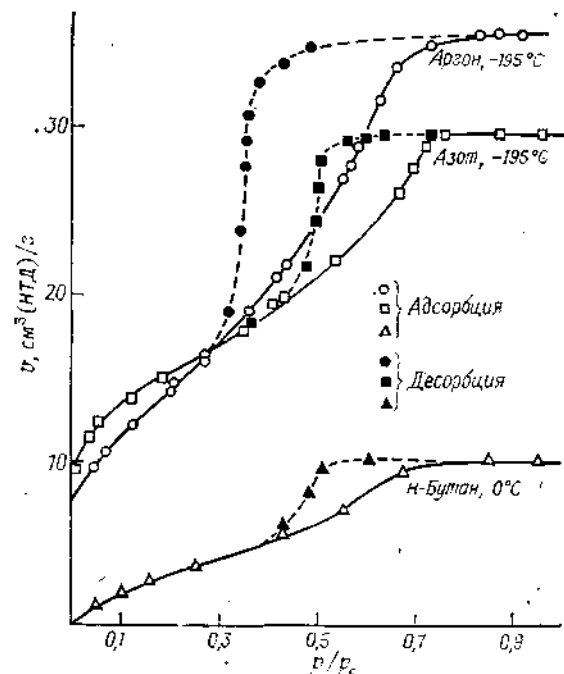


Рис. 3.2. Изотермы адсорбции аргона и азота при 78 К и *n*-бутана при 273 К на пористом стекле № 3 [7].

Поглощение при насыщении, рассчитанное в виде объема нормального жидкого адсорбата, равно см³/г: 0,0452 Ar при 78 К; 0,0453 N₂ при 78 К; 0,0434 *n*-бутана при 273 К.

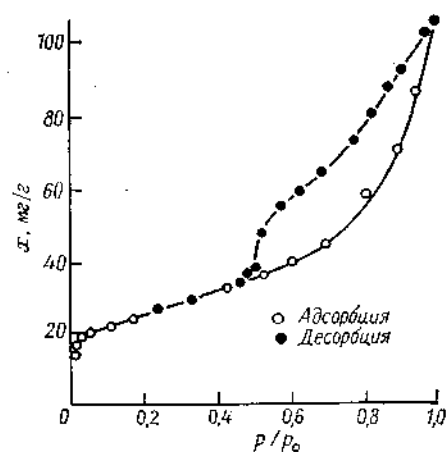


Рис. 3.3. Изотерма адсорбции азота при 77 К на галлаузите [8].

Такой широкий интервал выполнимости правила Гурвича убедительно свидетельствует в пользу теории капиллярной конденсации для адсорбентов, изотермы адсорбции на которых принадлежат к IV типу. Едва ли стоит подчеркивать, что для проверки правила существенно, чтобы полное заполнение пор могло четко фиксироваться (рис. 3.2). Однако в некоторых случаях (рис. 3.3) это сделать невозможно. Несомненно, что

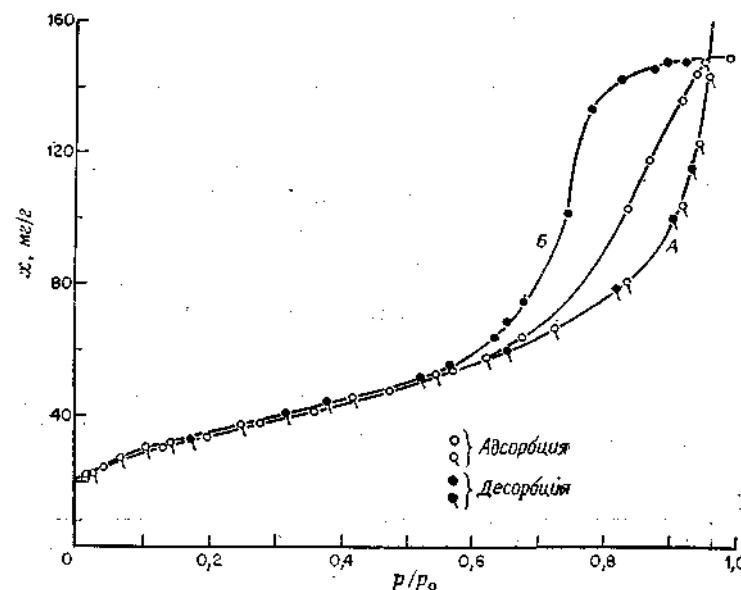


Рис. 3.4. Влияние прессования порошка оксида алюминия [8].

Изотермы адсорбции азота при 77 К на непрессованном порошке (А) и на порошке, спрессованном (Б) при давлении 1,48 ГПа ( $\sim 15 \cdot 10^3$  атм).

как раз одной из причин неточного в некоторых случаях выполнения правила является сложность определения  $v_s$ .

Был сделан ряд попыток найти соответствие между мезопористостью и изотермами IV типа путем сравнения изотерм адсорбции на непористых порошках до и после их прессования. В прессованных образцах поры представляют собой промежутки между частицами исходного порошка. Эти поры имеют размеры примерно такого же порядка, что и частицы, т. е. в результате прессования можно получить мезопористую структуру.

Примеры такого подхода можно найти в работах Кармана и Раала [9], изучавших адсорбцию  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  на порошке кремнезема, Цвтеринга [10], исследовавшего адсорбцию азота на глобулах кремнезема, и Киселева [11], работа которого посвя-

щена адсорбции гексана на саже. Недавно Грег и Лэнгфорд [8] изучили адсорбцию азота на глобулах оксида алюминия, спрессованных при разных давлениях. Во всех случаях полученная на рыхлых порошках четко определяемая изотерма II типа превращалась после прессования порошков в четко определенную изотерму IV типа. Более того, обе ветви петли гистерезиса для прессованных образцов располагаются над изотермой для непрессованных образцов, однако предгистерезисная область остается практически неизменной (рис. 3.4). Результаты этих и подобных опытов ясно демонстрируют, что наличие мезопор приводит к увеличению адсорбции. Теория капиллярной конденсации дает наиболее убедительное объяснение этого увеличения.

Детальный анализ показывает, что не так уж редко изотермы IV типа отклоняются вверх и до начала петли гистерезиса. Насколько этот важный факт связан с капиллярной конденсацией, мы рассмотрим в разд. 3.7.

### 3.2. Типы петель гистерезиса \*

Описанные в литературе петли гистерезиса имеют различную форму. Их классификация, впервые предложенная де Буrom [12] в 1958 г., оказалась полезной, но последующий анализ показал, что с петлями типа C и D едва ли придется когда-либо

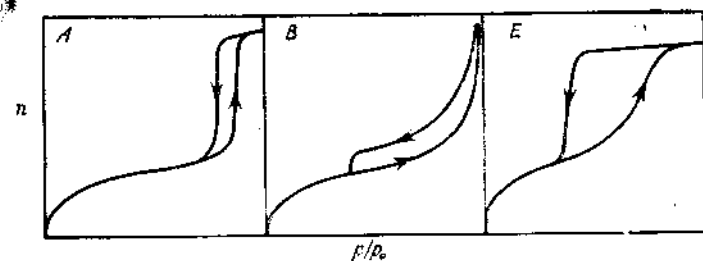


Рис. 3.5. Типы петель гистерезиса.

иметь дело. Более того, в завершающей верхней части петли типа A адсорбционная ветвь никогда не поднимается вертикально при давлении насыщения, как это показано в схеме де Бура. Поэтому в модифицированном варианте классификации (рис. 3.5) петли типа C и D опущены, а верхняя часть петли типа B изменена. Однако поскольку обозначение «петля

типа E» прочно утвердилось в литературе, мы оставили его, хотя это привело к нарушению последовательности обозначений.

### 3.3. Капиллярная конденсация и уравнение Кельвина

Как уже указывалось в разд. 3.1, изучение мезопористых твердых тел тесно связано с теорией капиллярной конденсации и ее количественным выражением — уравнением Кельвина. Это уравнение составляет основу фактически всех предложенных в последние 70 лет способов расчета распределения пор по размерам из изотерм адсорбции IV типа. При корректном его применении уравнение дает информацию о мезопористой системе, которую нельзя получить иным путем. Однако необходимо помнить об ограничениях, присущих термодинамическому выводу этого уравнения, и четко представлять, какие допущения, часто молчаливо принимаемые, необходимы при его практическом использовании для вычисления распределения пор по размерам. Эти ограничения и допущения лучше всего рассмотреть в процессе вывода уравнения и обсуждения значения соответствующих параметров.

Как и все термодинамические соотношения, уравнение Кельвина можно вывести несколькими способами. Поскольку явление капиллярной конденсации тесно связано с кривизной жидкого мениска, полезно начать с рассмотрения уравнения Юнга—Лапласа, выражающего соотношение давлений по обе стороны поверхности раздела жидкость—пар.

#### Уравнение Юнга—Лапласа [13, 14]

На рис. 3.6 изображен малый элемент искривленной поверхности раздела между жидкой ( $\alpha$ ) и паровой ( $\beta$ ) фазами, имеющей два радиуса кривизны:  $r_1$  и  $r_2$ . Эти радиусы получены сечением поверхности раздела двумя взаимно перпендикулярными плоскостями, каждая из которых проходит через нормаль, восстановленную из точки на поверхности. Оба радиуса принимаются постоянными для рассматриваемого элемента поверхности. Допустим, что поверхность смещена на малое расстояние  $dz$ . Тогда изменение ее площади составит

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy$$

или, если пренебречь произведением  $dx dy$ ,

$$dA = x dy + y dx \quad (3.2)$$

Поскольку предполагается, что система находится в равновесии, полная работа малого смещения должна равняться нулю.

\* В приложении дана новая классификация петель гистерезиса.

Таким образом, работа увеличения поверхности должна быть равна работе расширения пара  $\beta$  под действием избыточного давления  $p_\beta - p_\alpha$ . Первая из этих работ равна  $\gamma dA$  или  $\gamma(x dy + y dx)$ , а вторая равна  $(p_\beta - p_\alpha)xy dz$ , так как увеличение объема составляет  $xy dz$ .

В результате

$$\gamma(x dy + y dx) = (p_\beta - p_\alpha)xy dz \quad (3.3)$$

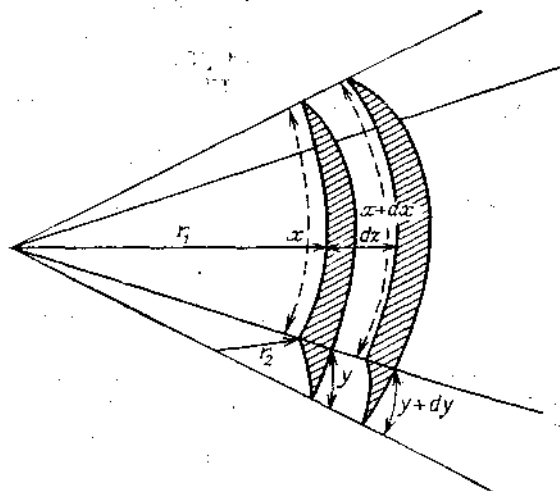


Рис. 3.6. Сечение малого элемента поверхности раздела между жидкой и паровой фазами, имеющей радиусы кривизны  $r_1$  и  $r_2$ .

Сравнение подобных треугольников, приведенных на рис. 3.6, приводит к выражению

$$(x + dx)/(r_1 + dz) = x/r_1 \quad (3.4)$$

Следовательно,  $dx = (x/r_1) dz$

Аналогично  $dy = (y/r_2) dz$

Подставляя эти значения в уравнение (3.3), получаем уравнение Юнга—Лапласа

$$p_\beta - p_\alpha = \gamma(1/r_1 + 1/r_2) \quad (3.5)$$

или  $p_\beta - p_\alpha = 2\gamma/r_m$  (3.6)

если ввести средний радиус кривизны  $r_m$  из выражения

$$1/r_1 + 1/r_2 = 2/r_m \quad (3.7)$$

Поскольку кривизна поверхности равна

$$C_{\alpha\beta} = 2/r_m = 1/r_1 + 1/r_2 \quad (3.8)$$

то уравнение (3.6) можно записать в таком виде:

$$p_\beta - p_\alpha = \gamma C_{\alpha\beta} \quad (3.9)$$

Уравнение Кельвина [15]

Рассмотрим теперь процесс капиллярной конденсации. Для чистой жидкости  $\alpha$ , находящейся в равновесии с ее паром  $\beta$ , условие механического равновесия определяется уравнением (3.6), а условие физико-химического равновесия — уравнением

$$\mu_\alpha = \mu_\beta$$

где  $\mu$  — химический потенциал.

Если теперь перейти от одного равновесного состояния к другому при постоянной температуре, то [см. уравнение (3.6)]

$$dp_\beta - dp_\alpha = d(2\gamma/r_m) \quad (3.10)$$

и  $d\mu_\beta = d\mu_\alpha$  (3.11)

Для каждой из сосуществующих фаз можно применить уравнение Гиббса—Дюгема

$$s_\alpha dT + V_\alpha dp_\alpha + d\mu_\alpha = 0 \quad (3.12)$$

$$s_\beta dT + V_\beta dp_\beta + d\mu_\beta = 0 \quad (3.13)$$

где  $s_\alpha$ ,  $s_\beta$  и  $V_\alpha$ ,  $V_\beta$  — молярные энтропии и молярные объемы двух фаз соответственно.

При постоянной температуре уравнения (3.11)—(3.13) дают простое выражение

$$V_\alpha dp_\alpha = V_\beta dp_\beta \quad (3.14)$$

или  $dp_\alpha = (V_\beta/V_\alpha) dp_\beta$  (3.15)

Поэтому уравнение (3.10) можно переписать в виде

$$d(2\gamma/r_m) = \frac{V_\alpha - V_\beta}{V_\alpha} dp_\beta \quad (3.16)$$

Молярный объем жидкости  $V_\alpha$  очень мал по сравнению с молярным объемом пара, и если пар ведет себя как идеальный газ, то уравнение (3.16) можно преобразовать следующим образом:

$$d(2\gamma/r_m) = -(RT/V_\alpha)(dp_\beta/p_\beta) \quad (3.17)$$

или  $d(2\gamma/r_m) = -(RT/V_\alpha) d \ln p_\beta$  (3.18)

Интегрирование в пределах  $r_m$ ,  $p$  и  $\infty$ ,  $p_0$  дает

$$2\gamma/r_m = -(RT/V_L) \ln(p_0/p) \quad (3.19)$$

или

$$\ln(p/p_0) = -2\gamma V_L / r_m RT \quad (3.20)$$

где  $V_L (= V_a)$  — молярный объем жидкого адсорбата и  $p_0$  — давление его насыщенных паров, которое соответствует  $r_m = \infty$ .

Уравнение (3.20) обычно называют уравнением Кельвина. Молчаливое допущение, сделанное при интегрировании, состоит в том, что  $V_a$  не зависит от давления, т. е. что жидкость несжимаема.

Из уравнения Кельвина следует, что давление пара  $p$  над вогнутым мениском должно быть меньше, чем давление насыщенного пара  $p_0$ . Следовательно, капиллярная конденсация пара в жидкость должна происходить в порах при некотором давлении, определяемом величиной  $r_m$  для жидкого мениска в них; это давление должно быть меньше, чем давление насыщенного пара, при условии что мениск всегда вогнутый (т. е. краевой угол менее  $90^\circ$ ).

### 3.4. Соотношение между $r_m$ и размером пор

Необходимо всегда иметь в виду, что если в ходе измерения изотермы адсорбции происходит капиллярная конденсация, стенки пор уже покрыты адсорбционной пленкой толщиной  $t$ , определяемой величиной относительного давления (см. гл. 2). Таким образом, капиллярная конденсация происходит не собственно в поре, а в ее «сердцевине» — так называемой *коре*\* [16] (рис. 3.7). Следовательно, уравнение Кельвина позволяет в первом приближении определить не размер самой поры, а размер ее *керы*. Чтобы перейти от  $r_m$  к размеру поры, необходимо знать ее форму и краевой угол  $\theta$  между капиллярным конденсатом и адсорбционной пленкой. Роль угла  $\theta$  можно оценить, исходя из простой модели цилиндрической поры, которая была впервые использована в уже цитированных основополагающих работах Зигмонди [2] и Андерсона [4].

В цилиндрической поре мениск имеет сферическую форму, так что оба его радиуса кривизны равны друг другу и средний радиус, следовательно, равен  $r_m$  [уравнение (3.8)]. Простое геометрическое построение (рис. 3.8) приводит к соотношению радиуса  $r_k$  *керы* и радиуса мениска  $r_m$ :

$$r_k = r_m \cos \theta \quad (3.21)$$

\* Термин «*кора*», введенный Брунауэром, происходит от английского слова *core* — *сердцевина*. Он означает пространство поры, ограниченное поверхностью адсорбционной пленки. — *Прим. перев.*

В принципе краевой угол между жидкостью и твердой поверхностью может иметь любую величину в интервале от  $0$  до  $180^\circ$ ; конкретное его значение определяется рассматриваемой системой. На практике  $\theta$  очень трудно определить даже для такой макроскопической системы, как жидкая капля на твердой поверхности пластинки, а для жидкости, находящейся в мезопоре, измерить его непосредственно фактически невозможно. Поэтому при применении уравнения Кельвина почти всегда допускается,

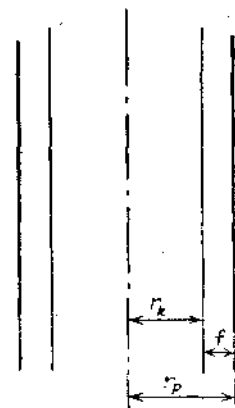


Рис. 3.7. Сечение цилиндрической поры радиуса  $r_p$ , параллельное ее оси. Показаны внутренняя *кора* радиуса  $r_k$  и адсорбционная пленка толщиной  $t$ .

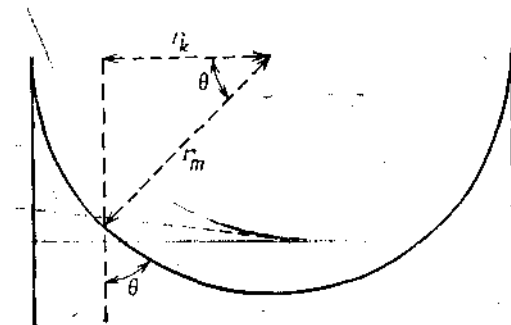


Рис. 3.8. Соотношение между радиусом  $r_m$  в уравнении Кельвина [уравнение (3.20)] и радиусом *керы*  $r_k$  для цилиндрической поры с полусферическим мениском;  $\theta$  — краевой угол.

главным образом с целью упрощения, что  $\theta = 0$  ( $\cos \theta = 1$ ). Не удивительно, что произвольность этого допущения не удовлетворяет теоретиков, чье внимание было привлечено к этой проблеме.

В общем случае имеются два фактора, уменьшающих химический потенциал адсорбата и влияющих на протекание процесса капиллярной конденсации; это — влияние поверхности твердого тела (адсорбционный эффект) и кривизны жидкого мениска (эффект Кельвина). Как показано в гл. 1, адсорбционный эффект должен быть ограничен расстоянием в несколько молекулярных диаметров от поверхности твердого тела. Только на расстояниях больше указанного адсорбционная пленка становится вполне похожей на жидкость, что позволяет считать краевой угол в контакте с объемной жидкостью равным нулю. Более тонкая адсорбционная пленка отличается по структуре

от объемной жидкости, и краевой угол в этом случае имеет конечную величину.

Согласно уравнению Юнга—Дюпре [17, 18],

$$\gamma_{тг} = \gamma_{жг} \cos \theta + \gamma_{тж}$$

где  $\gamma_{тг}$  и  $\gamma_{тж}$  — межфазные свободные энергии твердого тела, покрытого пленкой и объемной жидкостью соответственно,  $\gamma_{жг}$  — поверхностное натяжение жидкости. Поскольку  $\gamma_{тг}$  является функцией адсорбированного количества, то угол  $\theta$  должен определяться толщиной адсорбционной пленки.  $\theta$  умень-

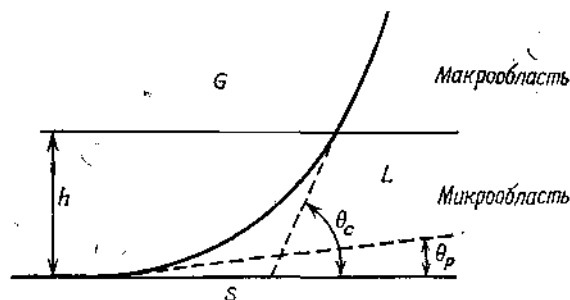


Рис. 3.9. Макроскопический  $\theta_c$  и микроскопический  $\theta_p$  краевые углы ( $S$  — твердое тело,  $L$  — жидкость,  $G$  — газ) [20].

шается по мере того, как толщина пленки приближается к критической, и когда «адсорбционный эффект» исчезает,  $\theta$  становится равным нулю.

В месте контакта жидкого мениска и адсорбционной пленки химический потенциал адсорбата должен зависеть от силового поля стенки поры и кривизны мениска. Как указал Дерягин [19], обычная процедура использования уравнения Кельвина, по существу, предполагает скачкообразное падение кривизны от  $2/r_m$  до нуля в месте контакта. Дерягин вывел «уточненное» уравнение Кельвина; однако оно содержит член, который трудно оценить численно, и поэтому для практических расчетов не используется.

В своей статье, посвященной этой же проблеме, Уайт [20] разделил краевые углы на *макроскопические* и *микроскопические* (рис. 3.9). Макроскопический краевой угол  $\theta_c$  определяется наклоном касательной к поверхности раздела жидкость—пар в точке, отстоящей от твердой поверхности на расстояние  $h$ , достаточное для того, чтобы влияние этой поверхности на химический потенциал жидкости было пренебрежимо малым. Микроскопический краевой угол  $\theta_p$  определяется наклоном касательной, проведенной к точкам пограничной линии, разделяющей

жидкость и адсорбционную пленку. Уайт заключил, что если принимать во внимание только дисперсионные силы, расстояние  $h$  должно быть меньше 1 нм; кроме того, если микроскопический краевой угол  $\theta_p$  равен нулю, как это может быть на практике, макроскопический краевой угол  $\theta_c$  должен определяться уравнением Юнга—Дюпре.

Эверетт и Гейнс [21] обсудили эту проблему в свете представлений о химическом потенциале. Они особо отметили, что

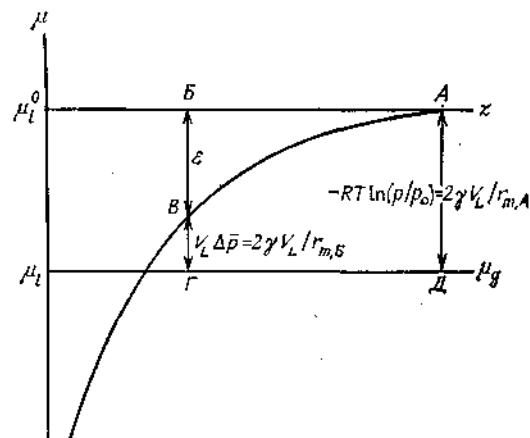


Рис. 3.10. Уменьшение химического потенциала жидкости, сконденсированной в капилляре, обусловленное адсорбционными силами ( $\epsilon$ ) и кривизной мениска

( $V_L \Delta \bar{p}$ ) [21].

$\mu_l^0$  — химический потенциал нормальной жидкости;  $\mu_l (= \mu_g)$  — химический потенциал капиллярно-сконденсированной жидкости;  $z$  — расстояние от стенки капилляра.

условие диффузионного равновесия адсорбционной фазы требует постоянства химического потенциала в любой ее точке, и, поскольку энергия взаимодействия зависит от расстояния от стенки капилляра, внутреннее давление в фазе должно изменяться так, чтобы химический потенциал оставался постоянным.

На рис. 3.10 показано, как меняется химический потенциал жидкости в капилляре в зависимости от расстояния от стенки; рассматриваемый капилляр достаточно широк, чтобы его середина  $A$  находилась вне влияния силового поля стенки. Капиллярный конденсат находится в равновесии с паром, поэтому его химический потенциал  $\mu_a$  (он представлен горизонтальной линией  $ГД$ ) равен химическому потенциалу пара  $\mu_g$  и несколько меньше химического потенциала нормальной жидкости  $\mu_l^0$ . Разность с химическим потенциалом конденсата в точке  $A$ ,

представленная вертикальным отрезком  $AD$ , полностью определяется падением давления в мениске  $\Delta p = 2\gamma/r_m$  [см. уравнение (3.6)], однако в точках, лежащих ближе к стенке, скажем в точке  $B$ , полный химический потенциал имеет адсорбционную составляющую, представленную отрезком  $BB'$ . Следовательно, падение давления  $\Delta p$  в мениске в точке  $B$  должно быть меньше, чем в точке  $A$ , так что, согласно уравнению (3.6), радиус кривизны мениска в точке  $B$  должен быть больше, чем в точке  $A$ .

В середине капилляра, где влияние стенок на химический потенциал пренебрежимо мало, радиус кривизны, согласно уравнению Кельвина (3.20), равен  $r_m$ , однако по мере уменьшения расстояния от стенки радиус кривизны растет.

Брукгоф и де Бур [22], занимаясь той же проблемой, провели анализ, основанный на зависимости химического потенциала адсорбционной пленки от ее толщины  $t$ . Их подход детально обсуждается в работе Эверетта и Гейнса [21].

В общем становится ясным, что макроскопический краевой угол, угол  $\theta$  в уравнении (3.31), является, по-видимому, функцией толщины  $t$  адсорбционного слоя на стенках пор; он уменьшается по мере увеличения  $t$  и становится в конце концов равным нулю, когда  $t$  соответствует трем или четырем молекулярным диаметрам. В настоящее время непосредственно измерить краевой угол, по-видимому, не представляется возможным, и на практике при рассмотрении капиллярной конденсации обычно принимают упрощающее допущение о его равенстве нулю.

### 3.5. Капиллярно-конденсационный гистерезис

Для определения размеров пор из изотермы адсорбции IV типа с помощью уравнения Кельвина используется область изотермы, включающая петлю гистерезиса, поскольку наличие таковой доказывает, что в рассматриваемой системе имеет место капиллярная конденсация. Поэтому каждой данной величине адсорбции в этой области соответствуют два значения относительного давления. В результате возникает вопрос, каков физический смысл каждой из двух величин  $r_m$ , получаемых при подстановке в уравнение (3.20) этих двух давлений. Любой ответ на этот вопрос требует анализа причин, порождающих гистерезис, и анализ этот должен быть основан на моделях пор различной формы, так как чисто термодинамический подход не может объяснить существование двух положений равновесия.

Образование жидкой фазы из пара при любом давлении, меньшем давления насыщенного пара, не может происходить в отсутствие поверхности твердого тела, которое инициирует

процесс конденсации\*. Внутри поры адсорбционная пленка выполняет роль зародышей, на которых происходит конденсация, когда относительное давление достигает величины, определяемой уравнением Кельвина. В обратном процессе — процессе испарения — проблемы зародышеобразования не возникает: жидкая фаза уже существует и испарение из мениска может происходить спонтанно, как только давление оказывается достаточно низким. Гистерезис возможен именно потому, что процессы конденсации и испарения не являются в точности обратимыми друг другу.

Развивая этот подход, рассмотрим капиллярную конденсацию в различных простых моделях пор — цилиндре, щели с параллельными стенками, клиновидной поре и в промежутках между соприкасающимися друг с другом глобулами.

Эти модели, хотя и неизбежно идеализированные, достаточно близко описывают реальные системы. Их рассмотрение позволяет сделать полезные заключения о возможности изучения пористой структуры твердых адсорбентов исходя из изотерм адсорбции IV типа. Чтобы облегчить обсуждение, целесообразно упростить уравнение Кельвина, вводя константу  $\gamma V_L/RT = K$  и используя экспоненциальную его форму

$$p/p_0 = \exp(-2K/r_m) \quad (3.22)$$

Рассмотрим сначала цилиндр, закрытый с одного конца (рис. 3.11, а). Конденсация начинается с закрытого конца капилляра ( $B$ ) с образования полусферического мениска. Его радиусы  $r_1$  и  $r_2$  одинаковы и равны поэтому  $r_m$ , который в свою очередь равен  $r_k$  — радиусу коры [см. уравнение (3.7) и рис. 3.7]. Таким образом, капиллярная конденсация, приводящая к заполнению всей поры, происходит при относительном давлении  $p/p_0 = \exp(-2K/r_m)$ . Процесс испарения может начинаться также с полусферического мениска у открытого конца капилляра ( $A$ ) при том же самом давлении  $p/p_0$ , так что петля гистерезиса на изотерме не наблюдается.

Если цилиндрическая пора открыта с обоих концов, процесс отличается от описанного, так как конденсация должна инициироваться пленкой на стенках цилиндра [23, 24]. В этом случае мениск имеет цилиндрическую форму (см. рис. 3.11, б и в), поэтому  $r_1 = r_k$  и  $r_2 = \infty$ , так что, согласно уравнению (3.7),  $r_m = 2r_k$ . Таким образом, конденсация происходит при относительном давлении  $(p/p_0)_{\text{адс}} = \exp(-2K/r_m) = \exp(-K/r_k)$  и

\* При капиллярной конденсации пар над вогнутым мениском также является насыщенным по отношению к поверхности мениска. Говоря о давлении насыщенного пара, здесь и в других местах книги авторы имеют в виду давление пара над плоской поверхностью жидкости. — *Прим. перев.*



приводит к полному заполнению поры, причем процесс является спонтанным, так как при его развитии радиус кривизны уменьшается и равновесное давление над мениском становится все более низким по сравнению с действительным давлением паров. Испарение из полностью заполненной поры происходит с полусферического мениска на обоих концах капилляра, и кривизна освобождается при относительном давлении

$$(p/p_0)_{\text{дес}} = \exp(-2K/r_m) = \exp(-2K/r_k)$$

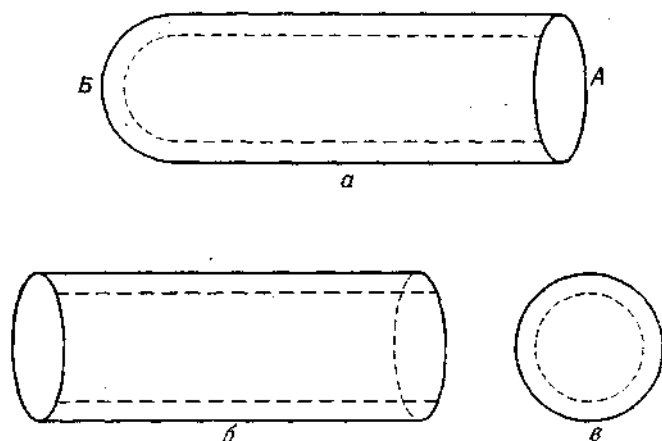


Рис. 3.11. Капиллярная конденсация в цилиндрических порах.

a — цилиндр, закрытый с одного конца (конца B); мениск полусферический как при капиллярной конденсации, так и при капиллярном испарении. б и в — цилиндр, открытый с обоих концов; мениск цилиндрический при капиллярной конденсации и полусферический при капиллярном испарении. Штриховыми линиями показана адсорбционная пленка.

Таким образом, как указывал Коэн [23], первым предложивший эту модель, конденсация и испарение происходят при разных относительных давлениях, что и приводит к гистерезису. Величина  $r_m$ , вычисленная по уравнению Кельвина (3.20) для данного поглощения пара, равна радиусу кривизны  $r_k$ , если используется десорбционная ветвь петли, и вдвое превышает радиус кривизны, если используется адсорбционная ветвь. Если учесть это обстоятельство, то оба радиуса  $r_k$ , вычисленные из адсорбционной и десорбционной ветвей, разумеется, должны быть одинаковы; однако на практике расчет по обеим ветвям петли гистерезиса редко приводит к одному и тому же значению  $r_k$ .

Модель бутылкообразной поры [26], сыгравшую важную роль в развитии теории капиллярной конденсации, можно считать разновидностью модели цилиндрической поры. Ее можно

представить как закрытый с одного конца цилиндр с узким горлом на другом конце (рис. 3.12, a). Ход процесса капиллярной конденсации в такой поре различается в зависимости от того, будет ли радиус полости  $r_w$  больше или меньше удвоенной величины радиуса кривизны в горле  $r_n$ . Зародышеобразование, приводящее к появлению полусферического мениска, может происходить у основания поры при относительном давлении  $(p/p_0)_1 = \exp(-2K/r_w)$ ; однако мениск в горле должен иметь цилиндрическую форму, и для его образования необходимо давление

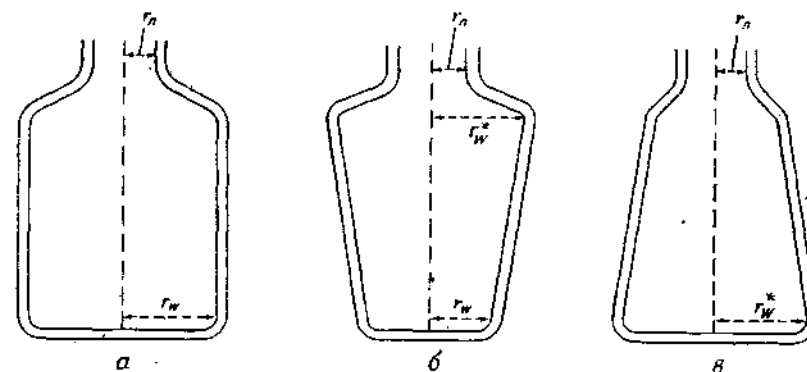


Рис. 3.12. Бутылкообразные поры с цилиндрическими (a) и сужающимися (б) и расширяющимися (в) полостями; форма горла во всех случаях цилиндрическая.

$(p/p_0)_2 = \exp(-K/r_n)$ . Поэтому, если  $r_w/r_n < 2$ ,  $(p/p_0)_1$  меньше, чем  $(p/p_0)_2$ , и конденсация, начавшись у основания поры, приведет к полному заполнению как полости, так и горла поры при относительном давлении  $(p/p_0)_1 = \exp(-2K/r_w)$ . Испарение из полностью заполненной поры начнется с полусферического мениска в горле поры при относительном давлении  $(p/p_0)_3 = \exp(-2K/r_n)$  и будет продолжаться до тех пор, пока не закончится испарение и из кривизны полости, так как достигнутое при этом давление уже ниже, чем равновесное давление  $(p/p_0)_1$ , требуемое для испарения конденсата из полости. Таким образом, адсорбционная ветвь петли дает возможность рассчитать радиус кривизны в полости, в то время как десорбционная ветвь позволяет рассчитать радиус кривизны в горле.

Если же  $r_w/r_n > 2$ ,  $(p/p_0)_1 = \exp(-K/r_n)$  меньше, чем  $(p/p_0)_2 = \exp(-2K/r_w)$ , и конденсация пройдет в горле, но не сможет распространиться на полость до тех пор, пока давление не возрастет до  $(p/p_0)_1$ . Испарение произойдет так же, как

в рассмотренном случае, т. е. при давлении  $(p/p_0)_3 = \exp(-2K/r_n)$  испарится весь конденсат из всей коры бутылкообразной поры, и на изотерме будет наблюдаться петля гистерезиса.

Если полость бутылкообразной поры представляет собой усеченный конус (рис. 3.12, б и в), процесс заполнения или освобождения каждой из разновидностей такой поры зависит от отношения  $r_n/r_w$  и  $r_n/r_w^*$ , где  $r_w$  и  $r_w^*$  — радиусы коры в наиболее узком и наиболее широком местах поры. Типичные случаи легко проанализировать на основе уже рассмотренных общих принципов.

Однако, как указывал Эверетт [27], рассматривая поры как дискретные узкогорлые бутылки, мы слишком далеко уходим от реального, поскольку более вероятно, что полости пор каким-то образом взаимосвязаны. Процесс капиллярной конденсации и испарения в таких порах (см. рис. 3.13) обсуждался де Буром [12].

Порам как конической, так и клиновидной формы соответствуют изотермы без петли гистерезиса. В вершине конуса (рис. 3.14, а) или в месте пересечения двух плоскостей клина (рис. 3.14, б) начинается зародышеобразование, приводящее к появлению сферического или цилиндрического мениска соответственно. В обоих случаях процесс испарения точно обратен процессу конденсации, и поэтому петля на изотерме отсутствует.

Очень многие пористые тела представляют собой глобулярные системы, состоящие из сферических частиц, каждая из которых находится в контакте с двумя или более соседними частицами (см. разд. 1.6). Обсуждая капиллярную конденсацию и испарение в такого рода системах, целесообразно обратиться к упрощенным моделям, состоящим из плотно упакованных глобул одинакового размера\*. В поре, изображенной на рис. 3.15, а, конденсация инициируется адсорбционной пленкой в промежутках между соприкасающимися глобулами и приводит к образованию жидкого конденсата с поверхностью приблизительно тороидальной формы. С повышением давления мениск продвигается внутрь поры до тех пор, пока соседние мениски не сольются друг с другом. Тогда приблизительно сферическая полость радиуса, скажем  $r_0$ , скачкообразно запол-

\* Глобулярные модели таких систем подробно описаны в работе [7] (см. список дополнительной литературы). Упаковка глобул в них может быть различной: как плотной, так и рыхлой. В одном элементе упаковки пространство между глобулами образует полость, которая сообщается с соседними полостями несколькими горлами, число которых зависит от типа упаковки. — Прим. перев.

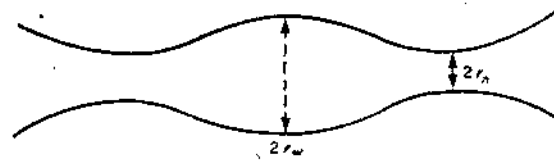


Рис. 3.13. Пора круглого сечения с постепенно изменяющимся радиусом.

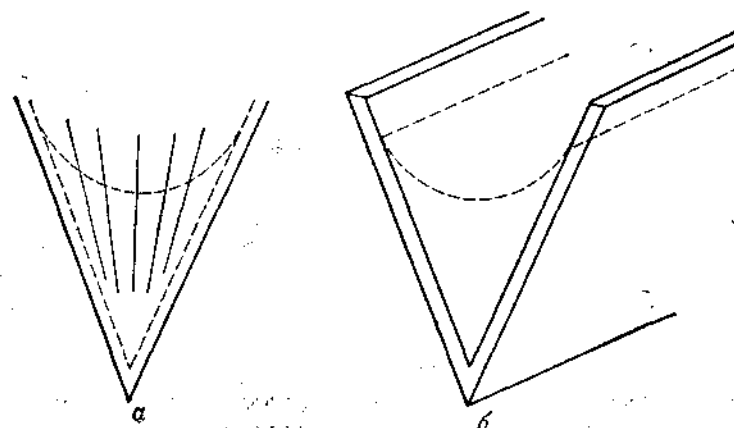


Рис. 3.14. Конусная пора со сферическим мениском (а) и клиновидная пора с цилиндрическим мениском (б).

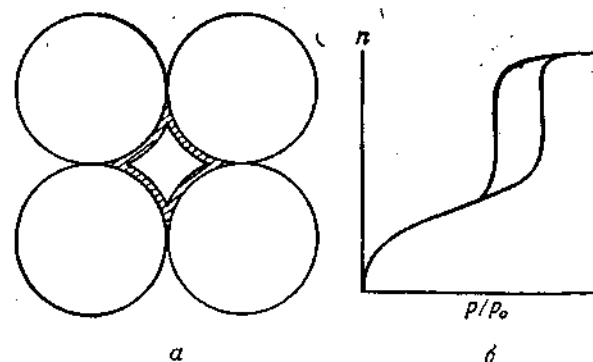


Рис. 3.15. Пора (а) в виде промежутка между плотноупакованными глобулами одинакового размера (показана адсорбционная пленка, которая предшествует капиллярной конденсации) и схематическая изотерма адсорбции (б).

няется при относительном давлении  $\exp(-2K/r_c)$ . Процесс десорбции из заполненной поры до некоторой степени аналогичен рассмотренному для модели бутылкообразной поры: испарение начинается с полусферического мениска в горле (окне) полости и последняя скачкообразно освобождается при относительном давлении  $\exp(-2K/r_f)$ , где  $r_f$  — радиус окружности, вписанной в горло поры. Поскольку  $r_f < r_c$ , в данном случае гистерезис имеет место. Получаемая при этом изотерма изображена на рис. 3.15, б\*.

В последние годы исследователями часто используется модель щелевидных пор, поскольку, как показал электронно-

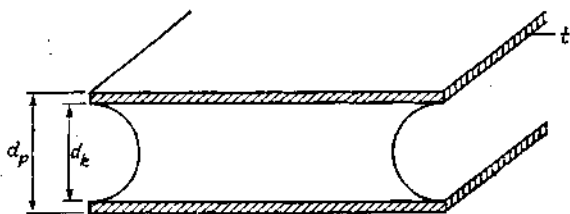


Рис. 3.16. Щелевидная пора шириной  $d_p$  с адсорбционной пленкой толщиной  $t$ ;  $d_k$  — ширина коры.

микроскопический анализ, широко распространены системы, состоящие из пластинчатых частиц. С разработкой новых методов исследования стало возможным не только устанавливать наличие щелевидных пор, но даже измерять их ширину. В идеальном случае, когда стенки щели плоские и расположены параллельно друг другу, причина гистерезиса выявляется совершенно отчетливо. В прямом процессе адсорбции при давлении ниже давления насыщенных паров капиллярная конденсация не имеет места, поскольку радиус кривизны плоской поверхности равен бесконечности. С увеличением давления пара толщина адсорбционной пленки на противоположных стенках увеличивается до значения  $d_k/2$  ( $d_k$  — ширина щелевидной коры), при котором пленки сомкнутся и пора заполнится адсорбатом (рис. 3.16).

\* Капиллярная конденсация в глобулярных системах описана здесь очень упрощенно. Ее теория развита в работах советских ученых [8, 9]. Первый этап — конденсация вблизи мест контакта глобул на седловидном мениске — является обратимым [8]. Скачкообразное заполнение полости поры начинается в горлах пор при слиянии в них соседних седловидных менисков и распространяется затем на полость поры (необратимый этап конденсации). Разница в кривизне седловидного мениска при конденсации и приблизительно сферического мениска при испарении является причиной появления петли гистерезиса на изотермах адсорбции [9]. (Цитируемые работы см. в списке дополнительной литературы). — Прим. перев.

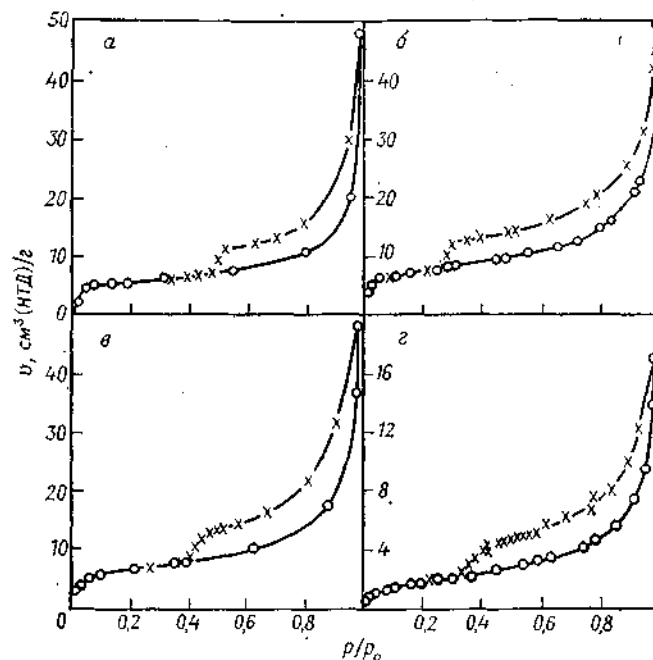


Рис. 3.17. Изотермы адсорбции азота при 78 К (а), кислорода при 78 (б) и 90 К (в) и бензола при 323 К (г) на обогащенном натрием природном монтмориллоните [28].

Если ширина поры больше нескольких диаметров молекулы (см. разд. 3.4), состояние адсорбата близко к жидкому. Испарение может начаться с цилиндрического мениска при относительном давлении  $\exp(-2K/d_k)$  и продолжаться при этом давлении до полного освобождения коры. Таким образом, механизм заполнения и освобождения поры совершенно различен: полимолекулярная адсорбция в прямом процессе и капиллярное испарение — в обратном. Конечно, в реальных системах ширина щелевидных пор колеблется в некоторых пределах, кроме того, стенки пор редко бывают строго параллельными или совершенно плоскими. Адсорбенты часто бывают нежесткими, так что ширина щелевидных пор увеличивается в процессе адсорбции и уменьшается, хотя и необратимо, в процессе десорбции [25]. Поэтому петли гистерезиса, наблюдаемые на практике, относятся к типу В (см. рис. 3.5). Примеры таких петель показаны на рис. 3.17.

Наконец, всегда необходимо иметь в виду упрощающее допущение, согласно которому  $\theta = 0$  (см. разд. 3.4). В принципе

краевой угол при капиллярной конденсации может отличаться от нуля, что наиболее вероятно, когда адсорбционная пленка в значительной степени локализована (см. разд. 1.3), поскольку ее молекулярная структура значительно отличается от структуры нормальной жидкости. Более того, эта структура может быть различной при адсорбции и десорбции, так как в последнем случае пленка является частью жидкого конденсата. Однако из-за трудности точного теоретического описания процесса капиллярной конденсации [29] при вычислении размеров пор пренебрегают возможным отличием  $\theta$  от нуля.

### 3.6. Использование уравнения Кельвина для вычисления распределения пор по размерам

Еще в 1914 г. Андерсон [4] указал, что из капиллярно-конденсационной области изотерм, которые теперь относятся к IV типу, можно установить распределение пор по размерам. В своей основополагающей работе Фостер [30] пренебрегает количеством пара, адсорбированного на стенках пор. В этом случае для какой-либо точки изотермы  $n_i$ ,  $p_i/p_0$  объем  $v_p$  всех пор размером  $r_{mi}$  и меньше равен  $n_i V_L$ , где  $V_L$  — молярный объем жидкого адсорбата. Для принятой модели цилиндрических пор все значения  $r_m$  представляют собой непосредственно радиусы пор  $r_p$ . Из кривой зависимости  $v_p$  от  $r_p$  получают кривую распределения пор по размерам, т. е.  $dv_p/dr_p$  как функцию  $r_p$ . В современной интерпретации она представляет собой кривую распределения кор по размерам.

Фостер фактически вынужден был пренебречь ролью адсорбционной пленки из-за отсутствия сколько-нибудь надежной информации о ее толщине. В настоящее время хорошо известно, что влиянием адсорбционной пленки на результаты расчетов распределения пренебрегать недопустимо, и мы рассмотрим этот вопрос далее.

Поскольку вне зависимости от выбора метода расчета распределения пор по размерам прежде всего необходимо решить вопрос о верхней границе интервала, в котором проводятся эти расчеты, остановимся сначала на этой проблеме. Фактически речь идет о том, что на изотерме необходимо выбрать точку, соответствующую точке Ж на рис. 3.1, для которой можно считать заполненными все мезопоры. Если дальнейший ход изотермы соответствует отрезку ЖЗ, то, следовательно, никаких других пор, которые необходимо было бы рассматривать, нет. Однако, если изотерма описывается поднимаящимся отрезком ЖЗ', этот подъем обычно настолько крутой, что использовать уравнение Кельвина в этой области представляется нецелесооб-

разным, поскольку результаты расчета окажутся слишком неточными (см. разд. 3.1).

Выбор верхней границы довольно произволен. В качестве верхнего предела часто используют относительное давление 0,95, что соответствует для модели цилиндрических пор  $r_p = 20$  нм, а  $p/p_0 = 0,90$  ( $r_p = 10$  нм) принимают уже сравнительно редко. Однако различие между этими двумя пределами, вероятно, не столь велико, как может показаться на первый взгляд, так как во многих пористых системах объем пор радиусом выше 10 нм относительно мал. Во всяком случае расчеты по уравнению Кельвина в этом интервале становятся менее точными, так что ртутная порометрия для пор такого размера может оказаться более предпочтительной (см. разд. 3.9).

Насколько важно учитывать роль адсорбционной пленки, мы покажем на следующем примере. Рассмотрим, как происходит постепенное освобождение пористой системы, первоначально полностью заполненной при относительном давлении  $p_s/p_0$ , по мере того как это давление ступенчато снижается до  $p_1/p_0$ ,  $p_2/p_0$  и т. д. Разделим поры на группы 1, 2 и т. д., величины  $r_m$  которых соответствуют  $p_1/p_0$ ,  $p_2/p_0$  и т. д., причем  $r_m$  будем полагать постоянным в пределах каждой группы. При снижении относительного давления до  $p_1/p_0$  первая группа пор теряет капиллярный конденсат и на стенках пор остается пленка толщиной  $t$ . Поскольку количество капиллярно-испаренной жидкости равно  $n_s - n_1$ , объем  $\delta v_{k1}$  первой группы кор составляет  $(n_s - n_1) V_L$ , где  $n_s$  и  $n_1$  — адсорбированное количество в начале и в конце первой ступени соответственно,  $V_L$  — молярный объем жидкого адсорбтива. Соответствующий объем  $\delta v_{p1}$  пор равен  $Q_1 \delta v_{k1}$ , где  $Q_1$  — множитель для пересчета объема кор в объем пор. Он зависит как от формы пор, так и от толщины пленки (см. стр. 153).

При снижении относительного давления до  $p_2/p_0$  вторая группа пор теряет капиллярный конденсат и, кроме того, адсорбционная пленка на стенках первой группы пор теряет некоторое количество адсорбата вследствие уменьшения ее толщины от  $t_1$  до  $t_2$ . При дальнейшем снижении относительного давления до  $p_3/p_0$  общая величина десорбции  $n_2 - n_3$  складывается, во-первых, из десорбции со стенок пор обеих групп (первой и второй — в результате дальнейшего уменьшения толщины адсорбционной пленки от  $t_2$  до  $t_3$ ) и, во-вторых, из потери капиллярного конденсата корами третьей группы. Эта двойная природа десорбируемого на каждой ступени адсорбата осложняет вычисление распределения пор по размерам.

Фостер, как мы уже говорили, вынужден был пренебречь поправкой на уменьшение толщины пленки, однако с появлением метода БЭТ и других методов оценки величины поверхности

стало возможным определять толщину адсорбционной пленки на стенках пор. Предложено несколько методов вычисления распределения пор по размерам, в которых учитывается адсорбционный вклад. Все они связаны с довольно утомительными детальными расчетами и требуют введения на той или иной стадии допущений о модели пор. Так называемый безмодельный метод Брунауэра и соавторов [31] представляет собой попытку обойтись без модели пор, чтобы упростить вычисления.

Процедура расчетов предполагает воображаемое освобождение пор при ступенчатом снижении относительного давления, начиная от той точки изотермы, которая, как было указано, соответствует полностью заполненной мезопористой системе. Для изотерм, имеющих петлю гистерезиса типа А или Е (расчеты размеров пор для петель типа В, как будет показано далее, ненадежны), за начальную точку во многих случаях принимают точку изотермы, соответствующую относительному давлению 0,95.

Ступени можно выбрать таким образом, чтобы они соответствовали последовательным точкам на экспериментальной изотерме. На практике десорбционный процесс удобнее разделить на ряд одинаковых ступеней либо относительного давления, либо радиуса пор, который является функцией относительного давления. Количество адсорбата, теряемого адсорбентом на каждой ступени  $i$ , следует пересчитать в объемы жидкости  $\delta v_i$  (используя плотность нормальной жидкости). В некоторых методах этот пересчет проводится на заключительной стадии расчетов, но для большей наглядности лучше это сделать в самом начале. Как указывалось выше, последующий расчет состоит в а) вычислении вклада  $\delta v_i$ , обусловленного уменьшением толщины адсорбционной пленки, что позволяет по разности  $\delta v_i - \delta v_f$  определить объем коры  $\delta v_k$ , относящийся к среднему ее радиусу  $\bar{r}_k$ ; б) пересчете объема коры в соответствующий объем поры  $\delta v_p$  и радиуса коры в соответствующий средний радиус поры  $r_p$ .

Оба этапа расчета (а и б) требуют обращения к конкретной модели пор. Обычно, чтобы упростить расчеты, выбирают модель цилиндрических пор; однако все чаще используется и модель щелевидных пор, особенно если рассматриваются системы, состоящие из пластинчатых частиц. Модель пор как промежуток между соприкасающимися глобулами также начинает привлекать все большее внимание.

Предложены различные способы введения поправки  $\delta v_i$  в расчетах распределения пор по размерам. В некоторых из них используются длина пор и площадь поверхности их стенок, в других — только площадь поверхности стенок, в третьих вообще не проводится прямых вычислений ни того, ни другого.

В настоящее время практически во всех методиках используются лишь данные адсорбции азота.

Далее будут описаны (без учета последовательности их публикации) некоторые из методов расчета, выбранные из довольно обширной литературы.

Поскольку во всех случаях необходимо знать величины  $t$ , а также  $r_k$  либо  $r_p$ , выраженных либо непосредственно, либо в виде функции  $p/p_0$ , эти данные приведены в табл. 3.2. Промежуточные величины  $t$  можно при необходимости получить с достаточной точностью путем графической интерполяции, а соответствующие величины  $r_k$  можно рассчитать по формуле Кельвина. Величины  $r_k$  относятся к обычно используемой модели цилиндрических пор, так что  $r_p = r_k + t$ . Величины  $t$  получены из стандартной изотермы адсорбции азота для гидроксидированного силикагеля [32]. Хотя эти величины несколько различаются для адсорбентов разной природы (см. разд. 2.12), конечное влияние этих различий на вычисляемое распределение пор относительно мало. До тех пор пока отсутствуют строгие доказательства обратного, приводимые в таблице величины можно рассматривать как приемлемые для решения больших

Таблица 3.2. Величины  $r_p$  и  $t$  при различных  $p/p_0$  азота при 77,4 К [32]<sup>a</sup>

А			Б		
$p/p_0$	$r_p$ , нм	$t$ , нм	$p/p_0$	$r_p$ , нм	$t$ , нм
0,40	1,560	0,535	0,439	1,7	0,55
0,45	1,740	0,560	0,490	1,9	0,58
0,50	1,945	0,585	0,555	2,1	0,61
0,55	2,185	0,615	0,574	2,3	0,63
0,60	2,49	0,65	0,605	2,5	0,65
0,65	2,87	0,685	0,667	3,0	0,705
0,70	3,37	0,735	0,711	3,5	0,74
0,75	4,05	0,785	0,746	4,0	0,77
0,80	5,07	0,86	0,800	5,0	0,86
0,85	6,75	0,965	0,832	6,0	0,92
0,90	10,19	1,275	0,856	7,0	0,98
0,95	(19,9)	(1,6)	0,875	8,0	1,05
			0,889	9,0	1,17
			0,899	10,0	1,275

<sup>a</sup> Величины  $t$  вычислены по данным табл. 2.14 при  $\sigma = 0,354$  нм ( $t$ (нм) = = 0,0345 · число микролей на одном кв. метре).

$r_p = r_k + t$ .

$r_k$  вычислены из уравнения Кельвина при  $\gamma = 8,72$  мН/м,  $V_L = = 34,68$  см<sup>3</sup>/моль,  $T = 77,4$  К, т. е.  $r_k$ (нм) = 0,4078 / lg( $p_0/p$ ).

Все величины округлены до ближайших значений 0,005 нм.

Принята модель цилиндрических пор.



Существенное значение имеют включенные в таблицу величины  $\delta A$ , показывающие возрастание поверхности адсорбционной пленки на определенной стадии десорбции, когда соответствующая группа пор теряет капиллярный конденсат.  $\delta A$  вычисляется из объема и радиуса этой группы пор с использованием геометрических соотношений, характерных для цилиндра (столбец 15). Общую поверхность утончающейся при десорбции

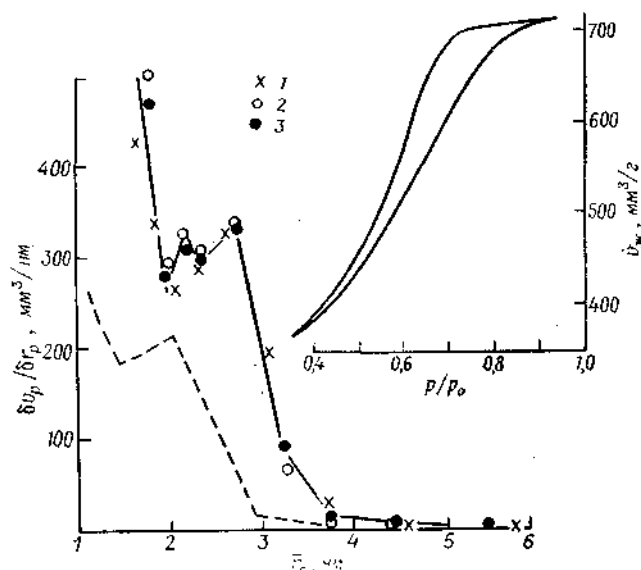


Рис. 3.18. Распределение пор по размерам для силикагеля GS [36], вычисленное различными методами по десорбционной ветви изотермы адсорбции азота при 77 К.

1 — по Орру и Далла Вэлли [35], 2 — по Доллимеру и Хилу [41], 3 — по Робертсу [42]; штриховая кривая — распределение размеров пор по Фостеру [30], т. е. зависимость  $dv_p/dp$  от  $r_p$ . Для кривой 1 и штриховой кривой использованы стандартные интервалы  $r/p_0$ , для кривых 2 и 3 — стандартные интервалы  $r_p$ . Относящаяся к распределению часть изотермы показана на вставке справа.

пленки для любой стадии процесса получают, суммируя все (во всех вышележащих строках таблицы) предшествующие рассматриваемой стадии вклады  $\delta A$  (столбец 16).

Смысл величин, приведенных в различных столбцах таблицы, объяснен в примечании к ней. Эти величины позволяют путем последовательных расчетов получить значения  $dv_p/dr_p$ . Для иллюстрации даны только несколько первых строк. Кривая распределения пор по размерам, рассчитанная по данным, приведенным в полной таблице, показана на рис. 3.18 (кривая 1) в виде зависимости  $dv_p/dr_p$  от  $r_p$ .

### Методы, основанные на использовании длины пор и величины поверхности их стенок

Методика расчета, основанная главным образом на длине пор, была предложена Уилером [37] в 1945 г. и позднее развита рядом исследователей, включая Шала [38], Баррета, Джойнера и Халенду [39], Кренстона и Инкли [40]. Уилер ввел функцию распределения пор по размерам  $L(r)dr$ , которую он определил как длину пор (в расчете на единицу массы адсорбента) радиусом от  $r$  до  $r - dr$ . Доллимер и Хил [41] несколько упростили довольно запутанную методику расчета, предложенную Уилером. В качестве независимой переменной вместо относительного давления они использовали радиус пор и разделили поры на группы со средним радиусом, варьирующим от 9,5 до 0,75 нм. Поскольку в этом анализе фигурирует только радиус пор (а радиус кор не рассматривается), то в дальнейшем мы опустим для простоты индекс  $p$ .

Рассмотрим стадию  $i$  десорбции, когда толщина адсорбционной пленки равна  $t_i$  и из пор радиуса  $r_i$  испарился капиллярный конденсат. Объем полимолекулярной пленки в порах, скажем радиуса  $r$  (где  $r > r_i$ ), равен (при условии, что поры имеют цилиндрическую форму)

$$\pi [r^2 - (r - t_i)^2] L(r) dr$$

или

$$\pi [2rt_i - t_i^2] L(r) dr \quad (3.23)$$

Объем  $v_i$  полимолекулярной пленки на стенках всех пор радиуса большего  $r_i$ , из которых уже испарился капиллярный конденсат, равен

$$\begin{aligned} v_i &= \int_{r_i}^{\infty} \pi [2rt_i - t_i^2] L(r) dr = \\ &= t_i \int_{r_i}^{\infty} 2\pi r L(r) dr - \pi t_i^2 \int_{r_i}^{\infty} L(r) dr = \\ &= t_i A - \pi t_i^2 L \end{aligned} \quad (3.24)$$

где  $A$  — общая поверхность стенок всех пор и  $L$  — общая длина всех пор, радиус которых больше чем  $r_i$ .

Уменьшение объема пленки  $dv_i$ , соответствующее бесконечно малому уменьшению относительного давления, составляет

$$dv_i = A dt_i - 2\pi L t_i dt_i$$

и для малой, но конечной стадии испарения  $i$  уменьшение объема пленки в порах, радиус которых превышает  $r_i$ , равно

$$\delta v_i = A \delta t_i - 2\pi L t_i \delta t_i \quad (3.25)$$

Если теперь обозначить  $\delta V_i$  общее количество адсорбата (найденное из соответствующей точки изотермы и выраженное через объем жидкости), покинувшего поры адсорбента на стадии  $i$ , то объем кор  $\delta v_{ki}$ , освобожденных на этой стадии, должен быть равен

$$\delta v_{ki} = \delta V_i - \delta v_{fi} \quad (3.26)$$

Соответствующий объем пор составит

$$\delta v_{pi} = Q_i (\delta V_i - \delta v_{fi}) \quad (3.27)$$

где множитель  $Q_i$ , если поры цилиндрические, дается выражением

$$Q_i = [\bar{r}_{pi}/(\bar{r}_{pi} - t_i)]^2 \quad (3.28)$$

$\bar{r}_{pi}$  — средний радиус группы пор  $i$ , радиус которых находится в малом, но конечном интервале размеров (здесь мы вновь, чтобы не нарушать соответствия с последующим текстом раздела, вернемся к обозначениям  $r_p$  и  $r_k$ ).  $Q_i$  идентичен множителю  $Q_{ii}$ , используемому в методе Робертса (см. следующий раздел).

Расчеты по уравнению (3.27) выполняются для каждой стадии, начиная со стадии  $i=0$ , когда все поры заполнены, что соответствует нулевому значению членов  $A$  и  $L$  в уравнении (3.25) и соответственно нулевому значению члена  $\delta v_i$ . Таким образом, объем  $\delta v_{p1}$  первой группы пор, имеющих средний радиус  $r_{p1}$ , равен

$$\delta v_{p1} = Q_1 \delta V_1 \quad (3.29)$$

Следующая величина  $\delta v_{f2}$  для стадии 2 рассчитывается по уравнению (3.25). Для пор, радиус которых больше, чем  $r_2$ ,  $A$  — это теперь поверхность стенок первой группы пор; обозначим ее  $A_1$ ; подобным образом  $L$  для пор, радиус которых больше, чем  $r_2$ , — длина этих пор; обозначим ее  $L_1$ . Для цилиндрической поры

$$A_1 = 2(\delta v_{p1}/\bar{r}_{p1}) \text{ и } L_1 = A_1/2\pi r_{p1} \quad (3.30)$$

Объем кор  $\delta v_{k2}$  во второй группе пор равен

$$\delta v_{k2} = \delta V_2 - \delta v_{f2} \quad (3.31)$$

а объем самих пор определяется выражением

$$\delta v_{p2} = Q_2 \delta v_{k2} \quad (3.32)$$

Стадий 2, 3, 4 и так далее можно рассчитать аналогичным образом. На стадии 3, например, согласно уравнению (3.25),

$$\delta v_{f3} = \delta t_3 (A_1 + A_2) - 2\pi t_3 \delta t_3 (L_1 + L_2) = \quad (3.33)$$

$$= (t_2 - t_3) (A_1 + A_2) - 2\pi t_3 (t_2 - t_3) (L_1 + L_2) \quad (3.34)$$

В этом выражении

$$A_2 = 2(\delta v_{p2}/r_{p2}) \text{ и } L_2 = A_2/2\pi r_{p2} \quad (3.35)$$

и таким образом,

$$\delta v_{p3} = Q_3 (\delta V_3 - \delta v_{f3}) = \quad (3.36)$$

$$= [\bar{r}_{p3}/(\bar{r}_{p3} - t_3)]^2 (\delta V_3 - \delta v_{f3}) \quad (3.37)$$

Кривую распределения пор по размерам строят в виде зависимости  $\delta v_p/\delta r_p$  от  $\bar{r}_p$ .

Чтобы облегчить применение метода, Доллимор и Хил [41] составили стандартную таблицу соответствующих параметров, основанную на стандартных интервалах  $r_p$  в пределах от 10 до 0,7 нм. Величины  $t$  были вычислены по уравнению Хелси (см. разд. 2.11). Табл. 3.2, Б в основном воспроизводит таблицу Доллимора и Хила, однако  $r_p$  меньше 1,7 нм (см. разд. 3.7) в ней не даны, а величины  $t$  вычислены по экспериментальной стандартной изотерме [32] (см. табл. 2.14).

Численный расчет по стадиям иллюстрируется приведенными в табл. 3.4 выдержками из полной рабочей таблицы, составленной для того же образца силикагеля, что и табл. 3.3 (также по десорбционной ветви изотермы). На рис. 3.18 показана кривая распределения пор по размерам (кривая 2), построенная по данным рабочей таблицы.

*Метод, в котором не используются ни длина пор, ни величина поверхности их стенок*

Метод, предложенный Робертсом [42], позволяет еще более упростить методику расчетов, однако уменьшение толщины полимолекулярной пленки при этом, как и раньше, учитывается. В этом методе сохранен принцип разделения пор пористой системы на группы, каждая из которых характеризуется узким интервалом размеров; однако число таких групп довольно мало. Так, Робертс разделил поры радиусом от 10 до 1 нм на 10 групп, которые соответственно обозначил номерами от 1 до 10. Применяя определенный способ объединения номеров группы в символы, он построил значительно более простую рабочую таблицу.

Выбранный Робертсом набор интервалов действительно достаточно прост, однако соответствующие величины относитель-



Когда относительное давление снизится до  $p_2/p_0$ , соответствующего  $r_p = 8$  нм, вторая группа пор потеряет  $\delta v_{k22}$  адсорбата. Однако, поскольку толщина пленки уменьшится теперь до  $t_2$ , дополнительная потеря адсорбата пористой системой произойдет за счет десорбции со стенок кор первой группы. Таким





адсорбции на силикагеле) показано, как пользоваться рабочей таблицей. Полученная кривая распределения приведена на рис. 3.18 (кривая 3); там же показаны еще две кривые, вычисленные описанными выше методами. Все три кривые хорошо согласуются. Действительно, только метод Пирса неявно предполагает, что поверхность пленки группы пор, т. е. поверхность «стенок» кор, равна поверхности стенок пор, в то время как в двух других методах учитывается увеличение поверхности кор в каждой группе по мере развития десорбционного процесса. В остальных отношениях все три метода лишь слегка отличаются способами приложения одной и той же модели к одним и тем же экспериментальным данным. Поэтому хорошее согласие между тремя кривыми неудивительно.

На рис. 3.18 показано также распределение кор по размерам (штриховая кривая), рассчитанное по Фостеру [30], в виде зависимости  $\delta v_k/\delta r_k$  от  $\bar{r}_k$ . Эта кривая явно отличается от кривых распределения пор, ясно показывая, что поправки на уменьшение толщины пленки, которые стали учитываться уже после опубликования работы Фостера, имеют первостепенное значение.

#### Безмодельный метод Брунауэра, Михаила и Бодора [31]

Описанные выше методы расчета основаны на использовании определенной модели пор, обычно цилиндрических, причем выбор модели диктуется в основном соображениями простоты расчета, а не соответствием реальной структуре. Брунауэр, Михаил и Бодор [31] попытались исключить влияние типа выбранной модели на результаты расчета и взяли за основу анализа гидравлический радиус  $r_H$ , а не радиус  $r_m$  из уравнения Кельвина. Гидравлический радиус — это отношение площади поперечного сечения поры к ее периметру, так что для капилляра, у которого площадь сечения одинакова по всей его длине,  $r_H$  равен отношению объема элемента коры к величине поверхности ее стенок:

$$r_H = \delta v_k / dA_k \quad (3.49)$$

Как и другие рассмотренные выше методы, безмодельный метод предполагает последовательное освобождение пористой системы, первоначально полностью заполненной адсорбатом, при ступенчатом снижении относительного давления. Увеличение экспонированной поверхности стенок кор на каждой ступени рассчитывается по уравнению [см. далее уравнение (3.73)]

$$\gamma dA_k = -(\mu_a - \mu_0) dn \quad (3.50)$$

где  $dA_k$  — увеличение экспонированной поверхности с уменьшением величины адсорбции на  $dn$  молей в процессе капиллярного испарения;  $\mu_a$  — химический потенциал капиллярного конденсата и  $\mu_0$  — химический потенциал жидкого адсорбтива. Отрицательный знак указывает, что с уменьшением адсорбированного количества поверхность  $A$  увеличивается. Если пары адсорбтива рассматривать как идеальный газ, то

$$\mu_a - \mu_0 = RT \ln(p/p_0)$$

так что уравнение (3.50) принимает следующий вид [43]:

$$\gamma dA_k = -RT \ln(p/p_0) dn \quad (3.51)$$

Интегрирование уравнения (3.51) в пределах ступени  $i$  дает

$$\gamma(A_{ki} - A_{k(i-1)}) = - \int_{n_{i-1}}^{n_i} RT \ln(p/p_0) dn \quad (3.52)$$

где  $n_i$  — адсорбированное количество, а  $A_{ki}$  — общая поверхность стенок кор, экспонированных в точке данной ступени;  $n_{i-1}$  и  $A_{k(i-1)}$  — эти же величины, соответствующие начальной точке данной ступени. Таким образом,  $A_{ki} - A_{k(i-1)}$  — это поверхность  $\delta A_{ki}$  стенок кор группы  $i$  пор.

Уравнение (3.52) последовательно используется на всех ступенях, начиная со ступени 1, когда величина адсорбции принимается равной  $n_0$  и все поры считаются заполненными (при этом  $p/p_0$  часто равняется 0,95; см. стр. 143). Таким образом получают величины  $\delta A_1$ ,  $\delta A_2$  и т. д. Если поправки на уменьшение толщины полимолекулярного слоя по мере освобождения пор в расчет не принимаются, объемы кор рассчитываются по уравнению  $\delta v_{ki} = (n_i - n_{i-1}) V_L$ . По полученным на основе безмодельного метода данным можно построить неисправленную кривую распределения кор по размерам, которая в данном случае имеет вид зависимости  $\delta v_k/\delta r_H$  от  $\bar{r}_H$ .

Чтобы учесть уменьшение толщины полимолекулярного слоя, необходимо принять какую-то определенную модель пор и поочередно вводить соответствующие поправки в  $n_1$ ,  $n_2$  и т. д. в уравнение (3.52). К сожалению, для модели цилиндрических пор поправки становятся все более сложными по мере углубления процесса десорбции, так как площадь стенок каждой группы кор непрерывно меняется с уменьшением толщины полимолекулярного слоя. Для модели щелевидных пор  $\delta A_k$  для данной группы пор остается постоянной. Согласно Брунауэру, различие между двумя поправками для цилиндрической модели так мало, что на практике в большинстве случаев можно ограни-

читься более простой поправкой, используемой для модели плоскопараллельных щелевидных пор. Чтобы перейти от распределения кор к распределению пор, вновь необходима определенная модель пор.

Более тщательный анализ показывает, однако, что метод Брунауэра не намного отличается от методов, основанных на уравнении Кельвина. Как указывает Влисхауэр [44], уравнения типа (3.52) в интегральной форме не используются, если поставленная задача заключается в оценке удельных поверхностей последовательных групп кор. Фактически уравнение (3.52) применяется для малых, а не для бесконечно малых приращений, и тогда оно принимает следующий вид:

$$\delta A_k = -(RT/\gamma) \ln(p/p_0) \delta n \quad (3.53)$$

где  $p/p_0$  — относительное давление для средней точки ступени. Преобразование этого уравнения и подстановка  $\delta n = \delta v_k/V_L$  (где  $\delta v_k$  — объем группы кор) дает

$$\delta v_k/\delta A = -\gamma V_L/RT \ln(p/p_0) \quad (3.54)$$

Левая часть уравнения (3.54) равна гидравлическому радиусу  $r_H$  группы кор [см. уравнение (3.49)], а правая часть по уравнению Кельвина [см. уравнение (3.20)] равна  $r_m/2$ . Следовательно,

$$r_H = r_m/2 \quad (3.55)$$

и уравнение (3.54), таким образом, эквивалентно уравнению Кельвина. Поэтому безмодельному методу присущи те же ограничения, которые характерны для методов, основанных на прямом использовании уравнения Кельвина. Ввиду того что безмодельный метод требует более громоздких вычислений, он, по-видимому, не имеет преимуществ перед описанными выше более обычными методами.

В заключение отметим еще раз (см. разд. 3.8), что величина  $\delta A_k$  в основном уравнении (3.51) равна поверхности стенок кор только в том случае, если капилляр имеет постоянное по длине поперечное сечение. Если капилляр сужается или расширяется, в эту величину необходимо вводить поправку.

#### Модель упакованных глобул [45]

Глобулярная модель привлекает все больше внимания ввиду ее близкого соответствия реальным системам, состоящим из сферических частиц (разд. 1.6). Размеры пор в таких системах можно рассчитать, исходя из тех же общих принципов, которые

были описаны выше. При этом необходимы, однако, некоторые упрощающие допущения, а именно допущения об одинаковом размере всех глобул и одинаковом координационном числе  $N$  ( $N$  — число соседей, находящихся в контакте с каждой данной глобулой). Методика расчета усложняется в связи с тем, что необходимо учитывать несколько различных процессов: полимолекулярную адсорбцию, конденсацию с образованием кольцеобразного жидкого конденсата вокруг точек контакта глобул, конденсацию в полостях пор между глобулами. Доллимор и Хил [46] выполнили такого рода расчеты, используя адсорбционные ветви изотерм адсорбции азота на двух силикагелях, один из которых имел поры среднего размера (преобладающий размер  $\sim 8,5$  нм), другой — малого размера (преобладающий размер  $\sim 1,7$  нм). В результате проведенных расчетов выяснились следующие интересные моменты: кривые распределения, полученные с учетом образования кольцеобразного конденсата или при пренебрежении этим процессом, почти совпадают; изменение координационного числа в пределах от 4 до 8 оказывает лишь очень небольшое влияние, и, что особенно интересно, найденная кривая распределения мало отличается от кривой, полученной с использованием простой модели цилиндрических пор. Справедливость этих результатов подтвердили данные работы [47], авторы которой детально изучили силикагель гасил 1 — один из стандартных материалов, предназначенных для стандартизации измерений удельной поверхности (см. разд. 2.14). Исходя из результатов расчетов, проведенных для адсорбционной ветви гистерезисной петли (которая относилась к типу A), авторы работы [47] заключили, что использование моделей такого типа, более сложных, чем модель открытых цилиндрических капилляров, дает мало преимуществ\*.

#### Влияние взаимосвязи пор [48, 49]

Традиционные методы расчета распределения пор по размерам основаны на следующем молчаливом допущении: в ансамбле пор простой геометрической формы процессы, происходящие в данной поре, независимы от процессов, происходящих в других порах. Детальный анализ сканирования гистерезисной

\* Этот вывод относится только к определению кривой распределения пор по размерам. Как показано в работах [7, 10] (см. список дополнительной литературы), глобулярная модель значительно лучше, чем модель цилиндрических пор, описывает многие свойства корпускулярных систем, в том числе адсорбционные, капиллярно-конденсационные, диффузионные, механическую прочность, электропроводность. На основе глобулярной модели создана теория направленного синтеза силикагелей и алюмогелей [11].—Прим. перев.

петли привел Эверетта [27, 48] к выводу, что в большинстве случаев десорбция из какой-либо поры в действительности зависит от состояния соседних пор и что ход десорбционного процесса определяется тем, имеется ли свободный от конденсата канал, связывающий данную пору с внешней поверхностью гранулы. Насколько вероятно присутствие такого канала — зависит от количества конденсата, еще оставшегося в структуре. Этот конденсат вызывает блокировку пор [48, 49]. Предполагается, что для адсорбционной ветви петли этот эффект не имеет места. Если даже среди заполненных пор и имеется какая-либо пустая пора, то, как только относительное давление достигнет величины, определяемой уравнением Кельвина в соответствии с ее размером, содержащиеся в незаполненной поре пары сконденсируются и пора затем заполнится благодаря перемещению жидкости из соседних пор. При десорбции, однако, поры будут блокироваться, поскольку пузырьки пара не могут образовываться при таком давлении, при котором возможно испарение капиллярного конденсата из поры, которая свободно сообщается с внешней поверхностью. Блокирование бутылкообразной поры конденсатом, находящимся в ее горле, является простым и наглядным примером (см. разд. 3.5).

Эверетт [48] заключил, что для таких систем, в которых блокирование пор имеет место, распределение пор по размерам, вычисленное из десорбционной ветви изотермы, дает искаженную картину пористой структуры, а именно: распределение получается гораздо более узким, чем на самом деле. Таким образом, во всех случаях, когда имеет место влияние взаимосвязи пор, предпочтительнее использовать адсорбционную ветвь изотермы.

Насколько важен этот анализ, можно судить по рис. 3.19, где показано распределение пор по размерам, вычисленное из обеих ветвей гистерезисной петли для двух типичных случаев. В каждом случае кривые распределения значительно отличаются друг от друга и дают совершенно различные картины пористой структуры. Распределение, вычисленное по адсорбционной ветви, для каждого образца много шире, чем распределение, установленное по десорбционной ветви, и в соответствии с заключением Эверетта дает более правильную информацию о пористой структуре.

Несмотря на сложность интерпретации, кривые распределения пор по размерам могут давать полезную информацию о существенных различиях между разными пористыми системами, особенно если изучается серия образцов. Рис. 3.20 показывает, как изменяется пористая структура прессованных порошков кремнезема при последовательном увеличении давления. Кривые, рассчитанные по десорбционной (а) и адсорбционной (б) ветвям изотермы адсорбции азота на порошке кремнезема, спрессованного при давлениях 0,25 (А), 1,0 (Б) и 2,0 ГПа (В).

Рис. 3.19. Различия между распределением пор по размерам, вычисленным по адсорбционной (сплошная кривая) и десорбционной (пунктирная кривая) ветвям гистерезисной петли изотермы.

а — силикагель GS 80 [36]; б — таблетка, полученная прессованием порошка кремнезема при  $\sim 1,0$  ГПа. Соответствующие части изотерм показаны на угловых вставках.

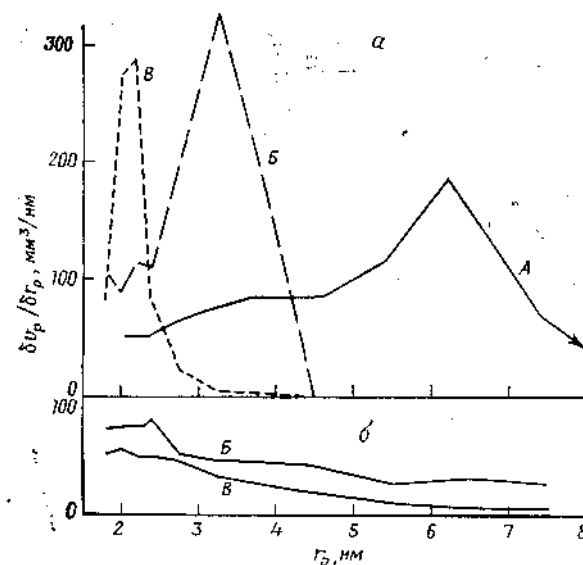
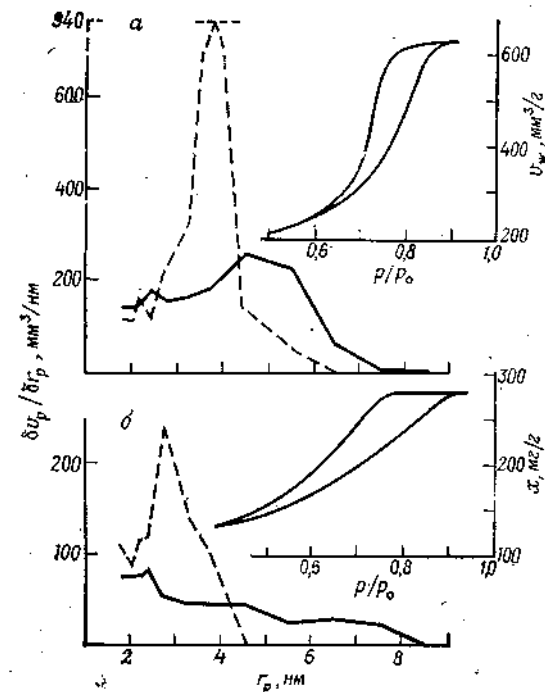


Рис. 3.20. Распределение пор по размерам, вычисленное по методу Робертса по десорбционной (а) и адсорбционной (б) ветвям изотермы адсорбции азота на порошке кремнезема, спрессованного при давлениях 0,25 (А), 1,0 (Б) и 2,0 ГПа (В).

ветвям петли, очень различны по форме, однако оба расчета свидетельствуют о последовательном сдвиге распределения по мере увеличения давления прессования\*.

### 3.7. Интервал применимости уравнения Кельвина

#### Влияние кривизны

Уже давно известно, что для очень тонких пор, ширина которых составляет всего несколько молекулярных диаметров, уравнение Кельвина перестает быть справедливым. Причиной тому не только отклонения в величинах поверхностного натяжения  $\gamma$  и молярного объема  $V_L$  от их значений для нормального жидкого адсорбтива, но и то обстоятельство, что в этих условиях само понятие мениска теряет смысл. Трудно оценить

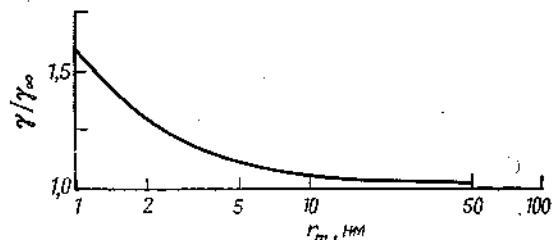


Рис. 3.21. Влияние кривизны мениска на поверхностное натяжение [51].

Кривая показывает зависимость  $\gamma/\gamma_\infty$  от  $r_m$ ;  $\gamma$  — поверхностное натяжение мениска со средним радиусом кривизны  $r_m$ ;  $\gamma_\infty$  — поверхностное натяжение для плоской поверхности жидкости; величина  $\gamma/\gamma_\infty$  вычислена по уравнению  $\gamma = \gamma_\infty (1 - \Delta\lambda/r_m)$ , где  $\Delta\lambda = 0,3$  нм.

величину кривизны, при которой отклонения становятся достаточно большими, чтобы приводить к заметному влиянию на вычисляемый размер пор. Из-за невозможности прямых экспериментальных измерений  $\gamma$  и  $V_L$  ввиду малого радиуса кривизны применялись косвенные оценки. Гуггенгейм [50] на основе результатов статистико-механического анализа заключил, что поверхностное натяжение должно зависеть от радиуса кривизны поверхности жидкости при  $r$ , меньшем примерно 50 нм. Мелроуз [51], используя подход Уилларда Гиббса [52], вывел зависимость  $\gamma/\gamma_\infty$  от радиуса кривизны, в которой косвенно учитывает толщину межфазной области. На рис. 3.21 показана кривая,

\* За рубежом исследователями в настоящее время интенсивно изучается влияние взаимосвязи пор (network effects) не только на капиллярную конденсацию, но и на другие процессы, в том числе процессы диффузии, вдавливания ртути, пропитки и т. д. В СССР этой проблемой занимаются Л. И. Хейфец и А. В. Неймарк, а также В. Б. Фенелонов и В. Ю. Гаврилов [6, 12] (см. список дополнительной литературы). — Прим. перев.

полученная Мелроузом в разумном предположении, что толщина межфазной области составляет 4—6 молекулярных диаметров. Эта кривая показывает, что поверхностное натяжение начинает заметно отклоняться от  $\gamma_\infty$  нормальной жидкости, когда  $r$  становится меньше примерно 50 нм; при  $r = 10$  нм  $\gamma$  превышает  $\gamma_\infty$  уже на 10 %, а при  $r = 2$  нм — на 30 %. Подстановка указанных величин  $\gamma$  в уравнение Кельвина приводит к увеличению  $r_m$  в той же пропорции, так что исправленные значения  $r_m$  составят 11 и 2,7 нм соответственно.

Чанг и сотр. [53], применив статистико-механический подход, провели расчеты для пяти различных адсорбтивов — азота, аргона, бензола, циклогексана и воды — и нашли, что, например, для азота величина  $\gamma/\gamma_\infty$  составляет 1,05 при  $r = 14,8$  нм и 1,49 при  $r = 2,0$  нм.

Эти расчеты показывают, что в обычном интервале размеров пор действительное значение  $\gamma$  заметно отличается от его нормальной величины. При использовании исправленных величин  $\gamma$  расчетные значения  $r_m$  повышаются в  $\gamma/\gamma_\infty$  раз.

Однако рекомендовать вводить эти поправки при вычислении распределения пор по размерам еще рано. Анализ, основанный как на классической термодинамике, так и на статистической механике, применяется к системам, содержащим относительно малое число молекул, а свойства таких систем, как подчеркнули Эверетт и Гейнс [21], подвержены значительным флуктуациям. Более полная количественная оценка поведения адсорбата в очень тонких капиллярах станет возможной после разработки термодинамики малых систем. Пока же ограничимся заключением: для самых малых мезопор расчетная величина  $r_m$  почти наверняка занижена на много процентов.

#### Влияние сил растяжения

В 1965 г. Гаррис [54] обратил внимание на тот факт, что точка начала петли гистерезиса для азота при 77 К часто соответствует относительному давлению 0,42 и что она никогда не наблюдается при более низких значениях  $p/p_0$ . Из более чем сотни изотерм адсорбции азота, приведенных в литературе и изученных Гаррисом, у половины адсорбция резко падала вблизи начала петли гистерезиса, которое соответствовало  $p/p_0$  от 0,42 до 0,50. Формально интерпретируя эти данные по уравнению Кельвина, можно прийти к выводу, что большое число адсорбентов имеет пористую структуру с очень узким интервалом размеров пор ( $1,7 < r_p < 2,0$  нм) и резкой границей около 1,7 нм, которая соответствует  $p/p_0 = 0,42$  (см. разд. 3.6). Поскольку такая ситуация очень маловероятна, Гаррис пред-

положил, что в указанной точке имеет место изменение механизма адсорбции, какое именно, он, однако, не объяснил.

В этой связи заслуживают внимания опыты, проведенные с прессованными образцами адсорбентов. На рис. 3.22 показаны изотермы адсорбции азота на прессованных порошках кремнезема, полученные Эвери и Рамзаем [55]. Гистерезисная петля на этих изотермах последовательно смещается влево по мере

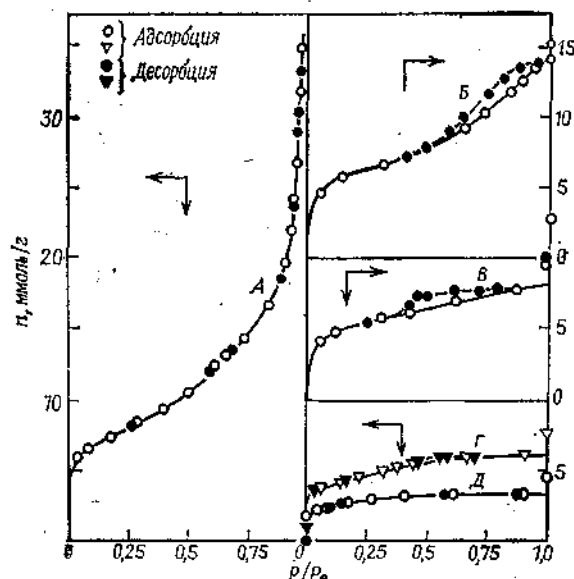


Рис. 3.22. Изотермы адсорбции азота при 77 К на порошке кремнезема (А) и таблетках, полученных его прессованием при давлениях 0,154 (Б), 0,615 (В), 0,77 (Г) и 1,54 ГПа (Д) [55].

того, как возрастает давление прессования, однако точка начала петли не падает ниже относительного давления  $\sim 0,40$ . Подобные результаты получены при изучении влияния прессования порошков на адсорбцию на диоксиде циркония Эвери и Рамзаем [55] (см. рис. 4.5), а также Греггом и Лэнгфордом [8]: точка начала петли сдвигалась до  $(0,42-0,45)p_0$ , но не ниже. Для мезопористого оксида магния [56], приготовленного термическим разложением гидроксидированного карбоната, точка начала петли как до, так и после прессования при 0,92 ГПа соответствовала  $\sim 0,42p_0$ . Для прессованных образцов  $MgO$ , полученных термическим дегидроксилированием  $Mg(OH)_2$ , точка начала гистерезиса была несколько выше, но никогда не спускалась ниже  $\sim 0,42p_0$ .

Данных, полученных для других адсорбтивов, значительно меньше, но и они свидетельствуют о том, что при данной температуре точка начала петли никогда не располагается ниже определенного критического относительного давления, характерного для данного адсорбтива. Так, для бензола при 298 К эта точка соответствует на активных углях  $0,17p_0$  [57], на древесных активных углях  $\sim 0,19p_0$  [58], на ксерогеле оксида алюминия  $0,20p_0$  [59], на ксерогеле диоксида титана  $(0,20-0,22)p_0$  [60, 61] и на кремниймолибдате аммония  $(0,17-0,20)p_0$  [62]. Для тетраоксида углерода при 298 К на ряде адсорбентов, включая дегидроксилированный гиббсит [59],  $TiO_2$  [60, 61], дегидроксилированный гипс [63], оксид железа [64], прокаленный вермикулит [65] и прессованный фосфовольфрамат аммония [56, 66], минимальная точка начала гистерезиса найдена при  $(0,20-0,25)p_0$ .

В связи с этим особый интерес представляют результаты работы Хикмана [67, 68], изучавшего адсорбцию бутана при 273 К на образцах размолотого на шаровой мельнице синтетического графита. Графит размалывался в течение 1040 ч, а изотермы адсорбции измерялись на образцах, извлекаемых из мельницы через определенные интервалы времени. Емкость монослоя в результате такой обработки возросла почти в 60 раз, от 2,5 до 145 мг/г, однако на всех шести изотермах при одном и том же относительном давлении 0,5 наблюдался крутой спад (как видно из рис. 3.23). (Гистерезис при низком давлении почти наверняка вызван побочным эффектом и обусловлен набуханием). Естественно, что пористая структура в процессе размалывания должна претерпевать значительные изменения, так

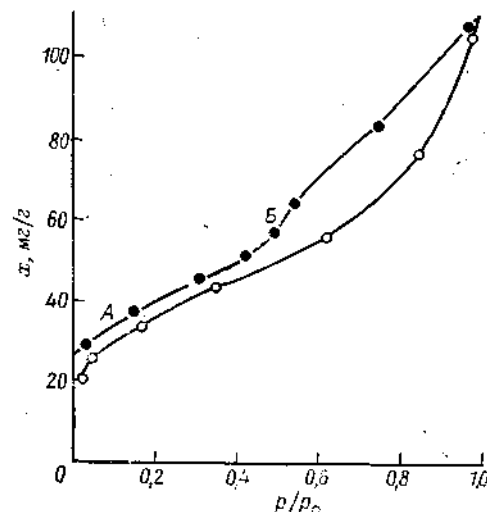


Рис. 3.23. Изотерма адсорбции *n*-бутана при 273 К на образце синтетического графита, размолотого в шаровой мельнице (в течение 192 ч) [67].

Для всех шести образцов после завершения первого и второго циклов размала, а также для двух образцов, которые после размала были подвергнуты прессованию, начало крутого подъема кривой (точка В) соответствует одному и тому же относительному давлению. Длительность размала составляла от 0 до 1024 ч. Удельная поверхность полученных при этом образцов, измеренная по методу БЭТ по адсорбции азота, составляла от 9 до 610  $m^2/g$ .



что постоянное положение точки начала гистерезиса является поразительным. Действительно, трудно найти какое-либо объяснение тому факту, что на всех кривых распределения пор по размерам максимум отвечает одной и той же величине  $r_m = 1,92$  нм, соответствующей, согласно уравнению Кельвина,  $p/p_0 = 0,5$ .

Возможное объяснение существования минимальной величины относительного давления, соответствующего началу гистерезисной петли, было предложено Шефилдом [69] в 1948 г. Он предположил, что отсутствие петли гистерезиса на изотермах адсорбции на тонкопористых ксерогелях может быть обусловлено действием растяжения жидкого адсорбата. Эта идея была развита Дубининым [70], Флудом [71], Эвереттом и Бэдджисом [72], а также Мелроузом [51].

В соответствии с уравнением Юнга—Лапласа разность давлений для мениска, разделяющего капиллярно-сконденсированную жидкость и ее пар, определяется выражением [см. уравнение (3.6)]

$$p_g - p_l = 2\gamma/r_m \quad (3.56)$$

где индексы  $g$  и  $l$  относятся к паровой и жидкой фазам соответственно. Поскольку в рассматриваемом интервале давлений  $p_g$  много меньше, чем  $p_l$ , жидкость находится под действием силы растяжения  $\tau$ , выраженной уравнением

$$\tau = -p_l \quad (3.57)$$

которое в свою очередь можно записать как

$$\tau = 2\gamma/r_m \quad (3.58)$$

В соответствии с уравнением Кельвина

$$(2\gamma/r_m) = -(RT/V_L) \ln(p/p_0) \quad (3.59)$$

получаем

$$\tau = -(RT/V_L) \ln(p/p_0) \quad (3.60)$$

так что растяжение возрастает по мере того, как  $p/p_0$  и вместе с ним  $r_m$  убывают. Максимальная растягивающая сила, которую жидкость может выдержать, равна ее пределу прочности на разрыв  $\tau_0$ . Следовательно, должна существовать минимальная величина  $(p/p_0)_h$ , еще совместимая с существованием капиллярно-конденсированной жидкости, определяемая выражением

$$\ln(p/p_0)_h = -(V_L/RT) \tau_0 \quad (3.61)$$

Эта минимальная величина должна быть постоянной для данного адсорбтива при данной температуре, не зависящей от природы адсорбента. Любая жидкость, находящаяся в порах меньшего чем  $r_{mh}$  размера, определяемого уравнением Кельвина

$$r_{mh} = (2\gamma V_L/RT) \ln(p/p_0)_h \quad (3.62)$$

должна поэтому испариться, как только относительное давление упадет до критической величины  $(p/p_0)_h$ .

Таким образом, начало петли гистерезиса должно соответствовать относительному давлению, определяемому прочностью на разрыв жидкого адсорбтива, независимо от того, имеет или не имеет данная пористая система поры меньшего чем  $r_{mh}$  размера.

Наиболее прямая проверка такого объяснения — сравнение величин  $\tau_0$ , вычисленных из начальной точки петли гистерезиса изотермы по уравнению (3.61), с прочностью на разрыв нормальной жидкости, непосредственно определяемой экспериментально. К сожалению, экспериментальное измерение прочности на разрыв для жидкости чрезвычайно затруднено из-за значительной роли случайных факторов, таких, как наличие в ней твердых частиц и растворенных газов. Поэтому приводимые в литературе величины варьируют весьма значительно (например, для воды при 298 К экспериментальные значения лежат в пределах от 0,9 до 27 МПа).

Однако прочность жидкости на разрыв можно определить экстраполяцией уравнения состояния для жидкой фазы в метастабильную область отрицательных давлений. Бэдджис и Эверетт [72], проводя детальную проверку рассмотренного выше объяснения, построили теоретические кривые зависимости  $T/T_c$  от  $\tau_0/p_c$ , вычисленные из уравнений состояния Ван-дер-Ваальса, Гуггенгейма и Бергло ( $T_c$  и  $p_c$  — критическая температура и давление соответственно) (рис. 3.24). И использованные значения  $\tau_0/p_c$  основаны на величинах  $\tau_0$ , вычисленных по уравнению (3.61) из начальной точки гистерезисной петли изотермы для восьми различных адсорбтивов, включая азот, при нескольких температурах на ряде различных адсорбентов. Хотя точки имеют значительный разброс, все они находятся внутри области, ограниченной кривыми, вычисленными по уравнениям Ван-дер-Ваальса и Бергло, группируясь около кривой, рассчитанной по уравнению Гуггенгейма. Как подчеркивают авторы, уравнение (3.61) справедливо только при условии, что  $\tau_0$  — это гидростатическая прочность на разрыв, которая одинакова во всех направлениях. Это условие нарушается, если  $\tau$  является тензором, что наиболее вероятно для очень узких щелевидных пор.

Кадлец и Дубинин [70] применили несколько иной подход; они теоретически вычислили прочность на разрыв из потен-

циала 6-12 для молекулярных сил (см. разд. 1.3) и получили следующее уравнение:

$$\tau_0 = (2,06/d_0) \gamma \quad (3.63)$$

где  $d_0$  — среднее расстояние между ближайшими соседями в нормальной жидкости, вычисленное по ее плотности. Подстановка  $\tau_0 = 2\gamma/r_{mh}$  [см. уравнение (3.58)] дает соотношение

$$d_0/r_{mh} = 1,03 \quad (3.64)$$

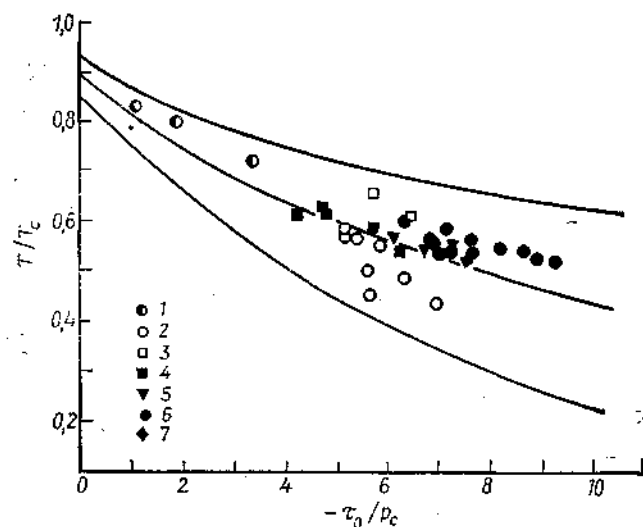


Рис. 3.24. Проверка гипотезы, объясняющей постоянство минимальной точки гистерезиса [72].

Кривая зависимости  $T/T_c$  от  $-\tau_0/p_c$ , где  $T_c$  — критическая температура и  $p_c$  — критическое давление нормального жидкого адсорбтива;  $\tau_0$  — предел прочности на разрыв, рассчитанный по нижней точке петли гистерезиса. 1 — бензол, 2 — ксенон, 3 — 2,2-диметилбензол, 4 — азот, 5 — 2,2,4-триметилпентан, 6 — диоксид углерода, 7 — н-гексан. Нижняя кривая рассчитана по уравнению Ван-дер-Ваальса, средняя — по уравнению Ван-дер-Ваальса, модифицированному Гуггенгеймом, верхняя — по уравнению Бертло.

которое должно выполняться для всех адсорбционных систем. В табл. 3.7 приведены результаты расчетов, проведенных для пяти различных адсорбтивов, адсорбированных на силикагеле, пористом стекле и ряде активных углей; как следует из таблицы, величины  $d_0/r_{mh}$  для различных адсорбтивов, за исключением воды, довольно близки, хотя и значительно отклоняются от теоретической величины 1,03. Поскольку примененная модель жидкого состояния является грубой, соответствие между ожидаемыми и экспериментальными величинами, как считают Дубинин и Кадлец [70], представляется удовлетворительным.

Таблица 3.7. Проверка гипотезы, объясняющей постоянство минимальной точки гистерезиса [70]

Адсорбтив	$d_0$ , нм	$r_{mh}$ , нм [уравнение (3.62)]	$d_0/r_{mh}$
Аргон	0,387	1,09—1,19	0,32—0,36
Бензол	0,560	1,30—1,54	0,36—0,43
н-Гексан	0,040	1,68	0,38
Диметилформамид	0,537	1,51	0,36
Вода	0,330	1,10—1,55	0,21—0,30

Все сказанное выше подтверждает правильность гипотезы, объясняющей постоянство минимальной точки гистерезиса прочностными свойствами жидкого адсорбтива, однако, чтобы считать эту гипотезу полностью доказанной, необходимы дальнейшие исследования. В частности, желательно получить дальнейшие подтверждения наличия минимальной величины относительного давления, соответствующего нижней точке петли гистерезиса, характерного для каждого данного адсорбтива, используя возможно более широкий набор различных адсорбтивов, иных, чем азот. Однако и при теперешнем положении дел эта ценная рабочая гипотеза показывает, как опасно слепо руководствоваться только результатами расчета размера пор: уравнение Кельвина не дает никакой информации о том, содержится ли в рассматриваемом адсорбенте поры с  $r_m < 1—1,5$  нм (точная величина этого предела зависит от природы данного адсорбата и температуры). Для азота, если принять нижнюю точку гистерезиса соответствующей  $p/p_0 = 0,45$ ,  $r_m \approx 1,13$  нм, радиус цилиндрических пор составит примерно 1,78 нм, а ширина щелевидных пор  $\sim 2,43$  нм (более точные величины зависят от того, какая  $t$ -кривая выбрана). Если максимум кривой распределения соответствует величине несколько большей, чем это критическое значение  $r_m$ , необходимо принять во внимание вероятность того, что на положение этого максимума влияет рассмотренный выше эффект неустойчивости существования адсорбата в тонких порах, и соответственно учесть возможность наличия таких пор.

#### Капиллярная конденсация, не сопровождаемая гистерезисом

Выше уже указывалось (см. разд. 3.1), что изотермы IV типа в области, предшествующей началу гистерезисной петли, довольно часто отклоняются вверх, что говорит о наличии капил-

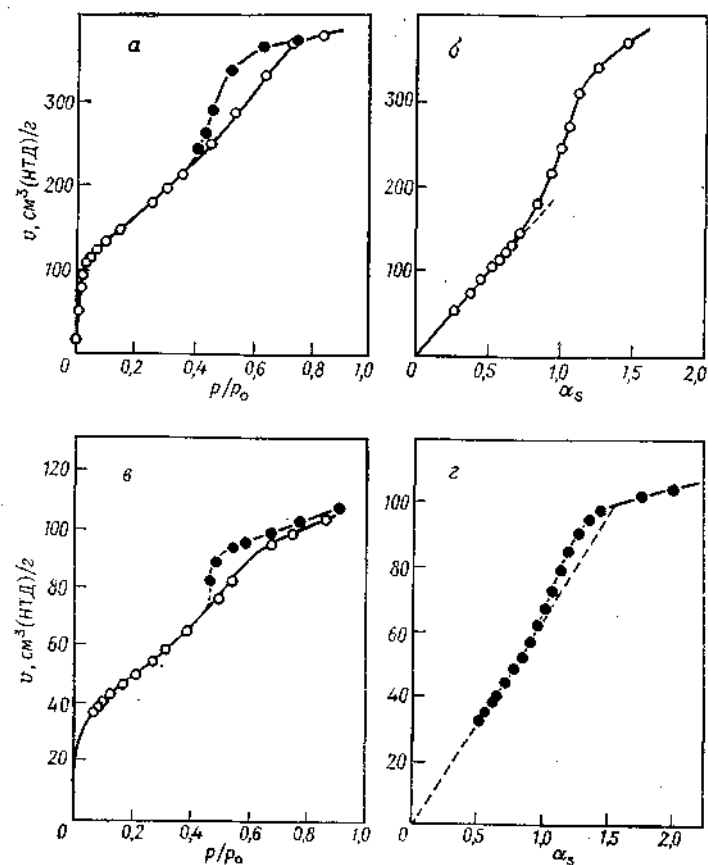


Рис. 3.25.

*a* — изотерма адсорбции азота, *б* —  $\alpha_s$ -график для мезопористого силикагеля [32]. Для построения  $\alpha_s$ -графика использованы величины  $\alpha_s$ , приведенные в табл. 2.14. *в* — изотерма адсорбции азота, *г* —  $\alpha_s$ -график для хромогеля В2, прокаленного на воздухе при 280 °С в течение 27 ч [73]. Стандартным образцом для построения  $\alpha_s$ -графика служил оксид хрома, прокаленный при 880 °С и затем подвергнутый старению.

лярной конденсации\*. Такие отклонения можно обнаружить с помощью  $\alpha_s$ -графиков или сравнительных графиков (см. разд. 2.13). Так, на рис. 3.25, *a* показана изотерма адсорбции азота, а на рис. 3.25, *б* — соответствующий  $\alpha_s$ -график для одного из силикагелей [32]. Эта изотерма, без сомнения, относится к IV типу, и нижняя точка гистерезисной петли находится

\* Авторы имеют в виду отклонения от изотерм адсорбции на эталонных непористых образцах. — Прим. перев.

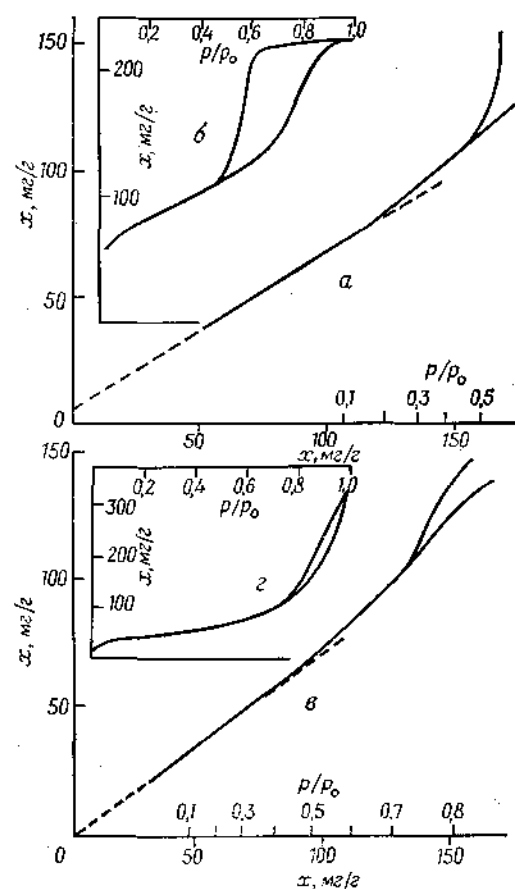


Рис. 3.26. Сравнительные графики для прессованных образцов кремнезема [8] и оксида магния [56].

В том и в другом случае адсорбция азота при 78 К на прессованном образце представлена в виде зависимости от адсорбции на непрессованном порошке. *a* и *б* — сравнительный график и изотерма адсорбции соответственно на порошке кремнезема, спрессованном при давлении 2 ГПа; *в* и *г* — сравнительный график и изотерма адсорбции соответственно на осажденном оксиде магния, спрессованном при давлении 0,154 ГПа. Обратите внимание, что сравнительный график начинает отклоняться вверх при относительном давлении меньшем, чем соответствующее началу гистерезиса.

вблизи 0,4  $p_0$ ; на  $\alpha_s$ -графике видно увеличение адсорбции при  $\alpha_s = 0,73$ , что соответствует относительному давлению 0,13, т. е. точке, расположенной до начала гистерезисной петли.

На рис. 3.25, *в* и *г* показана адсорбция азота на хромогеле [73]. Отклонение вверх на  $\alpha_s$ -графике начинается при  $\alpha_s = 0,75$  (рис. 3.25, *г*), что соответствует относительному давлению 0,16,

т. е. намного ниже начала гистерезисной петли ( $p/p_0 = 0,40$ ), как показано на рис. 3.25, в.

На рис. 3.26, а и б приведены результаты изучения адсорбции азота на прессованных образцах кремнезема [8]. Кривая а представляет собой сравнительный график, на котором адсорбция на прессованном образце (ордината) построена в виде зависимости от адсорбции на непрессованном порошке (абсцисса). На прессованном образце при  $p/p_0 = 0,15$ , т. е. задолго до нижней точки гистерезисной петли ( $p/p_0 \approx 0,042$ , кривая б), отчетливо наблюдается увеличение адсорбции. На другом образце, полученном прессованием при вдвое меньшем давлении ( $\sim 1$  ГПа), кривая отклоняется вверх (при  $p/p_0 \approx 0,35$ ) не столь резко (сравнительный график для этого образца не показан).

И наконец, на рис. 3.26, в и г показана адсорбция на оксиде магния [56], приготовленном гидролизом метилата магния с последующим прокаливанием при  $500^\circ\text{C}$ . Кривая в представляет собой сравнительный график — зависимость адсорбции на прессованном образце от адсорбции на непрессованном. И в этом случае кривая отклоняется вверх при относительном давлении 0,20, в то время как гистерезисная петля не простирается ниже  $p/p_0 \approx 0,40$  (кривая г)\*.

Объясняя это повышение адсорбции, необходимо учитывать следующие факты: адсорбция возрастает в безгистерезисной области изотермы; количество дополнительно поглощаемого адсорбата относительно невелико; кельвиновские значения радиуса  $r_m$  также малы (например, для азота менее чем  $\sim 1,7$  нм); указанные эффекты наблюдаются в такой области относительных давлений, в которой, согласно рассмотренной в предыдущем разделе гипотезе, существование капиллярного конденсата должно быть невозможным.

Возможное объяснение можно сформулировать следующим образом. Увеличение адсорбции происходит в достаточно узких порах, так что практически весь содержащийся в них адсорбат находится в поле действия сил поверхности твердого тела. Значение 1,7 нм, например, соответствует приблизительно четырем молекулярным диаметрам. В работе Пренцлова и Хелси [74] показано, что при таких расстояниях влияние силового поля поверхности еще не исчезает. Капиллярно-конденсированная жидкость в таких порах поэтому имеет модифицированные свойства, и в уравнение Кельвина необходимо ввести дополнительный член, учитывающий влияние силового поля поверхности

\* По-видимому, авторы ошиблись в определении этих величин: в действительности отклонение вверх начинается при  $p/p_0 = 0,40$ , а петля гистерезиса — при  $p/p_0 = 0,70$ . — Прим. перев.

на химический потенциал конденсата. Для любой точки  $X$  мениска модифицированное уравнение имеет следующий вид:

$$RT \ln(p/p_0) = -(2\gamma V_L/r_m) + \psi \quad (3.65)$$

где  $\psi$  — потенциал взаимодействия молекулы в точке  $X$ . При наличии соседей  $\psi$  аналогичен, но не идентичен  $\phi$  (см. гл. 1, разд. 1.3).

Поскольку величина  $\psi$  зависит от положения  $X$  относительно поверхности, значение  $r_m$  и, следовательно, локальная кривизна мениска ( $= 2/r_m$ ) также зависит от этого положения.

Согласно уравнению (3.58), растягивающая сила  $\tau$  внутри капиллярно-конденсированной жидкости дается выражением  $\tau = 2\gamma/r_m$ , следовательно, уравнение (3.65) можно преобразовать:

$$RT \ln(p/p_0) = -\tau V_L + \psi \quad (3.66)$$

$$\text{или} \quad \tau = (RT/V_L) \ln(p_0/p) + (\psi/V_L) \quad (3.67)$$

Так как  $\psi$  — величина отрицательная (соответствующая притяжению), значение  $\tau$  в точке  $X$  меньше, чем в точках, находящихся вне действия поверхностных сил, и это будет изменять значение  $\tau$  в соответствии с локализацией точки (см. рис. 3.10). Следовательно, в итоге поверхностные силы способствуют стабильности капиллярного конденсата.

Рассматриваемые поры могут составлять лишь малую часть всех пор, поскольку возрастание адсорбции, как правило, невелико. Представительными моделями пористых тел являются системы, состоящие из глобул или пластинчатых частиц. В первой из этих моделей после испарения из пор большей части конденсата вокруг точек контакта глобул остается кольцеобразный жидкий конденсат. Если глобулы достаточно малы, эта жидкость находится целиком в поле действия поверхностных сил твердого тела. В клиновидных порах, которые могут образовываться в системах, состоящих из пластинчатых частиц, остаточная жидкость удерживается в узкой части этих пор; эта жидкость также находится в поле действия поверхностных сил.

Вряд ли необходимо подчеркивать, что приведенная картина является упрощенной. В очень узких порах поверхностное натяжение и плотность адсорбата должны заметно отличаться от соответствующих значений, характерных для нормальной жидкости, и само понятие мениска в такой ситуации начинает терять физический смысл. Более того, эта картина осложняется в связи с тем, что растягивающая сила  $\tau$  не является постоянной в любой точке жидкости, так что предел прочности жидкости на разрыв в одних точках достигается раньше, чем в других. Тем не менее влияние близости поверхностей в порах не

вызывает сомнения и может объяснять увеличение адсорбции близкое по механизму к капиллярной конденсации в области, непосредственно предшествующей нижней точке петли гистерезиса. Эта область непосредственно примыкает к области микропор, о которой пойдет речь в гл. 4\*.

### Верхний предел размеров пор

Теоретических ограничений применению уравнения Кельвина для описания адсорбции, происходящей в очень крупных порах, не существует, необходимо только, чтобы краевой угол  $\theta$  был меньше  $90^\circ$ . Существуют, однако, *практические* ограничения, природу которых можно понять при рассмотрении относительных давлений азота, соответствующих размерам мезопор у верхней их границы (табл. 3.8). Приведенные величины относи-

Таблица 3.8. Величины  $p/p_0$  азота при 77,35 К, соответствующие различным  $r_m$  <sup>a</sup>

$r_m$		$p/p_0$	$r_m$		$p/p_0$
нм	мкм		нм	мкм	
20	0,02	0,9532	200	0,2	0,9952
50	0,05	0,9810	1000	1,0	0,9990
100	0,1	0,9904	5000	5,0	0,9998

<sup>a</sup>  $V_L = 34,68 \text{ см}^3/\text{моль}$ ;  $\gamma = 8,88 \text{ мН/м}$ ;  $T = 77,35 \text{ К}$ ;  $\lg(p/p_0) = -0,416/r_m$  (где  $r_m$  измеряется в нм).

тельного давления так близки друг к другу, что на адсорбенте, имеющем поры такого размера, изотерма адсорбции будет подниматься настолько круто, что ее не удастся надежно измерить ни одним из принятых в настоящее время методов. Более того,  $p/p_0$  настолько близко к единице в этой области, что небольшие колебания температуры образца окажут несоизмеримо большее влияние на вычисляемую величину  $r_m$ . Это обстоятельство особенно важно для таких адсорбтивов, как азот, которые при-

\* Авторы рассматривают возможность «догистерезисного» дополнительного поглощения адсорбтива лишь в малых порах. Однако обратимое поглощение адсорбтива по механизму истинной капиллярной конденсации возможно и в более крупных мезопорах. Так, в конусных и клиновидных мезопорах капиллярная конденсация происходит без гистерезиса в широком интервале давлений при любом их размере. В глобулярных системах, состоящих из крупных, рыхло упакованных глобул, гистерезису предшествует обширная область обратной капиллярной конденсации (см. работы [8, 9] в списке дополнительной литературы). — *Прим. перев.*

меняются при температуре, намного ниже комнатной, и поток тепла из окружающей среды может слегка повышать температуру образца по сравнению с температурой охлаждающей ванны [75, 76]. Величину возникающей в результате этого ошибки можно оценить из табл. 3.9, в которой приведены результаты расчета гипотетической изотермы адсорбции азота. Если предположить, что изотерма измерена при 77,35 К (нормальная температура кипения азота), то расчет дает правильные значения  $r_m$  (первый столбец таблицы). Если же действительная температура образца окажется на 0,05 К выше, то расчет даст заниженные величины  $r_m$  (второй столбец). Для нижней границы мезопор ( $r_m \approx 2 \text{ нм}$ ) ошибка пренебрежимо мала, но при возрастании  $r_m$  до 20 нм рассчитанная величина  $r_m$  составляет только 90 % истинной, а для  $r_m = 100 \text{ нм}$  (т. е. при небольшом продвижении в область макропор) рассчитанная величина  $r_m$  равна всего 65 % истинной.

Таблица 3.9. Влияние ошибки в оценке температуры образца на величину  $r_m$ , рассчитанного по уравнению Кельвина <sup>a</sup>

$r_m$ , нм			$r_m$ , нм		
истинный	расчетный	(расч.)/(ист.)	истинный	расчетный	(расч.)/(ист.)
2,0	1,98	0,99	50,0	39,3	0,79
10,0	9,47	0,95	100,0	64,6	0,65
20,0	18,0	0,90			

<sup>a</sup> При 77,35 К (т. кип.)  $p_0 = 101,3 \text{ кПа}$ ;

При 77,40 К  $p_0 = 101,8 \text{ кПа}$ .

Чтобы получить  $p_0/p$ , необходимо истинное значение подставить в выражение  $\lg(p_0/p) = \frac{0,416}{r_m(\text{нм})}$ . Чтобы получить расчетное (ошибочное) значение  $r_m$ , нужно  $p_0/p$  в этом выражении умножить на отношение 101,8/101,3.

Именно такого рода ошибки привели к разработке метода ртутной порометрии, в котором ртуть под давлением вдавливают в поры. Этому методу посвящен разд. 3.9.

### Другие адсорбтивы

Раньше для систем, адсорбция в которых описывается изотермой IV типа, распределение пор по размерам определялось при помощи уравнения Кельвина почти исключительно по адсорбции азота. Это связано в значительной мере с широким применением этого адсорбтива для измерения удельной поверхности; таким образом, из одной изотермы можно было получить обе эти характеристики.

Конечно, желательно было бы распространить уравнение Кельвина и на другие адсорбтивы, с другими физическими свойствами, в особенности с такими, как поверхностное натяжение, молярный объем, форма и размер молекулы. Это позволило бы более обстоятельно проверить надежность метода и правомочность заложенных в нем допущений, а также использовать более широкий набор экспериментальных методик с тем, например, чтобы проводить измерение не только при 77 К, но и при 298 К.

В принципе, как указал Карнаухов [33], использование подходящих адсорбтивов позволило бы также уменьшить величину поправок на толщину адсорбционной пленки  $t$ , которые всегда могут быть источником определенных ошибок. Из уравнения Кельвина

$$\ln(p/p_0) = -(2\gamma V_L/RT)(1/r_m) \quad (3.1)$$

следует, что, чем больше величина  $\gamma V_L/T$ , тем меньше относительное давление, при котором происходит капиллярная конденсация в порах данного радиуса  $r_m$ . Поскольку величина  $t$  уменьшается с уменьшением  $p/p_0$  (см. разд. 3.6), на первый взгляд может показаться, что замена азота на адсорбтив, имеющий больше значение отношения  $\gamma V_L/T$  (табл. 3.10), автоматически снизила бы величину  $t$ -поправки во всем интервале

Таблица 3.10. Величины  $\gamma V_L/T$  ряда типичных адсорбтивов

Адсорбтив	T, К	$\gamma$ , мН/м	$V_L \cdot 10^{-6}$ , м <sup>3</sup> /моль	$\gamma V_L/T \cdot 10^{-6}$ , м <sup>2</sup> ·мН/моль·К
Азот	78	8,88	34,7	3,95
Аргон	87,5	13,20	28,53	4,30
Метанол	293	22,60	40,42	3,12
Тетрахлорид углерода	293	26,75	96,54	8,72
Бензол	293	28,88	88,56	8,76

размеров пор. Следовательно, таким путем можно было бы расширить интервал применимости уравнения Кельвина на мезопоры размером свыше 25 нм — практический предел при использовании азота. В действительности, однако,  $t$  является функцией двух величин:  $t = \theta\sigma$ , где  $\theta$  — число статистических монослоев и  $\sigma$  — эффективная толщина каждого слоя, причем  $\theta$  зависит не только от  $p/p_0$ , но и от чистой теплоты адсорбции (см. разд. 1.4), в то время как  $\sigma$  зависит от размера и ориентации молекул. Эти обстоятельства приводят к тому, что положительное влияние увеличения  $\gamma V_L/T$  может быть полностью

или отчасти утрачено, если адсорбтив имеет большую чистую теплоту адсорбции и большой размер молекул.

Все сказанное показано на примере гексана и азота, адсорбированных на саже (табл. 3.11). Хотя величина  $\gamma V_L/T$  для гексана почти вдвое больше, чем для азота, соответствующие величины  $t$  для гексана только не намного меньше, чем для азота, а для пор размером 10 нм величина  $t$  для гексана даже больше, чем для азота. Для тетрахлорида углерода на силикагеле, для которого  $\gamma V_L/T$  также приблизительно вдвое больше, чем для азота, величины  $t$  намного меньше, чем для азота, особенно для тонких пор. Это является следствием того, что изотерма адсорбции  $\text{CCl}_4$  принадлежит к III типу ( $C=2$ , см. гл. 5), так что его поглощение мало, особенно при низком относительном давлении. По мере увеличения давления  $t$  постепенно возрастает и несколько приближается к толщине адсорбционной пленки азота\*.

Таблица 3.11. Величины  $t$  азота, *n*-гексана и  $\text{CCl}_4$  при различных  $r_p$ 

$r_p$ , нм	$p/p_0$			$t$ , нм		
	$\text{N}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{CCl}_4$	$\text{N}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{CCl}_4$
2,0	0,51	0,26	0,32	0,6	0,55	0,24
3,0	0,67	0,42	0,465	0,7	0,71	0,37
5,0	0,80	0,605	0,64	0,86	0,98	0,55
10,0	0,90	0,795	0,815	1,25	1,52	0,84

Одной из причин, препятствующих в настоящее время использованию других адсорбтивов для определения размеров пор, является отсутствие надежных  $t$ -кривых. В литературе имеется очень мало изотерм адсорбции паров бензола, тетрахлорида углерода, низших алканов и даже таких простых неорганических соединений, как диоксид углерода, на хорошо охарактеризованных непористых адсорбентах.

Когда эти трудности удастся преодолеть, появится возможность использовать адсорбтивы с достаточно высоким давле-

\* В работе [33] основное внимание обращено на другое обстоятельство, а именно: для адсорбтивов с большой величиной  $\gamma V_L/T$  петля гистерезиса имеет большую ширину. Это особенно важно при исследовании широкопористых адсорбентов, для которых в силу причин, указанных в предыдущем разделе, петля гистерезиса на изотермах адсорбции азота вообще не получена, в то время как на изотермах адсорбции бензола,  $\text{CCl}_4$  и гексана петля имеет вполне четкую форму и смещена в область меньших  $p/p_0$ . — *Прим. перев.*

нием паров, чтобы можно было измерять изотермы адсорбции при температурах, близких к комнатной. Это существенно снизило бы отрицательное влияние тепловых потоков и уменьшило бы искажение изотермы вблизи области насыщения.

### 3.8. Определение удельной поверхности из изотерм IV типа

#### Применение метода БЭТ

При изучении влияния прессования образцов (разд. 3.1) было установлено, что изотерма IV типа, полученная для прессованных образцов, в догистерезисной области почти совпадает с изотермами II типа для непрессованных образцов. Из этого следует, что удельная поверхность, определенная по методу БЭТ, сохраняется при прессовании неизменной, так как именно указанная область изотермы используется для построения графиков БЭТ. Например, в опытах, результаты которых показаны на рис. 3.4, удельная поверхность по БЭТ для спрессованного при 1,48 ГПа оксида алюминия равна  $96 \text{ м}^2/\text{г}$ , тогда как удельная поверхность непрессованного образца составляет  $98 \text{ м}^2/\text{г}$ , т. е. несколько снижается, что вполне можно объяснить появлением при прессовании недоступных для молекул мест вблизи точек контакта соседних глобул. У более деформируемого материала типа кремнезема удельная поверхность при достаточно большом давлении прессования снижается уже значительно.

Поэтому удельную поверхность мезопористых твердых тел можно определить методом БЭТ (или по точке *В*) точно так же, как ее определяют у непористых тел. Следует отметить, хотя это и не представляется столь уж удивительным, что образование монослоя происходит по одному и тому же механизму, независимо от того, является ли поверхность целиком внешней (II тип изотерм), или основная ее доля приходится на стенки мезопор (IV тип изотерм). Поскольку с увеличением расстояния от поверхности силовое поле твердого тела довольно быстро ослабевает, на формирование монослоя не влияет наличие соседней поверхности, которая, как в мезопорах, расположена на расстоянии, достаточно большом по сравнению с размером молекулы.

Убедительное подтверждение заключения о том, что удельная поверхность, определенная из изотерм IV типа по методу БЭТ, действительно равна реальной поверхности, получено Говардом и Уильсоном [47] при изучении мезопористого силикагеля гасил-1. Этот адсорбент, очень детально охарактеризованный, принят в качестве стандартного образца при измерениях удельной поверхности (см. разд. 3.12). Изотерма адсорбции азота на этом силикагеле относится к IV типу. Она имеет

четкую петлю гистерезиса, верхняя точка которой (точка *Е* на рис. 3.1) лежит ниже точки насыщения. Удельная поверхность, определенная методом БЭТ по этой изотерме, равна  $290,5 \pm \pm 0,9 \text{ м}^2/\text{г}$ , т. е. прекрасно согласуется с величиной  $291 \text{ м}^2/\text{г}$ , рассчитанной по наклону начального участка  $\alpha_s$ -графика (стандартным образом при его построении служил кремнезем ТК 800, см. табл. 2.14).

Электронно-микроскопическое исследование показало, что гасил-1 состоит из агрегатов различной формы, которые сформированы из почти одинаковых глобул. Оказалось, что эти агрегаты можно разрушить растиранием замешанной на этаноле пасты и последующей ультразвуковой обработкой. Удельная поверхность, вычисленная из кривых распределения глобул по размерам, построенных по микрофотографиям, равна  $303,7 \text{ м}^2/\text{г}$ , т. е. хорошо согласуется с удельной поверхностью недиспергированного материала, определенной по методу БЭТ. Уменьшение поверхности агрегатов на 4% можно объяснить частичным ее блокированием у мест контакта глобул; причем для кремнезема это уменьшение несколько больше, чем для оксида алюминия, так как первый является легкодеформируемым материалом.

#### Кумулятивная удельная поверхность, вычисляемая из распределения пор по размерам

В любом из методов вычисления распределения пор по размерам, описанных в разд. 3.6, рассчитывается поверхность стенок пор  $\delta A_{pi}$  для каждой последовательной группы пор. В методе Робертса  $\delta A_{pi}$  можно непосредственно получить из соответствующих величин объема и радиуса пор:  $\delta A_{pi} = \delta v_{pi} / r_{pi}$  (для цилиндрических пор). В остальных трех методах  $\delta A_{pi}$  вычисляется в ходе самих расчетов. Суммируя величины  $\delta A_{pi}$  для всей пористой системы, можно получить так называемую кумулятивную удельную поверхность  $\sum \delta A_{pi}$ . Если выбранная модель пористого тела близко соответствует реальной системе,  $\sum \delta A_{pi}$  должна быть равна удельной поверхности по БЭТ, т. е.  $A_{БЭТ}$ . На практике, однако, различие между этими двумя величинами чаще всего выходит за пределы ошибок [77] и обычно достигает  $\pm 20\%$ . В некоторых случаях такое большое расхождение объясняется наличием микропор, которое приводит к anomalно высоким значениям  $A_{БЭТ}$  (см. разд. 2.14 и гл. 4). Действительно, значительное превышение  $A_{БЭТ}$  над  $\sum \delta A_{pi}$  часто используется как доказательство того, что твердое тело содержит микропоры. Однако, так как величина кумулятивной удельной поверхности зависит от того, насколько выбранная модель соответствует реальному строению пористого тела, значительное

превышение  $A_{\text{БЭТ}}$  над  $\sum \delta A_{pi}$  следует рассматривать лишь как дополнительное подтверждение данных о наличии микропор, полученных другими, более надежными методами (см. гл. 4).

### Метод Киселева [11, 43]

В момент начала капиллярной конденсации в наиболее тонких мезопорах стенки всей мезопористой системы уже покрыты адсорбционной пленкой. Поверхность этой пленки, обозначим ее  $A_k$ , представляет собой поверхность стенок кор; она меньше, чем удельная поверхность  $A$  (если только это не щелевидные) поры с плоскопараллельными стенками\*. В процессе

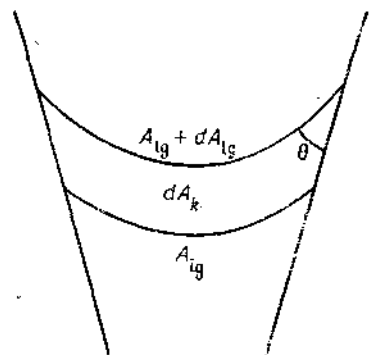


Рис. 3.27. Схематическое изображение мениска в сужающемся капилляре.

капиллярной конденсации поверхность раздела пленка—газ в поре начинает исчезать, а при полном заполнении всей пористой системы капиллярным конденсатом (например, в точке  $E$  на рис. 3.1) она исчезает полностью. Поэтому поверхность  $A_k$  можно определить при соответствующей обработке адсорбционных данных для той области изотермы, в которой происходит капиллярная конденсация.

Рассмотрим перенос в равновесных условиях  $dn$  моля адсорбтива из нормальной жидкости, где его химический потенциал равен  $\mu_0$ , в мезопору, где его химический потенциал  $\mu_a$ . Соответствующее изменение свободной энергии  $dG_1$  определяется выражением

$$dG_1 = (\mu_a - \mu_0) dn \quad (3.68)$$

Если в результате этого переноса поверхность раздела твердое тело—жидкость (индексы  $sl$ ) возрастает на  $dA_k$ , поверхность раздела пленка—газ (индексы  $fg$ ) должна уменьшиться на ту же величину  $dA_k$  (рис. 3.27). И если поверхность раздела жидкость—газ (индексы  $lg$ ) увеличится на  $dA_{lg}$ , то в итоге изменение свободной энергии  $dG_2$  составит:

$$dG_2 = \gamma_{sl} dA_k - \gamma_{fg} dA_k + \gamma_{lg} dA_{lg} \quad (3.69)$$

\* Как показано в работе [13] (см. список дополнительной литературы)  $A_k < A$  в глобулярных системах, если среднее число касаний глобул превышает 4. Если оно меньше, то  $A_k > A$ . — Прим. перев.

Согласно уравнению Юнга—Дюпре,

$$\gamma_{fg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta \quad (3.70)$$

Подстановка (3.70) в (3.69) дает

$$dG_2 = \gamma_{lg} (dA_{lg} - dA_k \cos \theta) \quad (3.71)$$

Если краевой угол равен нулю и если (причем только если)  $dA_{lg}$  также равно нулю (т. е. пора не должна быть конусной и вообще не должна сужаться), то уравнение (3.71) упрощается до уравнения

$$dG_2 = \gamma dA_k \quad (3.72)$$

где  $\gamma_{lg}$  — поверхностное натяжение жидкости, и потому его можно обозначить как обычно  $\gamma$ .

Поскольку система находится в равновесии, общее изменение свободной энергии равно нулю, т. е.  $dG_1 + dG_2 = 0$ , так что из (3.68) и (3.72) имеем\*

$$(\mu_a - \mu_0) dn = \gamma dA_k \quad (3.73)$$

Уравнение (3.73) положено в основу метода, предложенного Киселевым для определения удельной поверхности из изотерм IV типа. Если допустить, что газ является идеальным, то

$$\gamma dA_k = RT \ln(p/p_0) dn \quad (3.74)$$

и интегрирование в пределах  $n = n_c$  и  $n = n_s$  (соответствующих относительным давлением в начале и конце капиллярной конденсации) дает

$$\int_{A_k}^0 dA_k = \frac{RT}{\gamma} \int_{n_c}^{n_s} \ln(p_0/p) dn \quad (3.75)$$

т. е.

$$A_k = \frac{RT}{\gamma} \int_{n_c}^{n_s} \ln(p_0/p) dn \quad (3.76)$$

Если учесть, что когда капиллярная конденсация завершена,  $A_k$  равно нулю, то интегрирование путем измерения площади под кривой зависимости  $\ln(p_0/p)$  от  $n$  в указанных пределах

\* Различие в знаке по сравнению с уравнением (3.50) объясняется тем, что в последнем  $dA_k$  представляет собой поверхность, появившуюся в результате десорбции  $dn$  молей.



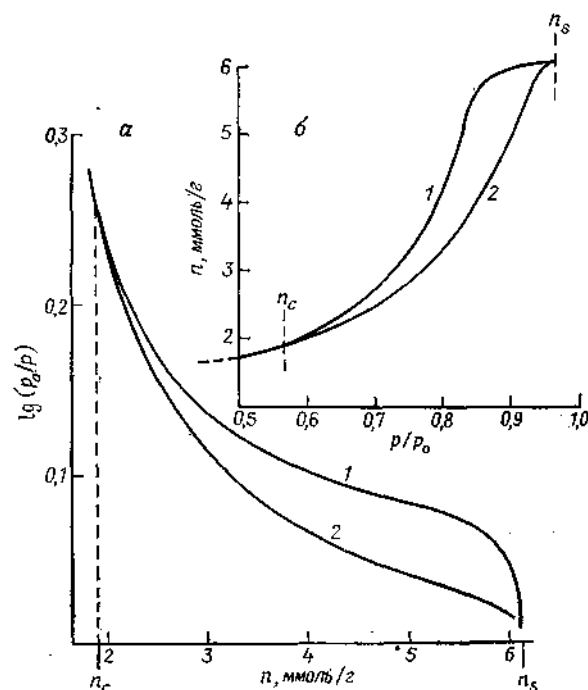


Рис. 3.28. Расчет по методу Киселева удельной поверхности по изотермам адсорбции IV типа в приложении к прессованному при 1,0 ГПа порошку оксида алюминия [8].

*a* — кривая зависимости  $\lg(p_0/p)$  от  $n$  (показаны верхний  $n_s$  и нижний  $n_c$  пределы петли гистерезиса) для десорбционной (1) и адсорбционной (2) ветвей петли; величины  $A_{\text{дес}}$  и  $A_{\text{адс}}$  получены из площади, ограниченной кривыми 1 и 2 соответственно между пределами  $n_c$  и  $n_s$ . *б* — участок изотермы с петлей гистерезиса.

дает величину  $A_k$ , которая является поверхностью стенок кор, но не пор (см. рис. 3.28).

Чтобы перейти от поверхности кор к поверхности пор (равной полной удельной поверхности, если внешняя поверхность пренебрежимо мала), необходимо использовать конверсионный множитель  $R$ , который является функцией не только модели пор, но также  $r_k$  и  $t$  (см. стр. 159). Поэтому последовательное приращение площади под кривой следует исправить с использованием для каждого приращения своего собственного значения  $R$ . Для обычно используемой модели цилиндрических пор

$$R_i = v_{pi}/r_{ki} = (r_{ki} + t_i)/r_{ki}$$

так что  $R_i = \sqrt{Q_{ii}}$  ( $Q_{ii}$  — берется из табл. 3.5). Поскольку  $R_i$  и  $\sqrt{Q_{ii}}$  уменьшаются с увеличением  $r_p$ , различие между  $A_k$  и

удельной поверхностью должно становиться меньше по мере того, как петля гистерезиса сдвигается в область более высоких относительных давлений.

Однако выбрать точку  $p_c$ , соответствующую началу капиллярной конденсации, довольно сложно [48]. Обычно ею считается нижняя точка петли гистерезиса. Однако, как указано в разд. 3.5, капиллярная конденсация может происходить без гистерезиса, если поры имеют соответствующую форму, например типа клиновидной. В этом случае капиллярная конденсация предшествует необратимому процессу, ответственному за появление петли. Такая неопределенность может приводить к значительным ошибкам, так как кривая зависимости  $\ln(p_0/p)$  от  $n$  является очень крутой в этой области (см. рис. 3.28).

Допущение о постоянстве поперечного сечения пор приводит к дальнейшим ограничениям. Если поры в значительной степени сужаются наружу или внутрь, величиной  $dA_{ig}$  уже нельзя пренебрегать, как это было сделано при выводе уравнения (3.76) [21, 48].

Однако самое серьезное ограничение обусловлено, вероятно, тем, что ни одна из ветвей петли гистерезиса не соответствует термодинамической обратимости. Величина интеграла  $\int \ln(p_0/p) dn$  (обозначим ее через  $I$ ) значительно различается для двух ветвей петли. В действительности

$$(RT/\gamma) I_{\text{адс}} < A_k < (RT/\gamma) I_{\text{дес}}$$

и Киселев предложил считать, что среднее этих двух значений можно принять как полезное приближение при определении площади поверхности коры.

Ввиду всех этих ограничений, а также возможных осложнений, обусловленных взаимосвязанностью пор, близкого соответствия между удельными поверхностями, определенными по этому методу и методу БЭТ, ожидать не приходится. Приведенные в табл. 3.12 данные иллюстрируют расхождения, которые могут встречаться на практике; эти данные основаны на изотермах, полученных для прессованных образцов кремнезема и оксида алюминия [8]. Как и ожидалось, величина поверхности как кор, так и пор каждого из образцов заметно зависит от того, какая ветвь — адсорбционная или десорбционная — была использована для расчетов. Кроме того, среднее этих двух значений, полученных для каждой из ветвей, во всех случаях меньше, чем величина поверхности, определенная по БЭТ. Площадь поверхности стенок пор ближе соответствует  $A_{\text{БЭТ}}$ , но тем не менее в большинстве случаев заметно меньше последней.

Расхождение между величинами поверхности кор или пор, с одной стороны, и  $A_{\text{БЭТ}}$  — с другой, для кремнезема больше, чем для оксида алюминия, особенно при больших степенях

Таблица 3.12. Определение удельной поверхности из изотерм адсорбции азота IV типа по площади под кривыми зависимости  $\lg(p_0/p)$  от  $p^a$ 

Адсорбент	$A_k, \text{ м}^2/\text{г}$		$A_p, \text{ м}^2/\text{г}$			$A_{N_2} \text{ (БЭТ), } \text{ м}^2/\text{г}$
	адсорбционная ветвь	десорбционная ветвь	адсорбционная ветвь	десорбционная ветвь	средняя	
Оксид алюминия спрессованный [8] при 0,5 ГПа	60	73	83	98	91	100
1,0 ГПа	52	74	63	89	76	97
1,5 ГПа	54	80	66	96	81	98
Кремнезем, спрессованный при 0,25 ГПа [8]	187	228	233	298	266	351
Силикагель GS-50 [36]	304	361	373	491	432	683
Силикагель GS-80 [36]	348	430	426	513	470	473

<sup>a</sup> Все величины округлены.

сжатия образцов. Большая пластичность кремнезема по сравнению с оксидом алюминия и заметное уменьшение его поверхности, измеренной по БЭТ, при прессовании указывает на значительную деформацию частиц и, как следствие, искажение формы пор по сравнению с первоначальной. Множитель  $R$ , использованный для перехода от поверхности кор к поверхности пор, был вычислен исходя из модели цилиндрических пор (из-за отсутствия лучшей альтернативы), поэтому в лучшем случае расчет поверхности пор может рассматриваться только как грубое приближение.

В заключение следует сказать, что этот метод, как и метод кумулятивных поверхностей [77], можно рассматривать лишь как вспомогательные к методам БЭТ или точки Б. В тех нескольких случаях, когда было получено удовлетворительное соответствие с удельной поверхностью по БЭТ, вероятно, сказалось компенсирующее влияние противоположных эффектов.

### 3.9. Ртутная порометрия [21, 78]

Ртутная порометрия — это метод, первоначально разработанный для определения размеров пор в области макропор, для которой, как указано в разд. 3.7, метод адсорбции газов непри-

годен по практическим причинам. Поскольку краевой угол ртути на границе с твердым телом равен примерно  $140^\circ$  (см. далее), т. е. превышает  $90^\circ$ , чтобы заставить жидкую ртуть входить в поры твердого тела, требуется избыточное давление  $\Delta p$ . Уошберн [79] первым предложил использовать вдавливание ртути для определения размеров пор. Он вел расчеты по уравнению (часто называемому уравнением Уошберна)

$$r_p = -(2\gamma \cos \theta) / \Delta p \quad (3.77)$$

где  $r_p$  — радиус пор, принимая, что поры имеют цилиндрическую форму. Уравнение (3.77) — это частный случай уравнения Юнга—Лапласа (3.5), которое применительно к рассматриваемой ситуации можно записать как

$$p_{Hg} - p_g = \gamma (1/r_1 + 1/r_2) \quad (3.78)$$

где  $p_{Hg}$  — давление в фазе жидкой ртути и  $p_g$  — давление в газовой фазе. Поскольку мениск представляет собой сегмент шара, то

$$r_1 = r_2 = r_p \cos \theta \text{ и } p_{Hg} - p_g = \Delta p \quad (\text{см. рис. 3.29})$$

Именно это давление и необходимо приложить к ртути, чтобы она вошла в цилиндрическую пору радиуса  $r_p$ . Подставляя обе эти величины в уравнение (3.78), получим после небольших преобразований непосредственно уравнение Уошберна (3.77).

Экспериментальная методика состоит в измерении количества ртути, вдавленной в предварительно вакуумированное пористое тело, в зависимости от приложенного гидростатического давления. В 1945 г. Риттер и Дрейк [80] дали первое полное описание метода; они же разработали прибор для измерений при высоких давлениях. С годами метод завоевывал все возрастающее признание, и в настоящее время автоматические порометры используются для рутинных определений пористой структуры катализаторов, цементов и других пористых материалов. Такие порометры позволяют определять размеры пор

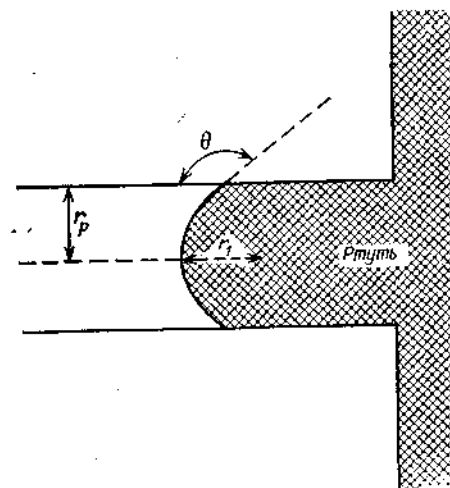


Рис. 3.29. Вдавливание ртути в цилиндрическую пору.

радиусом от 3,5 нм (заполняемых при максимальном давлении 200 МПа) до примерно 7,5 мкм (заполняемых при атмосферном давлении). В некоторых приборах нижний предел размеров пор расширен до примерно 1,5 нм в результате увеличения максимального давления до 500 МПа, а верхний предел расширен в результате использования давления более низкого, чем атмосферное. Таким образом, интервалы применимости ртутной порометрии и метода адсорбции газа в значительной степени перекрываются. Однако правильнее считать, что эти методы дополняют друг друга, поскольку при попытке расширить интервал измерений ошибки прогрессивно возрастают: для метода адсорбции газа у верхней границы мезопор (см. разд. 3.7) и для метода ртутной порометрии у нижней границы (как будет показано ниже).

#### Поверхностное натяжение и краевой угол

Ртуть загрязняется необычайно легко, что, вероятно, и объясняет плохую воспроизводимость результатов определения ее поверхностного натяжения, приведенных в более ранних работах. В табл. 3.13 дана выборочная сводка величин поверхностного натяжения ртути в вакууме, опубликованных после 1945 г. Соответствие в пределах примерно 1 % можно считать достаточно хорошим, ввиду того что ртуть, как уже сказано выше, легко загрязняется; к счастью, температурный коэффициент у ртути очень мал. Значение  $\gamma = 480$  мН/м, принятое Риттером и Дрейком [80] в их основополагающей работе, рекомендуется для рутинных определений и в наше время. Судя по данным, приведенным в табл. 3.13, эта величина занижена на 1 %, однако при проведении рутинных анализов такое расхождение, по-видимому, допустимо.

Краевой угол ртути, как и других жидкостей, зависит не только от того, натекает ли она на поверхность твердого тела

Таблица 3.13. Поверхностное натяжение  $\gamma$  ртути в вакууме

Температура, °C	$\gamma$ , мН/м	Метод определения	Литература
25	$484 \pm 1,5$	Сидящей капли	81
25	$484 \pm 1,8$	" "	82
20	$485 \pm 1,0$	Давление в капле	83
25	$483,5 \pm 1,0$	Сидящей капли	84
25	485,1	" "	85
16,5	487,3	Висящей капли	86
25	$485,4 \pm 1,2$	" "	86
20	$484,6 \pm 1,3$	" "	87
20	$482,5 \pm 3,0$	Давления в пузырьке	88

или оттекает с нее, но также от физических и химических свойств самой поверхности. Поэтому величины краевого угла, приведенные в различных работах, существенно различаются. Табл. 3.14 показывает интервал величин краевого угла, опре-

Таблица 3.14. Величины краевого угла  $\theta$  ртути при комнатной температуре на различных твердых поверхностях, определенные по высоте сидящей капли

Твердое тело	Краевой угол, град	Литература	Твердое тело	Краевой угол, град	Литература
Стекло	140	89	Стекло	150	92
Стекло	135	90	и сталь		
Стекло	139	91	Уголь	142	91

деленного разными авторами наиболее распространенным методом — методом измерения высоты сидящей капли. Краевые углы ртути на стекле и парафине были определены также методом наклонной пластинки; соответствующие величины краевого угла составили 139 и 149° [93]. В то же время в результате прямых измерений краевого угла на полированных поверхностях кварцевого стекла, нержавеющей стали, тефлона и вольфрама, проведенных другими методами [94], получены равновесные значения  $\theta = 134 \pm 4^\circ$  (при 25°C).

Таким образом, можно заключить, что краевой угол ртути лежит в интервале 135—150°, а его конкретные значения зависят от структуры и чистоты поверхности твердого тела [95].

Таблица 3.15. Влияние величины краевого угла  $\theta$  ртути на вычисленные радиусы пор при различном приложенном давлении

Давление, МПа	Радиус пор, нм <sup>2</sup>		
	$\theta = 130^\circ$	$\theta = 140^\circ$	$\theta = 150^\circ$
0,1	$6,09 \cdot 10^3$	$7,26 \cdot 10^3$	$8,21 \cdot 10^3$
0,2	$3,05 \cdot 10^3$	$3,63 \cdot 10^3$	$4,10 \cdot 10^3$
1	609	726	821
10	60,9	72,6	82,1
20	30,5	36,3	41,0
50	12,2	14,5	16,4
100	6,1	7,3	8,2
200	3,0	3,6	4,1
500	1,2	1,5	1,6

$$r_p = \frac{0,96 \cdot 10^3}{P \text{ (МПа)}} \cos \theta.$$

Большинство исследователей, однако, следуя за Риттером и Дрейком, предпочитают применять  $\theta = 140^\circ$  для всех твердых тел. Это может приводить к довольно большим ошибкам при вычислении значений  $r_p$ . В частности, как следует из табл. 3.15, величины  $r_p$ , соответствующие трем значениям  $\theta$  (130, 140 и  $150^\circ$ ) при данной величине приложенного давления, различаются на много процентов.

*Распределение пор по размерам: сравнение метода ртутной порометрии и адсорбционного метода*

В методе ртутной порометрии измеряется объем ртути  $v(\text{Hg})$ , вдавливаемой в пористое тело при постепенном повышении давления  $P (= p_{\text{Hg}} - p_g)$ . При любом приложенном давлении  $P_i$  объем  $v_i(\text{Hg})$  представляет собой объем всех пор, радиус которых равен или больше  $r_{pi}$ , поэтому  $v_i(\text{Hg})$  называют кумулятивным объемом пор. Это определение обратно приведенному в разд. 3.6 при рассмотрении метода адсорбционной порометрии, где кумулятивным объемом пор  $\sum \delta v_{pi}$  назван весь объем тех пор, радиус которых равен или меньше  $r_{pi}$ . Таким образом, в методе ртутной порометрии кумулятивный объем пор  $v(\text{Hg})$  уменьшается по мере того, как  $r_p$  увеличивается, в то время как в методе адсорбционной порометрии  $\sum \delta v_{pi}$  увеличивается по мере возрастания  $r_p$ . В обоих методах, однако, кривые распределения пор по размерам получают дифференцированием кривых зависимости кумулятивного объема от  $r_p$ , что дает кривые зависимости  $dv_p/dr_p$  от  $r_p$ .

Поскольку практический нижний предел размеров пор для метода ртутной порометрии составляет около 3,5 нм, а верхний предел для адсорбционного метода лежит в области 10–20 нм (см. разд. 3.6), в тех случаях, когда необходимо получить полную кривую зависимости общего объема пор от их радиуса, оба метода следует привести в соответствие друг с другом.

С этой целью необходимо выбрать реперную точку кривой вдавливания ртути, не очень близкую к нижнему пределу этого метода (Джойнер [96], например, взял  $r_p = 4$  нм), и принять, что полный объем пор в этой точке выражается кумулятивным объемом, найденным по адсорбционному методу. Кривые зависимости полного объема от  $r_p$  для соответствующих методов можно затем сравнить в том интервале (часто весьма широком), где они перекрываются. Таким способом Джойнер обнаружил соответствие в довольно широком интервале (от 3,5 до 30 нм) результатов определения, проведенного этими двумя методами для ряда катализаторов. Такого рода соответствие означает, что оба метода дают одинаковое распределение пор по размерам, однако совпадение общего объема пор просто

задается приемом совмещения. Примерно такого же порядка соответствие найдено и Дубининым [97], который сравнивал кривые кумулятивных объемов пористого угля АУ-4, полученные методами адсорбции бензола и ртутной порометрии; в качестве реперной точки в данном случае был выбран радиус пор 8,0 нм (рис. 3.30, а). В то же время для другого угля, АУ-8, обнаружено большое расхождение между двумя кривыми; причем кривая, полученная по методу вдавливания ртути, лежала значительно выше кривой, полученной по адсорбции

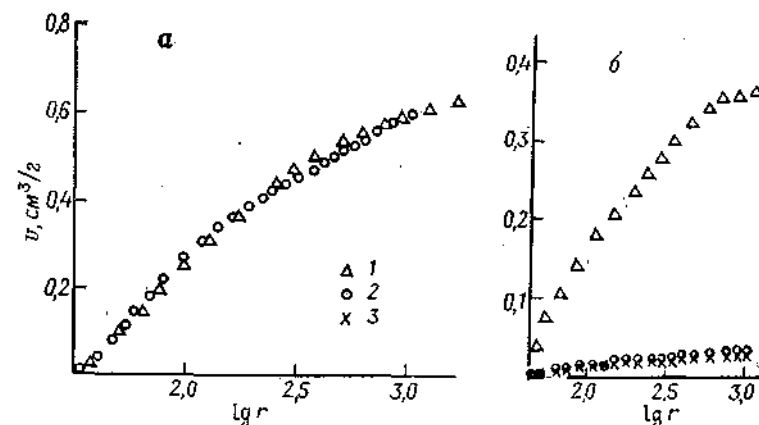


Рис. 3.30. Зависимость кумулятивного объема пор от логарифма эффективного радиуса пор [97].

а — для угля АУ-4; б — для угля АУ-8, активированного хлористым цинком. Измерения проводились методами: 1 — ртутной порометрии, 2 — капиллярной конденсации бензола, 3 — капиллярной конденсации бензола после вдавливания ртути; вдавленную ртуть отогнали под вакуумом при температуре до  $350^\circ\text{C}$ .

бензола (рис. 3.30, б). Это расхождение вполне можно объяснить особенностями структуры угля АУ-8: он имеет полости макропор с узкими, порядка радиуса мезопор, входами. Чтобы заполнить такие поры ртутью, требуется высокое давление, соответствующее радиусу входов; в результате макропоры будут интерпретированы как мезопоры, радиус которых соответствует узким входам. При адсорбции же бензола макропоры начнут заполняться капиллярным конденсатом при относительном давлении  $(p/p_0)_w$ , соответствующем радиусу  $r_{pw}$  полостей пор. Поскольку  $r_{pw}$  велик,  $(p/p_0)_w$  близко к давлению насыщения (например,  $(p/p_0)_w = 0,98$  для  $r_{pw} = 100$  нм и  $(p/p_0)_w = 0,998$  для  $r_{pw} = 1000$  нм), т. е. проводить измерение методом адсорбции бензола не представляется возможным.

Если кривая вдавливания ртути у нижнего предела применимости этого метода перекрывается с кривой, получаемой

адсорбционным методом, то кривая у верхнего предела применимости перекрывается с кривой, получаемой методом оптической микроскопии. Убедительный пример тому — работа Далена и сотр. [98]. Изучая образцы песчаника стереоскопическим методом, эти авторы получили кривую распределения пор по размерам, пик у которой оказался очень широким и сдвинутым в область очень крупных макропор. В то же время распределение, установленное методом ртутной порометрии, было очень узким и кривая имела острый пик, соответствующий много

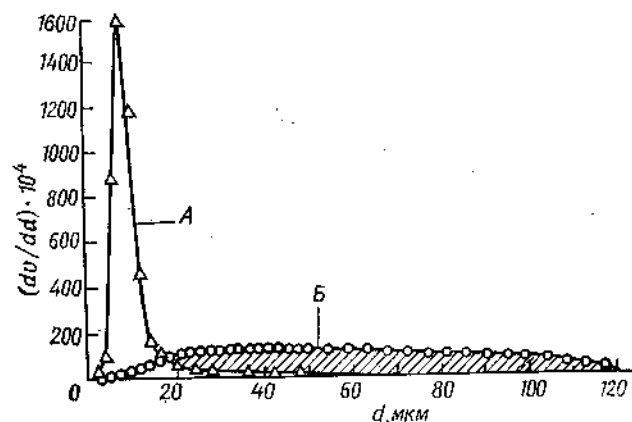


Рис. 3.31. Кривые распределения объема пор по их размерам, полученные для песчаника методами ртутной порометрии (А) и оптической микроскопии (Б) (с использованием модели глобул) [98].

меньшему радиусу пор — всего  $\sim 10$  мкм (рис. 3.31). Поскольку на микрофотографиях образцов отчетливо видны широкие полости, в которые ведут значительно более узкие входы, кажущееся различие легко объясняется следующим: методом ртутной порометрии определяются радиусы не полостей, а более узких входов.

Интересным вариантом метода вдавливания является метод, в котором вместо ртути используются легкоплавкие сплавы. В другом своем исследовании Дален и Доуэн [99] вдавливали сплав Вуда (при  $\sim 110^\circ\text{C}$ ) в образцы вакуумированного песчаника при различных предварительно определенных для каждого образца давлениях. После охлаждения и застывания сплава образцы изучались под оптическим микроскопом; количество введенного сплава определялось взвешиванием. Полученные кривые кумулятивного объема вдавленного сплава прекрасно согласуются с аналогичными кривыми, полученными для

ртути, следовательно, величины  $\gamma \cos \theta$  этих двух металлов очень близки.

Авторы работы [99] принимали краевой угол равным  $140^\circ$ . Однако Джойнер и сотр. [96], о сравнительном исследовании которых мы уже говорили выше, нашли, что если принять  $\theta = 130^\circ$ , то между кривыми, полученными методами адсорбции и ртутной порометрии, наблюдается большее соответствие. Уинслоу и Даймонд [100] попытались оценить эффективный краевой угол более прямым методом — измеряя давление, требуемое для вдавливания ртути через цилиндрические отверстия известного диаметра (190—210 мкм), тщательно просверленные в дисках цементной пасты, подвергнутой старению и высушенной в строго стандартных условиях. Вдавливание ртути проводилось в узком интервале давлений, и так как при снижении давления ртуть самопроизвольно вытекала из образцов, то измерения можно было проводить повторно. Воспроизводимость результатов таких измерений оказалась отличной. Величины  $\theta$ , вычисленные по уравнению (3.77), составили всего  $105^\circ$  для образца пасты, высушенной в печи, и  $117^\circ$  для образца пасты, высушенной над  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ . В своих последующих исследованиях цементных паст авторы пользовались  $\theta = 117^\circ$ . Найденные ими величины  $r_p$  оказались на 40 % ниже полученных с использованием обычной величины  $\theta = 140^\circ$ .

#### Влияние давления на структуру пор

В методе ртутной порометрии используются очень высокие давления, например порядка 100 МПа, поэтому естественно предположить, что в процессе измерения структура образца может разрушаться. Возможность такого разрушения допускал еще Дрейк [80]. Однако в результате проведения нескольких циклов вдавливания — освобождения на образцах пористых катализаторов при давлениях до 400 МПа Дрейк пришел к выводу, что деформация под воздействием давления носит обратимый характер и, следовательно, к устойчивым нарушениям не приводит.

Юкола и Унг [101] провели три последовательных эксперимента на одном и том же образце угля, предположительно «малопрочном и способном разрушаться». Во всех трех опытах они получили одинаковые кривые вдавливания, что свидетельствует об отсутствии остаточных деформаций пористой структуры.

Более поздние работы указывают, однако, на то, что некоторые пористые структуры подвержены изменениям, если приложенное давление достаточно. Например, изучая ряд графитированных образцов кокса, Пино и сотр. [102] нашли, что объем ртути, вдавливаемой при 100 МПа, превышает объем пор,

доступных для гелия; следовательно, при вдавливании ртути структура «открывается». Подобные результаты получены Дикинсоном и Шо [103] для различных образцов синтетического графита. Они нашли, что объем вдавливенной ртути вполне согласуется с объемом вошедшего в поры гелия, если давление не превышает 20 МПа. Однако при превышении этого значения и дальнейшем вдавливании ртути вплоть до 100 МПа доступный для ртути объем увеличивается вдвое.

Увеличение объема пор при вдавливании ртути под высоким давлением может быть вызвано разрушением стенок пор, в результате которого становятся доступными ранее закрытые поры; в этом случае кумулятивный объем пор необратимо меняется. Увеличение объема пор может быть также результатом упругой деформации, которая открывает доступ в трещины и каналы; в такой ситуации воспроизводимость результатов последующих серий опытов сохраняется. Давление может оказывать и обратное действие: под действием сжатия входы в поры сужаются или полностью закрываются. Степень сжатия зависит от природы твердого тела; силикагели, например, сжимаются в большей степени, чем цеолиты.

Влияние сжатия изучали Браун и Лардо [104], которые нашли, что кривые распределения, полученные методами адсорбции (по азоту) и ртутной порометрии, согласуются достаточно хорошо, если объем пор не слишком велик ( $\leq 0,8 \text{ см}^3/\text{г}$  для ксерогелей неорганических оксидов), но при большом объеме пор ( $1,2 \text{ см}^3/\text{г}$ ) появляются заметные расхождения. О необратимой деформации пористой структуры говорят результаты следующих опытов. После проведения измерения образец нагревают при пониженном давлении, например  $540^\circ\text{C}$  и  $270 \text{ Па}$ , и повторно определяют объем пор методом ртутной порометрии или адсорбции газа. В каждом случае полный объем пор существенно (иногда более чем наполовину) уменьшался, однако поверхность по БЭТ оставалась почти неизменной, а соответствие между обеими кривыми кумулятивных объемов даже улучшалось. По-видимому, под воздействием давления частицы сближаются друг с другом и объем макропор уменьшается.

Унгер и Фишер [105] изучали влияние вдавливания ртути на структуру на примере трех образцов пористого кремнезема, специально приготовленных из глобул диаметром  $100\text{--}200 \text{ мкм}$  так, чтобы получить широкий интервал пористости (табл. 3.16). Начальный объем пор  $v_p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  был определен так называемым «этанольным титрованием», которое описано в следующем разделе. Объем пор  $v_p(\text{Hg 1})$ , полученный при первом вдавливании ртути, был близок к  $v_p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ . Однако величина  $v_p(\text{Hg 2})$ , полученная при втором вдавливании, оказалась заметно меньшей, причем разность  $v_p(\text{Hg 1}) - v_p(\text{Hg 2})$  была

Таблица 3.16. Величины объема пор в образцах пористого кремнезема, определенные этанольным титрованием [ $v_p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ ] и ртутной порометрией [ $v_p(\text{Hg 1})$  и  $v_p(\text{Hg 2})$ ] [105]

Образец	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$		
	$v_p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$	$v_p(\text{Hg 1})^a$	$v_p(\text{Hg 2})^b$
1	0,68	0,55	0,31
2	1,50	1,43	0,49
3	2,42	2,40	0,91

<sup>a</sup>  $v_p(\text{Hg 1})$  получен при первом вдавливании ртути.

<sup>b</sup>  $v_p(\text{Hg 2})$  получен при втором вдавливании ртути после снижения давления и удаления ртути, вдавливенной в первом цикле.

больше для второго и третьего образцов, которые имели больший начальный объем пор. Кривые распределения пор по размерам показывают, что в первую очередь уменьшается доля объема, приходящаяся на наиболее крупные поры, особенно для образца № 3, у которого начальный объем пор был самым высоким. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что размер частиц не изменился, однако структура нарушилась. Таким образом, при вдавливании ртути происходит переупаковка сферических частиц образцов в более плотную структуру\*.

В методе жидкостного титрования, предложенном Иннесом [106], вода или органическая жидкость из микробюретки медленно, но при энергичном перемешивании прибавляется к порошкообразному образцу адсорбента до тех пор, пока не образуются комки. Когда поры заполняются, жидкость образует

\* При проведении измерений методом ртутной порометрии во многих случаях наблюдается не остаточная, а упругая деформация пористой структуры; этот вид деформации авторы, однако, почти не рассматривают. Опыты с образцами, заключенными в плещинную оболочку, и контрольные опыты с обычными образцами силикагеля и ряда катализаторов [33] показали, что при высоких давлениях наибольшая упругая деформация характерна для широкопористых образцов, заключенных в оболочку. Однако если эти образцы не имели оболочки, то ртуть входила в их поры уже при небольших давлениях, что исключало возможность деформации структуры при дальнейшем повышении давления, поскольку сжимаемость самого материала пренебрежимо мала. Только в тех случаях, когда основной объем пор образцов заполняется при давлении  $>30 \text{ МПа}$  (т. е. когда преобладают поры радиусом  $<25 \text{ нм}$ ), требовалось вносить поправку в кривые вдавливания ртути из-за обратимого сокращения объема пор и соответствующего уменьшения их размера.— *Прим. перев.*

пленку на внешней поверхности частиц, в результате под действием поверхностного натяжения частицы слипаются. Определение конечной точки титрования несколько субъективно и зависит также от поверхностного натяжения жидкости, особенно если твердое тело высокопористое. Согласно Мак-Даниелю и Хоттови [107], более надежные результаты, во всяком случае для кремнезема, дает следующая методика. Образец пропитывают жидкостью, избыток которой удаляют центрифугированием. Количество удерживаемой образцом жидкости определяют, взвесивая образец до и после этой операции.

### Гистерезис

Уже в своей первой работе Дрейк и Риттер [80] нашли, что кривые зависимости объема ртути от давления в процессах вдавливания ртути и освобождения от нее пор не совпадают.

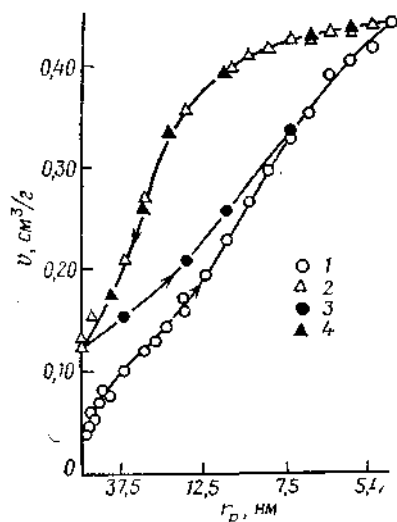


Рис. 3.32. Ртутная порометрия алюмосиликата [108].

1 — вдавливание ртути в поры, 2 — освобождение пор, 3 — повторное вдавливание, 4 — повторное освобождение пор.

менением объяснить нельзя. Вне сомнения, гистерезис возможен и в отсутствие структурных изменений.

Вероятно, наиболее известное объяснение воспроизводимости гистерезиса в ртутной порометрии основано на модели бутылкообразных пор, о которой мы уже говорили выше в связи с капиллярной конденсацией (см. разд. 3.5). Давление, необходи-

мые для вдавливания ртути в пору, имеющую узкое цилиндрическое горло радиуса  $r_n$ , определяется соотношением

$$P_n = -2\gamma \cos \theta / r_n \quad (3.79)$$

В то же время ртуть не может покинуть полости поры (радиус  $r_w$ ) до тех пор, пока давление не упадет до  $P_w$

$$P_w = - (2\gamma \cos \theta / r_w) \quad (3.80)$$

Согласно определению,  $r_n < r_w$ , следовательно, давление  $P_n$ , необходимое для вдавливания ртути, больше, чем давление  $P_w$ , необходимое для освобождения поры, что и дает гистерезис.

Реверberi [109, 110] предложил следующий метод расчета размеров полостей и узких горл из кривых вдавливания — освобождения. Восходящая кривая (вдавливание) при этом измеряется как обычно, а нисходящая кривая (освобождение) — постадийно. Каждая стадия начинается с одного и того же максимального давления  $P_{\max}$ , затем проходит через минимальное давление предыдущей стадии, которое различно для каждой стадии, и, наконец, возвращается к  $P_{\max}$  через ряд небольших этапов. Две такие стадии показаны на рис. 3.33. Давление сначала достигает максимальной величины  $P_{\max}$  в точке  $O$  и далее уменьшается вдоль кривой  $OYA$  до величины  $P_2$  в точке  $A$ ; при этом давлении освобождаются те поры, у которых радиус полости меньше  $r_2$ . Затем давление поднимается до  $P_3$ , и кривая  $AA_1$  соответствует стадии заполнения таких пор\*, у которых радиус горла лежит в интервале от  $r_1$  до  $r_3$ . К концу первого цикла давление вновь поднимается до  $P_{\max}$ . Второй цикл начинается со снижения давления. Сначала оно снижается до  $P_1$  вдоль кривой  $OYB$  и затем вновь поднимается через  $P_2$

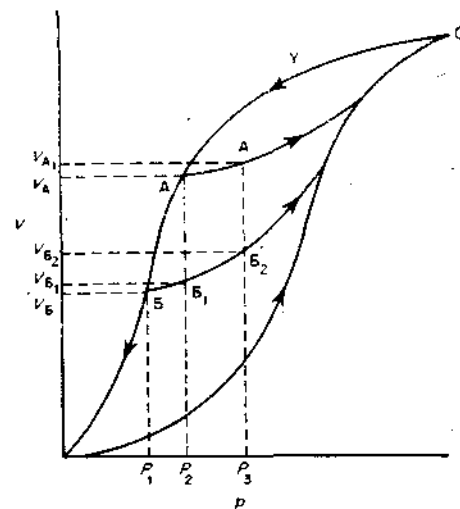


Рис. 3.33. Расчет по данным ртутной порометрии с использованием размеров пор модели бутылкообразной поры [109, 110].

\* Ранее освобожденных, т. е. с радиусом полости меньше  $r_2$ . — Прим. перев.



и  $P_3$  до  $P_{\max}$ . Разность между двумя объемами повторно вдавленной ртути от давления  $P_2$  до давления  $P_3$ , т. е.  $(V_{B2} - V_{B1}) - (V_{A1} - V_A)$ , дает объем бутылкообразных пор с радиусом горла от  $r_2$  до  $r_3^*$ .

Модель упакованных глобул, которую мы уже рассматривали выше в связи с капиллярной конденсацией, можно использовать и при анализе вдавливания ртути. В одной из ранних попыток математической трактовки этого процесса Кройер [92] указал, что когда жидкость типа ртути, краевой угол которой больше  $90^\circ$ , вдавливается в слой сферических частиц, вокруг точек контакта глобул остается незаполненное тороидальное пространство, тогда как при капиллярной конденсации наблюдается обратная картина — это пространство заполняется жидкостью в первую очередь. Когда давление снова постепенно снижается, участки незаполненного пространства увеличиваются в размерах до тех пор, пока не сомкнутся друг с другом. Промежуток между глобулами полностью освободится от ртути при давлении, определяемом радиусом сферы, вписанной в этот промежуток. В то же время давление, необходимое для заполнения данного промежутка, определяется размером горла, т. е. входа в этот промежуток. В результате давление вдавливания отличается от давления, при котором поры освобождаются от ртути, что и определяет гистерезис. Уточненное теоретическое рассмотрение поведения ртути в глобулярной системе проведено в работах [111, 112].

Как отмечалось, однако, выше (см. разд. 3.5), модель бутылкообразных пор и другие подобные модели являются слишком упрощенными, и в большинстве твердых тел поры связаны в единую сетку. Более близка к реальным пористым системам трехмерная модель полостей, связанных узкими каналами, или горлами. Если размеры полостей и горл распределены вокруг некоторых средних значений, свойства такой сетки строго зависят от вида их связи [21, 45, 48, 49]. В такой сетке вдавливаемая ртуть, прежде чем попасть в поры какой-то определенной группы, проходит через более узкие каналы, поэтому необходимое давление ртути превышает то давление, при котором заполнялись бы поры этой группы, если бы они не были взаимосвязанными. Удаление ртути в общем случае связано с различными группами пор, так что непрерывные «ртутные нити», как правило, разрываются и образующиеся ртутные шарики могут оставаться во многих полостях.

Теоретическая сеточная модель, т. е. модель взаимосвязанных пор, предложенная Андроутеопулосом и Маном [113, 114],

\* Только тех из них, у которых радиус полости лежит в интервале от  $r_1$  до  $r_2$ . — *Прим. перев.*

состоит из отрезков цилиндрических пор равной длины, образующих квадратную сетку, так что каждый отрезок связан с шестью соседними отрезками. Всем отрезкам сетки приписаны размеры пор, соответствующие нормальной функции распределения или любой другой выбранной функции. С помощью уравнения Уошберна можно показать, что в такой сетке должно происходить удерживание ртути, ведущее к гистерезису (рис. 3.34). Теоретические кривые вдавливания и рассчитанные

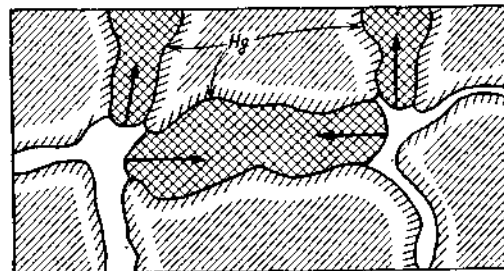


Рис. 3.34. Захват ртути в сетке взаимосвязанных пор [113].

по этой модели близки по форме к обычным экспериментальным кривым, полученным для реального твердого образца кобальт-молибденового катализатора.

Необходимо указать и другую причину гистерезиса. Как уже говорилось выше (стр. 188), краевой угол ртути может различаться в зависимости от того, натекает ртуть на твердую поверхность или оттекает с нее; кроме того, он зависит от химической природы и физического состояния поверхности. Ртуть может даже реагировать с поверхностным слоем твердого тела, образуя амальгаму. Изменение краевого угла всего на несколько градусов значительно влияет на расчетную величину радиусов пор (см. табл. 3.15).

#### Определение объема пор вытеснением ртути или другого жидкого или газообразного вещества

Простое выражение  $1/\rho(\text{Hg}) - 1/\rho(\text{F})$ , где  $\rho(\text{Hg})$  и  $\rho(\text{F})$  — соответствующие плотности твердого тела, полученные при его погружении при атмосферном давлении в ртуть и в другое подходящее жидкое или газообразное вещество F, дает общий объем пор твердого тела [120]. Согласно уравнению Уошберна (3.77), ртуть при атмосферном давлении не может входить в поры радиусом меньше  $\sim 7,5$  мкм, поэтому  $1/\rho(\text{Hg})$  дает объем самого твердого тела плюс объем всей пористой системы.



Если же вместо ртути используется другое вещество, которое способно входить во все поры диаметром более  $\sigma$  (где  $\sigma$  — диаметр молекулы этого вещества), то  $1/\rho(F)$  — это объем самого твердого тела плюс объем всех пор диаметром меньше чем  $\sigma$ , если выбрана жидкость, которая смачивает твердое тело ( $\theta = 0$ ), или, если выбран газ, адсорбция которого пренебрежимо мала. Если пренебречь адсорбцией нельзя,  $\rho(F)$  окажется сильно завышенной. Наилучшие результаты получаются в том случае, если используется гелий [115]: его молекула мала ( $\sigma = 0,3$  нм) и адсорбция на единицу поверхности при комнатной температуре меньше, чем у всех других газов. Тем не менее если удельная поверхность твердого тела велика (сотни квадратных метров на грамм), то  $\rho(\text{He})$  окажется завышенной на несколько процентов [116]. Если высокая точность определения не нужна, предпочтительнее применять жидкости, например тетрагидрид углерода или гептан, а не гелий, поскольку с жидкостями работать удобнее.

#### Определение удельной поверхности по данным ртутной порометрии

Соотнося работу, требуемую для вдавливания объема  $dv_p$  ртути в поры твердого тела, и работу, требуемую для образования элемента  $dA$  поверхности раздела ртуть—твердое тело, и используя уравнение Юнга—Дюпре (3.70), можно получить следующее выражение:

$$\gamma \cos \theta dA = -p dv_p \quad (3.81)$$

Как и аналогичное уравнение для капиллярной конденсации [уравнение (3.74)], уравнение (3.81) справедливо при условии, что поры имеют постоянное поперечное сечение. Интегрирование этого уравнения во всем интервале давлений дает выражение для удельной поверхности  $A(\text{Hg})$  стенок пор, в которые вдавливаются ртуть:

$$A(\text{Hg}) = -\frac{1}{\gamma \cos \theta} \int_0^{p_{\max}} p dv_p \quad (3.82)$$

Этим методом авторы работы [117] определили удельную поверхность двадцати различных порошков с  $A_{\text{Бэт}}$  от 0,1 до 110 м<sup>2</sup>/г, в которых поры в основном, а возможно и полностью, представляют промежутки между частицами. Для всех образцов  $\theta$  был принят равным 130°. Выборочные результаты, представленные в табл. 3.17, показывают, насколько согласуются между собой удельные поверхности, определенные методами ртутной порометрии и адсорбции азота. Учитывая допущения

и ошибки обоих методов, соответствие приведенных данных следует признать удовлетворительным. Необходимо заметить, однако, что удельные поверхности, вычисленные по кривой освобождения пор, не согласуются с  $A_{\text{Бэт}}$ .

Таблица 3.17. Удельные поверхности ряда твердых тел, определенные методами ртутной порометрии и адсорбции азота [117]

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	
	ртутная порометрия	адсорбция азота
Порошок вольфрама	0,11	0,10
Порошок железа	0,20	0,30
Цинковая пыль	0,34	0,32
Порошок меди	0,34	0,49
Иодид серебра	0,48	0,53
Порошок алюминия	1,35	1,14
Флюорит	2,48	2,12
Оксид железа	14,3	13,3
Анализ	15,1	10,3
Графитированная сажа	15,7	12,3
Нитрид бора	19,6	20,0
Гидроксипатит	55,2	55,0
Сажа сферон-6	107,8	110,0

$A(\text{Hg})$  не включает ни поверхности тонких мезопор, в которые ртуть не вдавливается, ни поверхности микропор (см. гл. 4). Важность этих ограничений демонстрируют результаты работы Синга и сотр. [118]. Пропуская газообразный аммиак через растворы моногидрата нитрата алюминия в различных спиртах, авторы работы [118] получили ряд образцов алюмогеля, пористая структура которых, как показала ртутная порометрия и адсорбция азота, значительно различалась в зависимости от природы спирта и концентрации раствора. Некоторые из полученных кривых вдавливания — освобождения показаны на рис. 3.35. На кривых  $A$ ,  $B$  и  $C$  не заметно никакой тенденции к выходу на горизонтальный участок даже при наибольших давлениях, что указывает на неполное заполнение пор и наличие значительного объема пор с  $r_p < 3,5$  нм. В то же время кривые  $D$  и  $E$  показывают, что объем вдавленной ртути стремится к максимуму; это заставляет предполагать, что пор с  $r_p > 3,5$  нм сравнительно мало. Как следует из табл. 3.18, для образца  $D$  наблюдается хорошее соответствие между  $A(\text{Hg})$  и  $A(\text{N}_2)$ , но для образцов  $B$ ,  $C$ ,  $A$  оно ухудшается в указанной последовательности. Верхний предел  $r_p$  приблизительно соот-

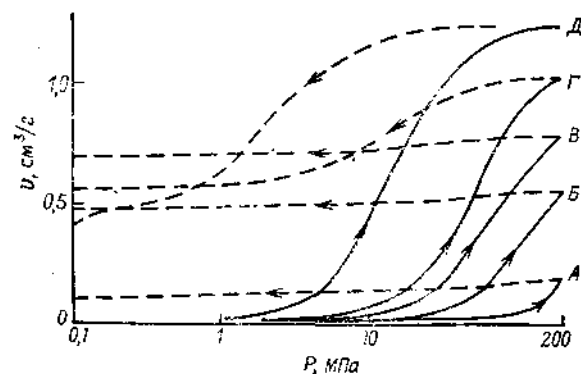


Рис. 3.35. Кривые, полученные при изучении методом ртутной порометрии пористой структуры ряда алюмогелей [118].

Изученные алюмогели получены осаждением из растворов моногидрата нитрата алюминия в пропанол-2 (А, В), 2-метилпропанол-2 (Б, Г) и бутанол-2 (Д) следующей процентной (масса/объем) концентрации: А — 2,5; Б, В — 4,9; Г, Д — 9,5. Сплошные кривые — кривые вдавливания; штриховые кривые — кривые освобождения пор.

ветствует давлению, при котором кривая вдавливания начинает круто подниматься. Для образцов В, Б и А этот верхний предел сдвигается в область тонких пор, а для образца А падает до  $\sim 4,0$  нм.

Таблица 3.18. Величины удельной поверхности алюмогелей, определенные методами адсорбции азота и ртутной порометрии [118]

Образец (см. рис. 3.35)	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		Образец (см. рис. 3.35)	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	
	А (N <sub>2</sub> )	А (Hg)		А (N <sub>2</sub> )	А (Hg)
А	393	68	Г	153	157
Б	306	135	Д	—	70
В	261	157			

### Заключение

Ртутная порометрия обычно считается наилучшим методом рутинных определений размера макропор и крупных мезопор. Конструкция прибора, предназначенного для этих определений, относительно проста (хотя прибор отнюдь не дешев), а определение требует меньше времени, и результаты его в меньшей степени зависят от опытности оператора. Вероятно, именно из-за простоты метода и возникает искушение пренебречь его допущениями, часто молчаливыми, а также потенциальными источниками ошибок.

Так, хотя обычно принимают\*, что  $\theta = 140^\circ$ , в действительности величина  $\theta$  зависит от природы поверхности, а также от того, вдавливаются ли ртуть в поры или, наоборот, освобождает их; возможная ошибка может достигать при этом 20 % (см. табл. 3.14). Далее, поверхностное натяжение ртути зависит от наличия загрязнений и, вероятно, от природы поверхности, а в некоторых случаях вообще возможно амальгамирование. Ошибку в определении размера пор при использовании общепринятого значения  $\gamma = 480$  мН/м оценить очень трудно; в зависимости от природы твердого тела и тщательности проведения эксперимента она может быть пренебрежимо малой или чрезвычайно большой.

Гистерезис, который всегда имеет место, также усложняет определения; его интерпретация более трудна, чем при капиллярной конденсации, так как он может зависеть не только от пористой структуры, но также и от величины приложенного давления.

В пористой системе, состоящей из изолированных бутылкообразных пор, кривая вдавливания характеризует распределение входов в поры по размерам, а кривая освобождения от ртути — распределение полостей по размерам. В большинстве твердых тел поры связаны друг с другом, и интерпретация данных ртутной порометрии усложняется из-за блокирования пор.

Несмотря на перечисленные ограничения, ртутная порометрия представляет собой метод, совершенно необходимый для изучения пористой структуры, однако, комбинируя его с другими методами, можно получить более достоверную картину строения пористых систем.

### Литература

1. Van Bemmelen J. M., Rec. Trans. Chim., 7, 37 (1888); "Die Adsorption", 1910.
2. Zsigmondy A., Z. Anorg. Chem., 71, 356 (1911).
3. Thomson W. T., Phil. Mag., 42, 448 (1871).
4. Anderson J. S., Z. Phys. Chem., 88, 191 (1914).
5. Гурвич Л. Ж. русского физ.-хим. об-ва, 47, 805 (1915).
6. Broad D. W., Foster A. G., J. Chem. Soc., 1946, 447.
7. Emmett P. H., Cines M., J. Phys. Chem., 56, 735 (1947).
8. Gregg S. J., Langford J. F., J. Chem. Soc. Faraday Trans., I, 73, 747 (1977); Langford J. F., Ph. D. Thesis, Exeter University, 1967.
9. Carman P. C., Raal F. A., Proc. Roy. Soc., 209A, 59 (1951).
10. Zwietering P., Proc. Int. Symp. Reactivity Solids, III (1956).
11. Kiselev A. V., in "The Structure and Properties of Porous Materials" (eds. D. H. Everett and F. S. Stone), p. 195, Butterworths, London, 1958.

\* В последние годы некоторые авторы [119] предпочитают использовать  $\theta = 130^\circ$ .

12. De Boer J. H., in "The Structure and Properties of Porous Materials" (eds. Everett D. H. and Stone F. S.), p. 68, Butterworths, London, 1958.
13. Young T., "Miscellaneous Works" (ed. Peacock), Vol. 1, p. 418, Murray, London, 1855.
14. Laplace P. S., "Mécanique Céleste", Suppl. Book, 10, 1806.
15. Déjay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D. H., Surface Tension and Adsorption, p. 218, Longmans, London, 1966.
16. Brunauer S., in "Surface Area Determination" (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), p. 63, Butterworths, London, 1970.
17. Young T., Phil. Trans. Roy. Soc., 95, 65 (1805).
18. Dupré, "Théorie Mécanique de la Chaleur", p. 339, 1869.
19. Derjaguin B. V., in "Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity", II, p. 154, London, 1957.
20. White L. R., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 73, 390, 1977.
21. Everett D. H., Haynes J. M., "Colloid Science", Vol. 1, p. 123, Specialist Periodical Reports, Chemical Society, London, 1973.
22. Broekhoff J. C. P., de Boer J. H., J. Catalysis, 10, 368 (1968).
23. Cohan L. H., J. Amer. Chem. Soc., 60, 433 (1938).
24. Coelingh M. B., Thesis, Utrecht University, 1938.
25. Broekhoff J. C. P., van Beek W. P., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 75, 42 (1979).
26. Kraemer E. O., in H. S. Taylor's "A Treatise of Physical Chemistry", p. 1661, Macmillan, New York, 1931; McBain J. W., J. Amer. Chem. Soc., 57, 699 (1935); Rao K. S., J. Phys. Chem., 45, 506, 517 (1941); Katz S. M., J. Phys. Chem., 53, 1166 (1945).
27. Everett D. H., in "The Solid-Gas Interface" (ed. E. A. Flood), Vol. 2, p. 1055, Dekker, New York, 1967.
28. Barrer R. M., MacLeod D. M., Trans. Faraday Soc., 50, 980 (1954); Barrer R. M., McKenzie N., Reay J. S. S., J. Colloid Sci., 11, 479 (1956).
29. "Contact Angle, Wettability and Adhesion", Adv. Chem. Series, No. 43, Amer. Chem. Soc., 1964.
30. Foster A. G., Trans. Faraday Soc., 28, 645 (1932).
31. Brunauer S., Mikhail R. Sh., Bodor E. E., J. Colloid Interface Sci., 24, 451 (1967); Brunauer S., in "Surface Area Determination" (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), p. 63, Butterworths, London, 1970.
32. Bhamhani M. R., Cutting P. A., Sing K. S. W., Turk D. H., J. Colloid Interface Sci., 38, 109 (1972).
33. Карнауков А. П. Кинетика и катализ, 8, 172 (1967); Ионе К. Г., Карнауков А. П., Кеон Е. Е. Кинетика и катализ, 12, 457 (1971).
34. Pierce C., J. Phys. Chem., 57, 149 (1953).
35. Orr C., Dalla Valle J. M., Fine Particle Measurement, p. 271, Macmillan, New York, 1959.
36. Giles C. H., Havard D. C., McMillan W., Smith T., Wilson R., in "Characterisation of Porous Solids" (ed. S. J. Gregg, K. S. W. Sing and H. F. Stoeckli), p. 229, Soc. Chem. Ind., London, 1979.
37. Wheeler A., in "Catalysis", Vol. II, p. 118, Reinhold, New York, 1955.
38. Shull C. G., J. Amer. Chem. Soc., 70, 1410 (1948).
39. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. H., J. Amer. Chem. Soc., 73, 373 (1951).
40. Кренстон Р., Инкли Ф. В сб.: Катализ. Труды I Международного конгресса.— М.: ИЛ, 1960, с. 167.
41. Dollimore D., Heal G. R., J. Appl. Chem., 14, 109 (1964); J. Colloid Interface Sci., 33, 508 (1970).
42. Roberts B. F., J. Colloid Interface Sci., 23, 266 (1967).
43. Киселев А. В. Усп. химии, 14, 367 (1945); Proceedings Second International Congress on Surface Activity, II, p. 189, Butterworths, London, 1957.

44. De Vleeschauwer W., in "Surface Area Determination" (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), p. 82, Butterworths, London, 1970.
45. Haynes J. M., in "Colloid Science" (ed. D. H. Everett), Vol. 2, p. 101, Chemical Society, London, 1975.
46. Dollimore D., Heal G. R., J. Colloid Interface Sci., 42, 233 (1973).
47. Havard D. C., Wilson R., J. Colloid Interface Sci., 57, 276 (1976).
48. Everett D. H., in "Characterisation of Porous Solids" (eds. S. J. Gregg, K. S. W. Sing and H. F. Stoeckli), p. 229, Soc. Chem. Ind., London, 1979.
49. Doe P. H., Haynes J. M., in "Characterisation of Porous Solids" (eds. S. J. Gregg, K. S. W. Sing and H. F. Stoeckli), p. 253, Soc. Chem. Ind., London, 1979.
50. Guggenheim E. A., Trans. Faraday Soc., 36, 407 (1940).
51. Melrose J. C., Amer. Inst. Chem. Eng. J., 12, 986 (1966).
52. Gibbs J. W., Scientific Papers, Vol. 1, p. 219, Longmans, London, 1906.
53. Ahn W. S., Jhou M. S., Pak H., Chang S., J. Colloid Interface Sci., 38, 605 (1972).
54. Harris M. R., Chem. and Ind., 1965, 269.
55. Avery R. G., Ramsay J. D. F., J. Colloid Interface Sci., 42, 597 (1973).
56. Tayyab M. M., Ph. D. Thesis, Brunel University, 1971.
57. Дубинин М. М. Ж. физ. химии, 34, 959 (1960).
58. Everett D. H., Whitton W. I., Proc. Roy. Soc., A230, 91 (1955).
59. Gregg S. J., Wheatley K. H., in "Proceedings Second International Congress on Surface Activity", II, p. 102, Butterworths, London, 1957; Wheatley K. H., Ph. D. Thesis, London University, 1953.
60. Gregg S. J., Pope M. I., J. Chem. Soc., 1961, 1252; Pope M. I., Ph. D. Thesis, Exeter University, 1957.
61. Asher R. C., Gregg S. J., J. Chem. Soc., 1960, 5057; Asher R. C., Ph. D. Thesis, London University, 1955.
62. Stock R., Ph. D. Thesis, London University, 1955.
63. Willing E. G. J., Ph. D. Thesis, London University, 1952.
64. Hill K. J., Ph. D. Thesis, London University, 1950.
65. Packer R. K., Ph. D. Thesis, London University, 1952.
66. Gregg S. J., Tayyab M. M., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 74, 348 (1978).
67. Hickman J., Ph. D. Thesis, Exeter University, 1958.
68. Gregg S. J., Hickman J., in "Proceedings of the Third Conference on Industrial Carbon and Graphite", Soc. Chem. Ind., p. 146, Academic Press, London and New York, 1970.
69. Schofield R. K., Disc. Faraday Soc. No. 3, 105 (1948).
70. Kadlec O., Dubinin M. M., J. Colloid Interface Sci., 31, 479 (1969).
71. Flood E. A., in "The Solid-Gas Interface" (ed. E. A. Flood), Vol. 1, p. 54, Dekker, New York, 1967.
72. Burgess C. G. V., Everett D. H., J. Colloid Interface Sci., 33, 611 (1970).
73. Baker F. S., Carruthers J. D., Day R. E., Sing K. S. W., Stryker L. J., Disc. Faraday Soc. No. 52, 173 (1971).
74. Prenzlow C. F., Halsey G. D., J. Phys. Chem., 61, 1158 (1957).
75. Cutting P. A., in "Vacuum Microbalance Techniques", 7, 51, Plenum Press, New York, 1970.
76. Nicolson G. A., Teichner S. J., J. Chim. Phys., 65, 871 (1968).
77. Broekhoff J. C. P., in "Preparation of Catalysis II" (eds. Delmon B., Grange P., Jacobs P. and Poncelet G.), p. 663, Elsevier, Amsterdam, 1979.
78. Boucher E. A., J. Mater. Sci., 11, 1734 (1976); Dullien F. A. L., Batra V. K., Ind. Eng. Chem., 62, 25 (1970); Liabastre A. A., Orr C., J. Colloid Interface Sci., 64, 1 (1978).
79. Washburn E. W., Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A., 7, 115 (1921).
80. Ritter H. L., Drake L. C., Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., 17, 782 (1945); Drake L. C., Ind. Eng. Chem., 41, 780 (1949).
81. Kemball C., Trans. Faraday Soc., 42, 526 (1946).

82. "Handbook of Chemistry and Physics", 58th edn. F-30, CRC Press, Florida, 1978; Ziesing, Austral. J. Phys., 6, 86 (1953).
83. Беринг Б. П., Нойлева К. А. Докл. АН СССР.
84. Norton F. H., Kingery W. D., AEC — Progr. Rep. No 4632 (1955).
85. Olson L. L., Johnson J. A., J. Phys. Chem., 67, 2529 (1963).
86. Roberts H. K., J. Chem. Soc., 1964, 1907.
87. Мелик-Гайказян В. И., Ворончихина В. В., Захарова Е. А. Электрохимия, 4, 1420 (1968).
88. Schwanke A., Falke W. L., Miller V. R., US-Bur. Min., Inv. Rep. No. 7340 (1970).
89. Young T. F., quoted by Adam N. K., "Physics and Chemistry of Surfaces", p. 185, Oxford University Press, London, 1941.
90. Bate T., Phil. Mag., 28, 252 (1938).
91. Плаченов Т. Г., Александров В. А., Белоцерковский Г. М. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 59.
92. Kruger S., Trans. Faraday Soc., 54, 1758 (1958).
93. Macdougall G., Ockren C., Proc. Roy. Soc., 180, 151 (1942).
94. Ellison A. H., Klemm R. B., Schwartz A. M., Grubb L. S., Petrash D. A., J. Chem. Eng. Data, 12, 607 (1967).
95. Scholten J. J. F., in "Porous Carbon Solids" (ed. R. L. Bond), p. 225, Academic Press, London and New York, 1967; deWit L. A., Scholten J. J. F., J. Catalysis, 36, 36 (1975).
96. Joyner L. G., Barrett E. P., Skold R., J. Amer. Chem. Soc., 73, 3155 (1951).
97. Dubinin M. M., in "Chemistry and Physics of Carbon", (ed. P. L. Walker), Vol. 2, p. 83, Dekker, New York, 1966.
98. Dullien F. A. L., Dhawan G. K., J. Colloid Interface Sci., 47, 337 (1974).
99. Dullien F. A. L., Dhawan G. K., J. Colloid Interface Sci., 52, 129 (1975).
100. Winslow D. H., Diamond S., J. Mater., 5, 564 (1970).
101. Juhola A. J., Wiig O., J. Amer. Chem. Soc., 71, 2078 (1949).
102. Sibut Pinote R., Courmault P., Du Chaffant F., J. Chim. Phys., 65, 1188 (1968).
103. Dickinson J. M., Shore J. W., Carbon, 6, 937 (1968).
104. Brown S. M., Lard E. W., Powder Techn., 8, 187 (1974).
105. Unger K., Fischer H., in "Proceedings of RILEM/IUPAC International Symposium on Pore Structure and Properties of Materials", Vol. 5, D-127, Academia, Prague, 1974.
106. Innes W. E., Anal. Chem., 23, 759 (1951); 28, 332 (1956); Mottlan A. Y., Fisher N. E., Anal. Chem., 34, 714 (1962).
107. McDaniel M. P., Hottovy T. D., J. Colloid Interface Sci., 78, 31 (1980).
108. Камакин Н. М. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 47.
109. Reverberi A., Feraiolo G., Peloso A., Ann. Chim. (Italy), 56, 1552 (1966).
110. Svata M., Powder Technol., 5, 345 (1971/72).
111. Frevel L. K., Kressley L. J., Anal. Chem., 35, 1492 (1963).
112. Mayer R. P., Stowe R. A., J. Phys. Chem., 70, 3867 (1966); Haynes J. M., in "Colloid Science", Vol. 2, p. 101, Specialist Periodical Reports, Chemical Society, London, 1975.
113. Androulopoulos G. P., Mann R., Chem. Eng. Sci., 34, 1203 (1979).
114. Mann R., Androulopoulos G. P., Golshan H., Chem. Eng. Sci., 36, 337 (1981).
115. Spencer D. H. T., in "Porous Carbon Solids" (ed. R. L. Bond), p. 87, Academic Press, London, 1967; Spencer D. H. T., Wilson J., Fuel, 55, 291 (1976).
116. Maggs F. A. P., Nature, 186, 956 (1960).
117. Rootare H. M., Prenzlow C. F., J. Phys. Chem., 71, 2733 (1967).

118. Cormack B., Freeman I. J., Sing K. S. W., J. Chem. Techn. Biotechnol., 31, 367 (1980).
119. Liabastre A. A., Orr C., J. Colloid Interface Sci., 64, 1 (1978).
120. Unger K. K., Doeller St., Krebs K. F., in "Characterization of Porous Solids", p. 291, Soc. Chem. Ind., London, 1979.

### Дополнительная литература

1. Брукхофф И. К., Линсен Б. Г. В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. — М.: Мир, 1973, с. 23.
2. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. — М.: Изд-во АН СССР, 1953, т. 1, 1958, т. 2.
3. Основные проблемы теории физической адсорбции. — М.: Наука, 1970.
4. Адсорбция и пористость. — М.: Наука, 1976.
5. Карнаухова А. П. В кн.: Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов. — Ташкент: ФАН, 1979, с. 95.
6. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах. — М.: Химия, 1982.
7. Карнаухова А. П. Кинетика и катализ, 12, 1025, 1235 (1971).
8. Радукевич Л. В. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1008 (1952).
9. Карнаухова А. П., Киселев А. В. Ж. физ. химии, 31, 2635 (1957), Аристов Б. Г., Карнаухова А. П., Киселев А. В. Ж. физ. химии, 36, 2153 (1962).
10. Карнаухова А. П. Кинетика и катализ, 23, 1439 (1982).
11. Дзисько В. А. Основы методов приготовления катализаторов. — Новосибирск: Наука, 1983.
12. Фенелонов В. Б., Газрилов В. Ю. Кинетика и катализ, 22, 1273 (1981), 24, 211, 422 (1983).
13. Карнаухова А. П., Киселев А. В. Ж. физ. химии, 34, 2146 (1960).

# ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ГАЗОВ МИКРОПОРИСТЫМИ ТВЕРДЫМИ ТЕЛАМИ. ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ I ТИПА

## 4.1. Введение

Если твердое тело содержит микропоры, т. е. поры, ширина которых не превышает нескольких диаметров молекулы, силовые поля соседних стенок пор перекрываются и энергия взаимодействия твердого тела с молекулой газа соответственно возрастает. Это вызывает отклонение изотермы, особенно в области малых относительных давлений, в область больших величин адсорбции. Имеются веские основания считать, что подобного рода взаимодействие может быть достаточно сильным, чтобы полное заполнение пор происходило при очень низком относительном давлении.

В простейшем случае адсорбция в микропористом твердом теле описывается изотермой I типа, поэтому рассмотрение адсорбции в микропорах удобно начать с обсуждения изотерм этого типа.

## 4.2. Изотермы адсорбции I типа

Для изотерм этого типа характерно наличие почти горизонтального плато, которое может подходить к оси  $p/p_0 = 1$  почти под прямым углом или иметь вблизи нее резкий подъем (рис. 4.1). Многие изотермы I типа совсем не имеют петли

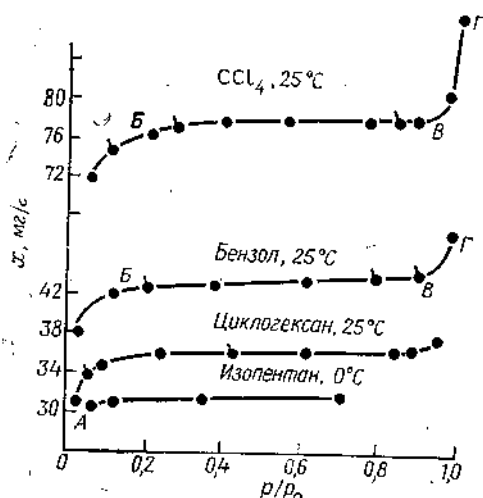


Рис. 4.1. Изотермы адсорбции паров некоторых органических веществ на фосфомолибдате аммония, обезгаженном при 180°C [1].

гистерезиса (рис. 4.1). Однако у ряда изотерм этого типа наблюдается отчетливая петля, которая при этом может простиаться в область очень низких давлений или заканчиваться значительно раньше (рис. 4.2). I тип изотермы довольно обычен. Он описывает адсорбцию не только на углеродных адсорбентах,

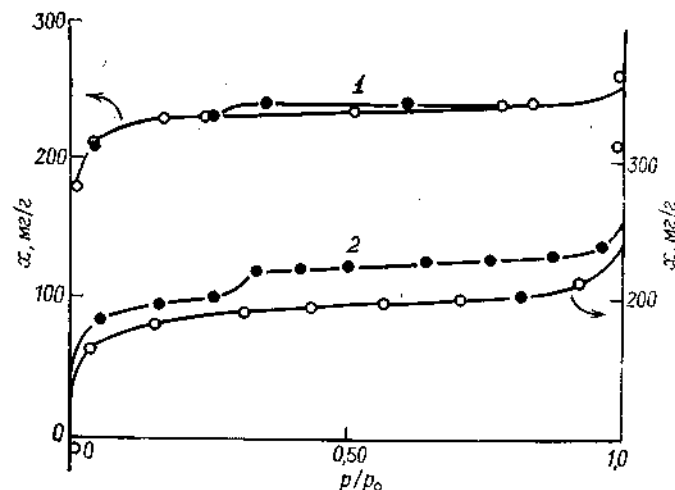


Рис. 4.2. Изотермы адсорбции бензола при 25°C на угле из антрацита, активированном до выхода 56% (1), и на активированном угле из скорлупы кокосового ореха (2) [2].

как когда-то считалось. Изотермы этого типа наблюдаются для многих твердых тел, соответствующим образом приготовленных, например для ксерогелей кремнезема, диоксида титана, оксидов алюминия и олова и даже некоторых солей гетерополиоксидов, таких, как молибдаты аммония. Особенно четкие изотермы адсорбции этого типа получены для цеолитов.

## Классическая интерпретация

При интерпретации изотерм I типа необходимо учитывать, что в данном случае поглощение адсорбтива не возрастает непрерывно, как при адсорбции, описываемой изотермой II типа, а приближается к некоторой предельной величине (отрезки  $BB$  на рис. 4.1). Согласно первоначальной классической интерпретации [3], этот предел обусловлен следующим: размеры пор настолько малы, что на их стенках не может образоваться более одного слоя молекул; таким образом, плато на изотерме при этой интерпретации соответствует завершению образования

монослоя. Особенности формы изотермы были объяснены исходя из модели Ленгмюра [3], хотя эта модель и была разработана первоначально для открытой поверхности, т. е. для непористых твердых тел. В результате изотермы I типа описываются уже упоминавшимся выше уравнением Ленгмюра

$$n/n_m = Bp/(1 + Bp) \quad (4.1)$$

или, если используется относительное давление,

$$n/n_m = C(p/p_0)/(1 + C(p/p_0)) \quad (4.2)$$

которое можно вывести из уравнения БЭТ для ограниченной адсорбции [уравнение (2.18)], полагая, что максимальное число слоев  $N = 1$ .

Чтобы проверить соответствие уравнения Ленгмюра экспериментальным данным, следует преобразовать уравнения (4.1) и (4.2) в уравнения (4.3) и (4.4) соответственно:

$$p/n = 1/Bn_m + p/n_m \quad (4.3)$$

$$(p/p_0)/n = 1/Cn_m + (p/p_0)/n_m \quad (4.4)$$

Зависимость  $p/n$  от  $p$  или  $(p/p_0)/n$  от  $p/p_0$  должна иметь вид прямой с тангенсом угла наклона  $1/n_m$ .

Поскольку  $n/n_m = \theta$ , то уравнения (4.1) и (4.2) можно привести к виду [4]

$$\frac{\theta}{1-\theta} \frac{1}{p} = B \quad (4.5)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} \frac{1}{p/p_0} = C \quad (4.6)$$

так что левые части этих выражений должны быть независимы от  $\theta$  и  $p$  (или  $p/p_0$ ). Чтобы провести эту вторую проверку, необходимо знать величину  $n_m$ . Если плато на изотерме горизонтально или почти горизонтально, можно принять, что  $n_m$  равна величине адсорбции при давлении насыщения.

На практике уравнение Ленгмюра не всегда строго соответствует экспериментальным данным. В одних случаях зависимость  $p/n$  от  $p$  или  $(p/p_0)/n$  от  $p/p_0$  действительно имеет вид прямой (рис. 4.3, а), в других — кривая этой зависимости заметно изогнута (рис. 4.3, б). Аналогичным образом левые части уравнений (4.5) или (4.6) иногда почти не зависят от  $\theta$ , но иногда эта зависимость достаточно сильна. Так, для Н-шазбазита (цеолита) кривая зависимости  $\theta/p(1-\theta)$  от  $\theta$  почти горизонтальна для каждой из температур, при которых изучалась адсорбция

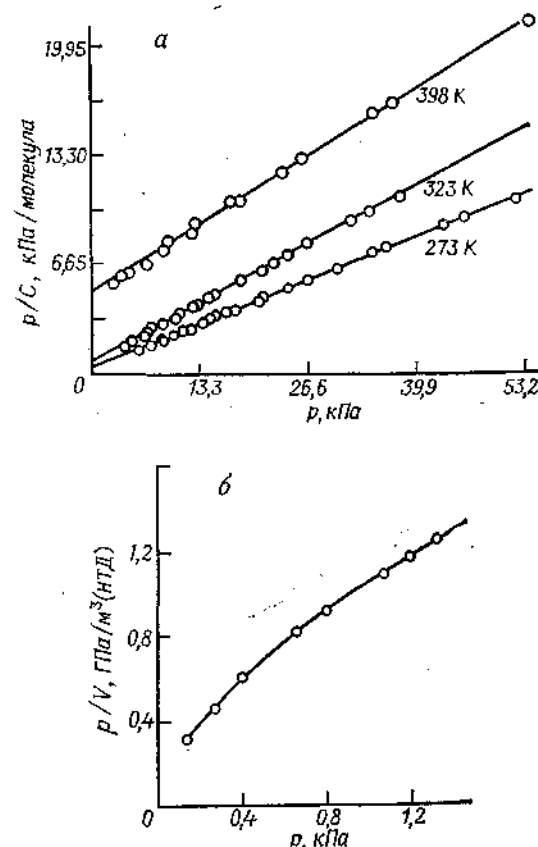


Рис. 4.3. Графики Ленгмюра для пропана на цеолите 5А (а) [5] и для оксида углерода на цеолите CaY-54 (б) [6].

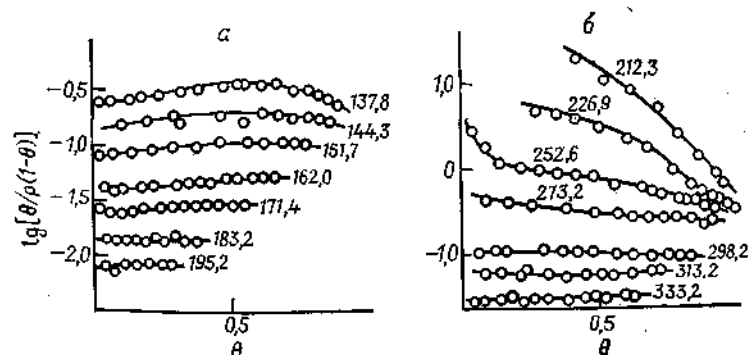


Рис. 4.4. Зависимость  $\theta/p(1-\theta)$  от  $\theta$  для адсорбции на Н-шазбазите аргона (а) и диоксида углерода (б) при различных температурах [4].

\* Чтобы вычислить  $\theta$  по уравнению  $\theta = n/n_m$ . — Прим. перев.

аргона, в то же время для диоксида углерода левые части уравнений (4.5) и (4.6) при низких температурах далеко не постоянны (рис. 4.4, а и 4.4, б).

Уравнение Ленгмюра основано на допущении, что теплота адсорбции не зависит от степени покрытия поверхности  $\theta$ . В связи с этим интересно отметить, что теплота адсорбции диоксида углерода на Н-шабазите изменялась с увеличением степени покрытия, тогда как теплота адсорбции аргона оставалась практически постоянной.

Выполнимость уравнения Ленгмюра не является доказательством правильности постулированного механизма адсорбции, так как обе константы  $B$  (или  $C$ ) и  $n_m$ , определяемые из уравнений (4.3) и (4.4), являются эмпирическими. Величины  $v_i$  и  $E_i$  [см. уравнение (2.7)] нельзя оценить а priori. В данной главе нас интересует, однако, в первую очередь величина  $n_m$ , определенная по графику [уравнение (4.3) или (4.4)] Ленгмюра или из плато на изотерме.

В соответствии с классической моделью Ленгмюра  $n_m$  равна емкости монослоя; из нее можно вычислить удельную поверхность  $A$  твердого тела по известному соотношению  $A = n_m a_m L$  [уравнение (2.1)]. Ряд аргументов, однако, заставляет предположить, что такая интерпретация неприемлема и что величина  $A$ , полученная таким образом, не является действительной удельной поверхностью.

Прежде всего, рассчитанные таким образом величины удельной поверхности часто неправдоподобно велики. Например, расчетная удельная поверхность угля саран\* [7] составляет примерно  $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ , т. е. несколько превышает поверхность ( $2630 \text{ м}^2/\text{г}$ ), которую имел бы 1 г углерода, образующий графитовый слой толщиной в один атом, доступный для газа с обеих сторон. В свете существующих представлений о механической прочности материала столь тонкая структура нереальна.

Другое соображение примерно такого же характера было высказано Пирсом, Уайли и Смитом [9], которые нашли, что при активировании водяным паром одного из образцов древесного угля при  $900^\circ\text{C}$  его поглотительная способность при насыщении возрастала в три раза, хотя изотерма адсорбции сохраняла при этом прежний вид, т. е. по-прежнему относилась к I типу. Авторы работы [9] указали, что если до активации ширина пор составляла только два молекулярных диаметра, то после активации она должна была увеличиться в результате удаления углерода в виде оксидов, так как полученная после активации изотерма (также I типа) не может соответствовать

\* Уголь, получаемый из сополимера винилиден- и винилхлорида.—Прим. перев.

только таким порам, ширина которых больше двух молекулярных диаметров. (Альтернативное объяснение, согласно которому активация приводит к образованию новых пор такой же ширины, как и прежние, представляется маловероятным.)

Иного рода аргументы связаны с тем фактом, что правило Гурвича (см. разд. 3.1) часто выполняется для систем, изотермы адсорбции которых относятся к I типу [1, 11, 12]. Действительно, для них количество адсорбтивов, адсорбированных данным адсорбентом, если оно выражено объемом жидкости, одинаково в пределах нескольких процентов. В табл. 4.1 и 4.2 приведены типичные примеры, иллюстрирующие степень соответствия данных, полученных при изучении адсорбции на фосфомолибдате аммония [1, 10] и силикагеле [11]. Следует, однако, признать, что в некоторых случаях наблюдаются значительные отклонения от правила Гурвича, хотя изотермы относятся к тому же I типу. Так, в табл. 4.3 различия в величинах адсорбции при насыщении далеко выходят за пределы экспериментальных ошибок. Вместе с тем эти различия можно объяснить молекулярно-ситовым эффектом, поскольку для больших молекул найдены очень малые величины адсорбции.

Выполнимость правила Гурвича для систем, характеризующихся I типом изотермы адсорбции, достаточно определенно показывает, что плотность адсорбата, конденсирующегося в порах, близка к плотности нормального жидкого адсорбтива. Это в свою очередь свидетельствует о том, что ширина пор превышает два молекулярных диаметра, так как размер и форма различных молекул должны определять их упаковку в таких узких капиллярах. Ширина пор должна составлять по крайней мере несколько молекулярных диаметров, чтобы сгладить влияние этих характеристик и обеспечить возможность упаковки молекул с близкой к нормальной жидкости плотностью.

То обстоятельство, что величина адсорбции при насыщении действительно почти равняется объему пор адсорбента, подтверждается часто наблюдаемым соответствием между величиной  $n_s V_L$  и объемом пор, вычисляемым из кажущихся плотностей  $\rho(\text{Hg})$  и  $\rho(\text{F})$  адсорбента, измеряемых при его погружении в ртуть и какую-либо другую жидкость или газ соответственно. Поскольку ртуть при атмосферном давлении не может входить в поры диаметром меньше  $\sim 14 \text{ мкм}$  (см. разд. 3.9),  $1/\rho(\text{Hg})$  равно объему собственно твердого материала плюс объем почти всех его пор. Другая подвижная среда, которой может быть либо газообразный гелий (при условии, что он не адсорбируется), либо жидкость типа бензола, заполняет все поры, за исключением тех, входы в которые меньше, чем молекулярный диаметр вещества среды. В такой ситуации  $1/\rho(\text{F})$  равно объему собственно твердого материала плюс объем субмолекулярных

Таблица 4.1. Выполнимость правила Гурвича на примере адсорбции на фосфомолибдате аммония [1, 10]

Адсорбат	T, °C	$v_s$ , см <sup>3</sup> /г <sup>а</sup>	Адсорбат	T, °C	$v_s$ , см <sup>3</sup> /г <sup>а</sup>
Метан	-183	0,0508	n-Гексан	25	0,0542
Этан	-100	0,0546	n-Гептан	25	0,0526
Пропан	-64	0,0515	n-Октан	25	0,0530
n-Бутан	-23	0,0490	n-Нонан	26,3	0,0522
n-Пентан	0	0,0508	Вода	25	0,0555

<sup>а</sup> Величина адсорбции, выраженная в виде объема жидкости при относительном давлении 0,9 (горизонтальный участок изотермы, до начала подъема).

Таблица 4.2. Выполнимость правила Гурвича на примере адсорбции на силикагеле В [11]

Адсорбат	$v_s$ , см <sup>3</sup> /г <sup>а</sup>	Адсорбат	$v_s$ , см <sup>3</sup> /г <sup>а</sup>
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0,360	CH <sub>3</sub> OH	0,384
CCl <sub>4</sub>	0,344	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	0,351
Диоксан	0,354	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	0,362
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,385	N (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0,358
HCN	0,363	H <sub>2</sub> O	0,351

<sup>а</sup> Величина адсорбции при насыщении, выраженная в виде объема жидкости при 25°C.

Таблица 4.3. Выполнимость правила Гурвича на примере адсорбции на силикагеле J [13]

Адсорбат	T, K	$v_s$ , см <sup>3</sup> /г <sup>а</sup>	Адсорбат	T, K	$v_s$ , см <sup>3</sup> /г <sup>а</sup>
Диоксид углерода	195	0,205	Пропан	195	0,146
Азот	77	0,187	Аргон	77	0,142
Моноксид углерода	77	0,186	Бензол	298	0,128
Оксид азота	195	0,184	Бутан	273	0,125
Метан	90	0,160	Тетрахлорид углерода	298	0,074
Этан	195	0,157	Неопентан	273	0,064
Циклопропан	195	0,154			

<sup>а</sup> Величина адсорбции в условиях, близких к условиям насыщения, выраженная в виде объема жидкости.

пор, если таковые имеются. Таким образом, выражение  $1/\rho(\text{Hg}) - 1/\rho(\text{F})$  фактически определяет объем пор образца и, следовательно, «объем Гурвича».

Как подчеркивалось в гл. 3 (разд. 3.1), адсорбция при насыщении должна иметь определенную величину, т. е. изотерма должна подходить к оси  $p/p_0 = 1$  под некоторым углом, желательно, возможно ближе лежащим к 90°. В этом случае указанная проверка возможна. Приведенные в табл. 4.4 некоторые типичные примеры показывают, что результаты двух измерений объема пор согласуются достаточно хорошо. Тот факт, что величины, полученные из плотностей, несколько больше, чем «объемы Гурвича», легко объяснить: молекулы гелия достаточно малы, чтобы входить в поры, недоступные для азота или этилхлорида.

Таблица 4.4. Объемы пор, рассчитанные по правилу Гурвича и из плотностей по ртути и газу или жидкости (изотермы I типа)

Образец	По правилу Гурвича		Из плотностей по ртути и газу или жидкости		
	объем пор, см <sup>3</sup> /г (= $x/p_L$ )	адсорбат	объем пор, см <sup>3</sup> /г [ $1/\rho(\text{Hg}) - 1/\rho(\text{F})$ ]	газ или жидкость	литература
Древесный уголь SCO	0,464	Азот	0,473	Гелий	7
Древесный уголь SC33	0,445	Этилхлорид	0,612	"	7
Древесный уголь SC70	0,603	Азот	0,873	"	7
Диоксид олова, прокаленный при 200°C	0,582	Этилхлорид	0,085	Тетрахлорид углерода	14
Диоксид олова, прокаленный при 300°C	0,866	Азот	0,098	То же	14
	0,856	Этилхлорид			
	0,088	Тетрахлорид углерода			
	0,094	То же	0,098	То же	14

Анализ, подобный сделанному выше, позволил Пирсу, Уайли и Смитсу [9] и независимо Дубинину [15] постулировать в 1949 г. особый механизм адсорбции в микропорах, согласному которому в процессе адсорбции происходит не покрытие поверхности пор, а их объемное заполнение. Таким образом, плато на изотермах I типа соответствует заполнению пор адсорбатом в процессе, аналогичном (но не идентичном) капиллярной конденсации, а не послойному образованию адсорбционной пленки на стенках пор.

Экспериментальные наблюдения, сделанные в последующие годы, позволили подтвердить и развить далее эту концепцию. Особый интерес представляют результаты, полученные Рамзаем



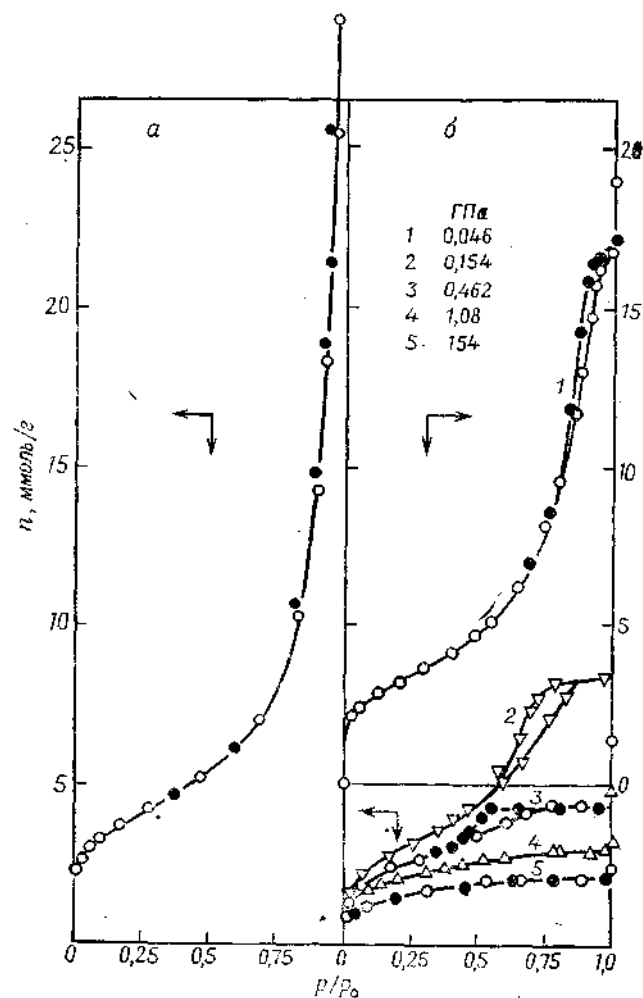


Рис. 4.5. Изотермы адсорбции азота при 77 К на порошкообразном оксиде циркония (а) и на образцах того же оксида циркония, спрессованного при различных давлениях (б).

и Эвери [16] при изучении влияния прессования тонкодисперсных порошков (оксидов циркония и кремния) на форму изотерм адсорбции азота. Как и в более ранних исследованиях (см. гл. 3), на исходном порошке они получили изотерму II типа; под влиянием прессования она переходила вначале в изотерму IV типа с четкой петлей гистерезиса, которая сдвигалась в область меньших давлений по мере увеличения давле-

ния прессования (см. на рис. 4.5 кривые 1—3, полученные для  $ZrO_2$ ; аналогичные результаты получены для  $SiO_2$ ). Однако при наиболее высоком давлении прессования, 1,08 и 1,54 ГПа, петля гистерезиса исчезала и изотерма принимала форму изотермы I типа (кривые 4 и 5). Изотермы 4 и 5 дают ясное представление о конечных стадиях постепенного уменьшения размеров пор, в ходе которого мезопоры превращаются в микропоры.

Особую природу адсорбции в системах, характеризуемых изотермами I типа, можно наблюдать, сравнивая изотермы адсорбции II и I типов, полученные для одного и того же адсорбтива на непористых и пористых образцах одной и той же химической природы, например на саже и активном угле. В табл. 4.5, взятой из работы Дубинина [17], адсорбция бен-

Таблица 4.5. Адсорбция бензола при 20°C на саже и на активных углях при низких давлениях относительно адсорбции при  $p/p_0 = 0,175$  [17]

$p/p_0$	На саже	На активных углях	
		АС-1	АС-2
$1 \cdot 10^{-5}$	0,02	0,12	0,44
$1 \cdot 10^{-4}$	0,06	0,16	0,57
$1 \cdot 10^{-3}$	0,14	0,46	0,73
$1 \cdot 10^{-2}$	0,33	0,71	0,87
$1 \cdot 10^{-1}$	0,81	0,92	0,96
0,175	1,00	1,00	1,00

зола на этих двух углеродных адсорбентах (относительно адсорбции при  $p/p_0 = 0,175$ , произвольно взятой за единицу) сравнивалась при нескольких небольших относительных давлениях. Изотерма адсорбции на активном угле явно расположена выше, и это свидетельствует о том, что теплота адсорбции на нем больше, чем на открытой поверхности сажи\*. Это подтверждают показанные на рис. 4.6 кривые зависимости чистой теплоты адсорбции от адсорбированного количества для подобной пары углеродных адсорбентов. Киселев [18] также отме-

\* Эти данные, основанные на совмещении обеих изотерм в произвольной точке, показывают, что изотерма адсорбции на микропористом образце значительно круче, чем на пористом. Непосредственное сравнение адсорбции бензола на углеродных адсорбентах обоих типов проведено в работе [1] (см. список дополнительной литературы). Количественная оценка, основанная на теории объемного заполнения микропор, показала, что адсорбция в микропорах в зависимости от их размера и относительного давления в 2—15 раз больше, чем адсорбция на непористом адсорбенте той же природы и с той же геометрической поверхностью.—Прим. перев.

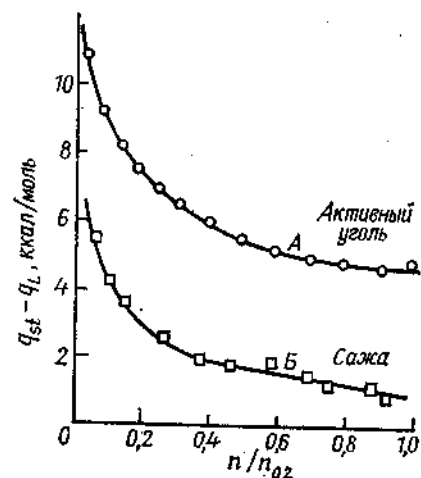
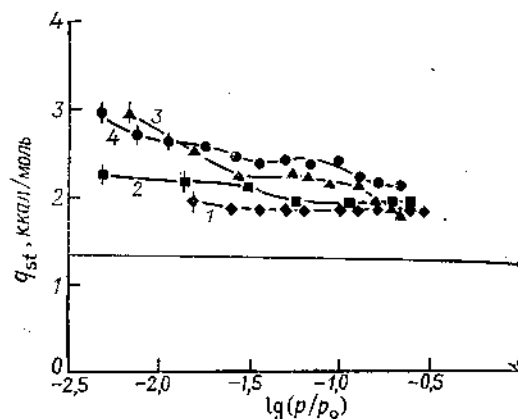


Рис. 4.6. Зависимость чистых дифференциальных теплот адсорбции ( $q_{st} - q_L$ ) от относительной адсорбции  $n/n_{0,2}$  (где  $n_{0,2}$  — адсорбция при  $p/p_0 = 0,2$ ) [17].

Рис. 4.7. Изостерические теплоты адсорбции  $q_{st}$  азота при 77 К на непористом и пористом кремнеземе [19]. 1 — непористый франсил; 2 — мезопористый гель А; 3 — мезо- и микропористый гель В; 4 — микропористый гель D; сплошная горизонтальная линия — молярная теплота испарения.



чает, что изотерма адсорбции бензола на тонкопористом силикагеле располагается выше изотермы адсорбции на непористом кремнеземе. Недавно Синг и сотр. [19] показали, что изостерическая теплота адсорбции азота, вычисленная из изотерм адсорбции (I типа) на микропористом силикагеле, больше соответствующей теплоты, полученной из изотерм адсорбции (II типа) на непористом кремнеземе (рис. 4.7). Увеличение теплоты адсорбции в очень тонких порах можно объяснить перекрыванием силового поля противоположащих стенок пор. Возможность такого рода усиления адсорбционного потенциала установлена уже полвека назад [20], а недавно были предприняты

попытки решить трудную задачу теоретического расчета энергии взаимодействия молекул адсорбата со стенками микропор [21]. В следующем разделе мы вкратце рассмотрим эти попытки.

### 4.3. Силовое поле в очень тонких порах

Расчет энергии взаимодействия в очень тонких порах проводится по одному из известных уравнений, описывающих парное взаимодействие между атомами, уже рассмотренных в гл. 1. Андерсон и Хорлок [22], например, в соответствующих расчетах, проведенных для аргона, адсорбированного в щелевидных порах активного оксида магния, использовали формулу Кирквуда—Мюллера. По их расчетам, максимальное повышение потенциала происходит в порах шириной 0,44 нм, для которых

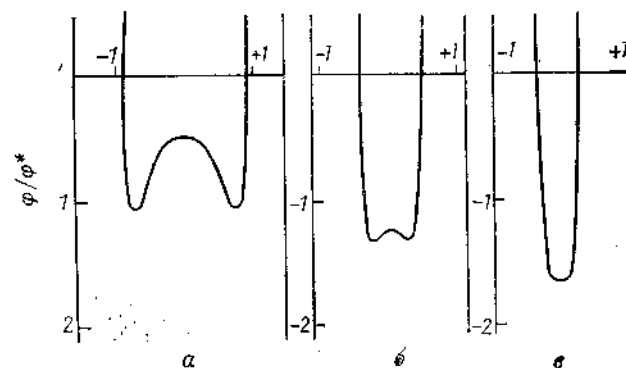


Рис. 4.8. Возрастающее потенциала взаимодействия в щелевидной поре между параллельными пластинками. Зависимость  $\phi/\phi^*$  от  $z/r_0$  для различных величин  $d/r_0$  или  $R/r_0$  (см. текст) [8].

он равен 13,4 кДж/моль; для соответствующих положений над катионом, анионом и центром ячейки решетки на поверхности (100) оксида магния потенциал равен 4,67, 4,18 и 4,47 кДж/моль.

Гурфейн, Добычин и Коплиенко [23] провели более детальные расчеты для модели цилиндра с толщиной стенок всего в одну молекулу. Несколькими годами позднее Эверетт и Пауль [8] включили в число моделей также щелевидную пору с толщиной стенок в одну молекулу, цилиндр, образованный в пластине бесконечной протяженности, и щель, образованную параллельными пластинами.

Из обеих работ следует, что критическим параметром является не собственно размер пор (ширина щели или радиус цилиндра), а отношение размера пор к размеру молекул адсорбата. Это, в частности, следует из рис. 4.8, на котором показаны

потенциалы, отвечающие различным величинам  $d/r_0$  для модели щелевидной поры с толстыми стенками ( $d$  — полуширина щели,  $r_0$  — радиус молекулы). Кривые показывают зависимость потенциала взаимодействия  $\phi$  молекулы адсорбата от ее расстояния  $z$  от плоскости, расположенной в середине щели; эти кривые показывают зависимость  $\phi/\phi^*$  от  $z/r_0$  (выраженных в относительных единицах), где  $\phi^*$  — потенциал взаимодействия молекулы с открытой плоской поверхностью, соответствующий минимуму на рис. 1.2. Для больших значений  $d/r_0$  наблюдаются два минимума потенциала (кривая  $a$ ); с уменьшением  $d$  они

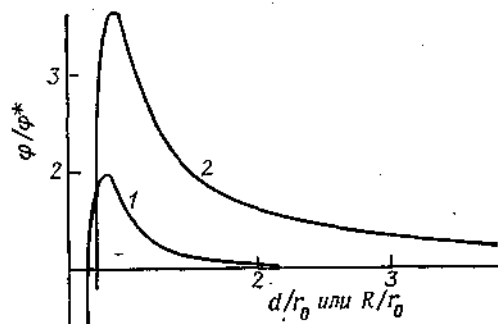


Рис. 4.9. Возрастание потенциала взаимодействия в щелевидной поре между параллельными пластинками (1) и в цилиндрической поре в блоке твердого тела (2). Зависимость  $\phi/\phi^*$  от  $d/r_0$  (см. текст) [8].

сливаются в один минимум увеличенной глубины (кривые  $b$  и  $в$ ).

Таким образом, отношение  $\phi/\phi^*$  является мерой повышения энергии адсорбции в микропоре по сравнению с энергией на открытой поверхности. Кривая 1 на рис. 4.9 выражает зависимость этого отношения от  $d/r_0$ . При  $d = 1,5r_0$  усиление адсорбционного потенциала все еще остается заметным, однако, когда  $d = 2r_0$ , т. е. когда ширина щели равна только двум молекулярным диаметрам, оно почти не наблюдается. Даже при  $d/r_0 = 1$ , что соответствует одиночной молекуле, плотно сидящей в щели, потенциал увеличивается всего в 1,6 раза. Влияние же на изотерму адсорбции может быть, однако, значительно больше, чем следует из этих данных, из-за кооперативного эффекта: с увеличением времени жизни молекулы в поре из-за повышения  $\phi$  увеличивается вероятность того, что на соседних местах щели адсорбируются другие молекулы.

Как и можно было ожидать, в цилиндрической поре потенциал увеличивается значительно больше, чем в щели (см. кривую 2 на рис. 4.9). При  $R/r_0 = 2$  потенциал увеличивается более чем на 50 %, при  $R/r_0 = 3$  ( $R$  — радиус цилиндра) увеличение

потенциала также все еще заметно. Расчеты показывают, что если радиус цилиндра больше, чем  $R = 1,086r_0$ , один минимум на кривой (аналогичный минимуму в сечении, показанном на рис. 4.8, в) превращается в кольцеобразный минимум, сечение которого любой плоскостью, проходящей через ось поры, дает два минимума, подобных изображенным на рис. 4.8, а.

Эти расчеты, таким образом, подводят теоретическую базу под ранние представления о том, что адсорбция в порах молекулярных размеров существенно отличается от адсорбции в более крупных порах и, следовательно, подтверждает обоснованность выделения микропор в особую группу. Кроме того, расчеты показывают, что максимальный размер пор, относимых все еще к категории микропор, зависит от диаметра  $\sigma$  молекулы адсорбата. Для щелевидных пор этот предел соответствует порам шириной около  $1,5\sigma$ , а для пор, которые аппроксимируются моделью цилиндрических капилляров, — порам диаметром около  $2,5\sigma$ . Реальная величина предела зависит, конечно, от действительной формы пор; кроме того, она может значительно возрастать из-за кооперативного эффекта.

#### 4.4. Оценка микропористости

Если изотерма относится к I типу и имеет крутой изгиб и горизонтальное плато (рис. 4.10), то величина адсорбции  $n_s$  в точке, близкой к насыщению, скажем в точке  $p/p_0 = 0,95$ , является мерой объема микропор. После пересчета в объем

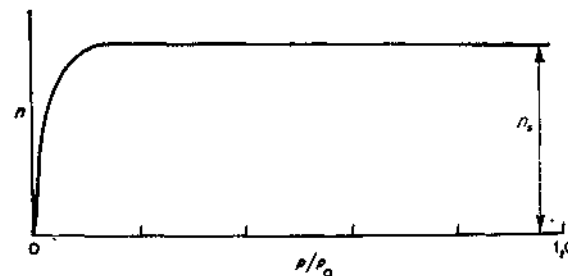


Рис. 4.10. Изотерма адсорбции типа I.

жидкости (с использованием плотности жидкого адсорбтива) ее можно расценивать как действительный объем микропор.

Однако микропористые образцы часто имеют довольно большую внешнюю поверхность или значительную мезопористость или и то и другое [24]. Влияние микропористости на изотерму адсорбции показывают рис. 4.11, а и 4.12, а. На первом из них приведены изотермы адсорбции на порошкообразном образце,

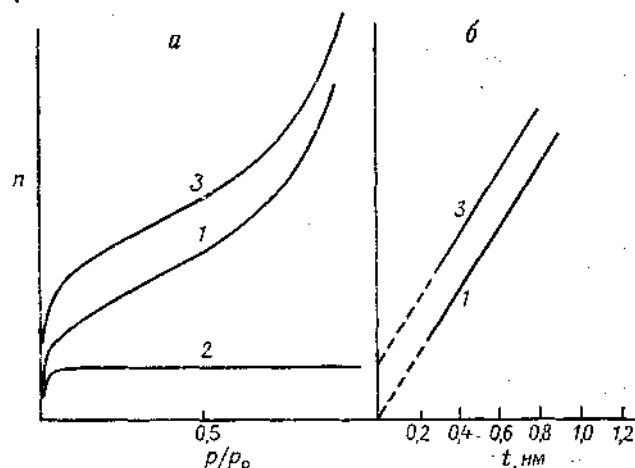


Рис. 4.11.

*a* — изотермы адсорбции на порошке, состоящем из непористых частиц (1), целиком микропористом образце (2) и порошке, имеющем такую же внешнюю поверхность, как и у 1, но состоящем из микропористых частиц. Общий объем микропор дается плато на изотерме 2. Адсорбция выражена в произвольных единицах.  
*б* — *t*-графики, соответствующие изотермам 1 и 3. *a*-, *t*-графики аналогичны *t*-граммам, только имеют другую шкалу абсцисс.

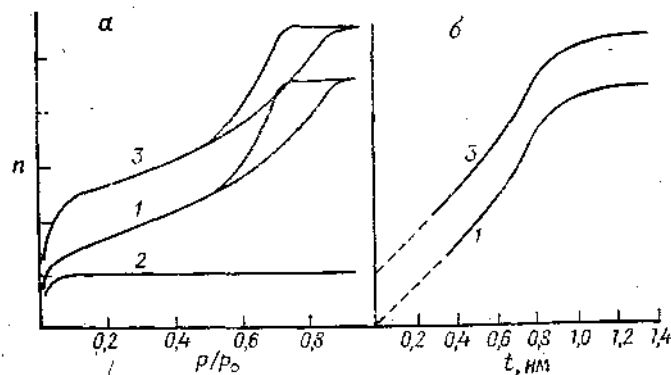


Рис. 4.12.

*a* — изотермы адсорбции на образце, состоящем из мезопористых гранул (1), целиком микропористом образце (2) и образце (3), гранулы которого имеют такую же мезопористую систему, как и у 1, но содержат также микропоры. Общий объем которых дает плато на изотерме 2. Адсорбция выражена в произвольных единицах.  
*б* — *t*-графики, соответствующие изотермам 1 и 3. *a*-, *t*-графики аналогичны *t*-граммам, только имеют другую шкалу абсцисс.

состоящем из непористых частиц (кривая 1), и микропористом образце (кривая 2). Если, однако, частицы порошка имеют микропоры, причем общий их объем соответствует плато на кривой 2, изотерма имеет форму кривой 3, которая получена суммированием кривых 1 и 2. Как и изотерма 1, суммарная изотерма 3 относится к II типу, но из-за вклада изотермы I типа она в начальной области поднимается более круто; относительное увеличение адсорбции в этой области влияет на величину константы  $C_{БЭТ}$  — она значительно больше обычной. Кроме того, линейный участок графика БЭТ становится более коротким.

На рис. 4.12, *a* показаны изотермы адсорбции на образце, содержащем кроме микропор также мезопоры. Суммарная изотерма 3, как и изотерма 1 для мезопористой части образца, относится к IV типу; как и в предыдущем случае, она имеет более крутой подъем на начальном участке и соответственно также характеризуется большей константой  $C_{БЭТ}$  \*.

Таким образом, хотя изотерма адсорбции на порошке, состоящем из непористых частиц, всегда относится к II типу, обратное заключение справедливо не всегда: если для образца получена изотерма II типа, это не означает, что он не имеет микропор. И хотя изотерма IV типа свидетельствует о наличии мезопористости, это не означает, что в адсорбенте, на котором она изучена, отсутствуют микропоры [19, 24, 25].

Большая величина константы  $C_{БЭТ}$  является полезным предварительным указанием на возможное наличие микропор, однако одно это не дает возможности оценить объем микропор путем разделения сложной изотермы 3 на ее составляющие 1 и 2.

Далее мы рассмотрим ряд методов, предложенных для оценки микропористости из изотерм адсорбции II и IV типов.

### Преадасорбция

Возможно, что наиболее прямой метод оценки микропористости состоит в заполнении микропор каким-либо подходящим адсорбентом, не удерживаемым мезо- и макропорами и внешней поверхностью. Основываясь на результатах одной из своих ранних работ [1], Грег и Лэнгфорд [26] предложили использовать в качестве такого преадасорбата *n*-нонан. При изучении адсорбции *n*-алканов от  $C_1$  до  $C_9$  на микропористом фосфо-

\* Анализ влияния микропор на форму изотермы, применимость уравнения БЭТ и величину константы  $C_{БЭТ}$  для микро-мезопористого образца дан также в работах [2, 11] (см. список дополнительной литературы). — *Прим. перев.*

молибдате аммония было установлено [1], что *n*-алканы с более длинной углеродной цепью при откачивании при комнатной температуре удаляются чрезвычайно медленно. А *n*-нонан удаётся полностью удалить только после более чем 10-часовой откачки при температуре 450°C. Поэтому вполне резонно считать, что после часовой или около того откачки при комнатной температуре в микропорах весь нонан сохранится, тогда как с внешней поверхности из мезопор он при этом полностью удалится ( $p_0$  *n*-нонана при 298 К равно 0,625 кПа).

Чтобы проверить осуществимость этой идеи, образец сажи, состоящей из сферических частиц, контролируемым окислением при 770 К был превращен в микропористый адсорбент. Поскольку составляющие его частицы достаточно однородны по размеру, внешнюю поверхность образца можно было оценить при исследовании под электронным микроскопом. Изотермы адсорбции азота были измерены вначале после заполнения микропор нонаном и затем в ходе их постепенного (вплоть до полного) освобождения откачкой при все более высоких температурах (табл. 4.6). Измерению изотерм предшествовали следующие операции: предварительно откачанный образец выдерживали при 77 К в парах *n*-нонана (из резервуара с жидким при комнатной температуре нонаном), а затем давали ему нагреться до комнатной температуры (за счет тепла окружающей среды) и в заключение удаляли откачкой весь адсорбат с внешней поверхности. Изотерма адсорбции азота, полученная для подготовленного таким образом адсорбента, показана на рис. 4.13 (кривая А). Кривые Б, В, Г и Д относятся к последовательным

Таблица 4.6. Адсорбция азота при 77 К на микропористой саже после предварительной адсорбции *n*-нонана [26] (см. рис. 4.13) <sup>а</sup>

	Изотерма				
	А	Б	В	Г	Д
<i>T</i> , К	293	408	453	497	723
$n_m$ , ммоль/г	1,16	1,27	1,74	2,48	3,67
$A(N_2)$ , м <sup>2</sup> /г	114	124	170	243	360
$S_{БЭТ}$	59	176	410	1200	1940

<sup>а</sup> Принятые обозначения: *T* — температура откачки образца с предварительно адсорбированным нонаном;  $n_m$  — емкость монослоя, рассчитанная из графика БЭТ;  $A(N_2)$  — удельная поверхность, вычисленная по  $n_m$  при  $a_m(N_2) = 0,162$  нм<sup>2</sup>.

Удельная поверхность, оцененная по данным электронной микроскопии, равна 110 м<sup>2</sup>/г.

стадиям удаления *n*-нонана из микропор откачкой при все более высоких температурах (см. табл. 4.6). Изотерма Д получена для полностью откачанного образца.

Кривая А — типичная изотерма II типа, для нее  $S_{БЭТ} \approx 60$ , точка Б четко определима. Рассчитанная по этой изотерме удельная поверхность А равна 114 м<sup>2</sup>/г, что хорошо согласуется с величиной геометрической удельной поверхности (110 м<sup>2</sup>/г), оцененной по электронно-микроскопическим фотографиям. Изо-

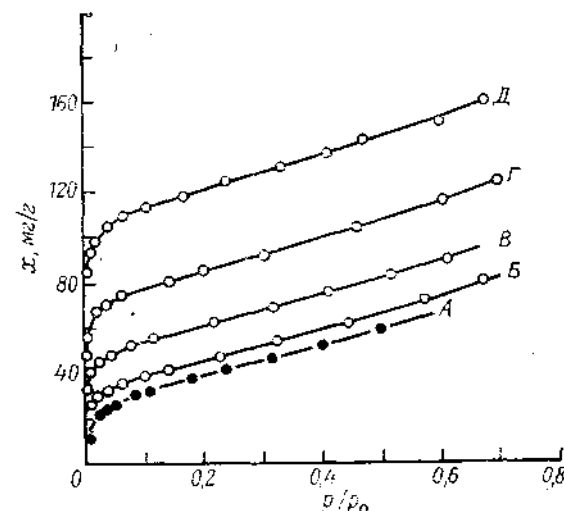


Рис. 4.13. Метод предадсорбции. Изотермы адсорбции азота при 77 К на образце сажи могул-1, содержащей различные количества *x* предварительно адсорбированного нонана [26].

*x*, мг/г: А — 63, Б — 48, В — 29, Г — 16, Д — 0 (см. табл. 4.6). (Чтобы не перегружать рисунок, некоторые точки при низких давлениях опущены.)

терма Д, полученная для полностью откачанного образца, параллельна изотерме А в полимолекулярной области, и представляется вполне очевидным, что возрастание адсорбции на этой изотерме происходит только в результате заполнения микропор. Таким образом, постоянная разность в величинах адсорбции в области параллельных кривых, пересчитанная на объем жидкости (с использованием ее плотности), представляет собой объем микропор. Другие изотермы, Б, В и Г, также параллельные изотерме А в полимолекулярной области, соответствуют последовательным стадиям освобождения микропор.

По всем полученным изотермам были построены графики БЭТ, которые оказались линейными в ограниченном интервале относительных давлений; например, для изотермы Д линейный

участок соответствует интервалу  $0,01 < p/p_0 < 0,10$ . Из этих графиков были вычислены константы  $C$  и кажущиеся удельные поверхности  $A_{\text{каж}}$ . Увеличение константы  $C$  при последовательном удалении нонана (табл. 4.6) есть следствие увеличения вклада изотермы I типа, т. е. адсорбции в микропорах. Оно не связано с какими-либо изменениями теплоты адсорбции на внешней поверхности, которая остается постоянной.

Данные табл. 4.6 убедительно демонстрируют, как присутствие микропор (наличие которых может маскироваться формой изотермы, четко принадлежащей к II типу) может приводить к ошибочным величинам удельной поверхности, вычисляемой по изотермам такого типа с использованием стандартного метода БЭТ. Согласно вышеприведенному анализу, внешняя удельная поверхность образца составляет  $114 \text{ м}^2/\text{г}$ ; объем микропор (из разницы в изотермах адсорбции  $A$  и  $D$  на параллельном участке) равен  $105 \text{ мм}^3/\text{г}$ , но, так как средняя ширина пор точно не известна, рассчитать поверхность стенок пор не представляется возможным. Поэтому  $A_{\text{БЭТ}}$  ( $= 360 \text{ м}^2/\text{г}$ ), вычисленная из изотермы  $D$ , — это только кажущаяся, а не действительная удельная поверхность.

Интересно было бы установить, насколько метод преадабсорбции нонана пригоден в тех случаях, когда используются другие, чем азот, адсорбтивы. Такого рода исследования были проведены Тайабом [27]; однако полученные им довольно неожиданные результаты мы обсудим после того, как рассмотрим роль сужений в порах (см. разд. 4.5). Пока же можно отметить, что применимость этого метода ограничена такими адсорбтивами, как азот и аргон, которые пренебрежимо мало растворяются в твердом теле или переохлажденном жидком  $n$ -нонана.

#### *t*- и $\alpha_s$ -графики

Оценить объем микропор можно при помощи *t*- и  $\alpha_s$ -методов, которые мы подробно обсудили в гл. 2. Если поверхность исследуемого образца обладает стандартными свойствами\*, *t*-график (или  $\alpha_s$ -график), соответствующий изотерме I на непористом порошке (рис. 4.11, а), имеет вид прямой, проходящей через начало координат (прямая I на рис. 4.11, б). Ее наклон пропорционален удельной поверхности порошка. Для микропористого порошка (изотерма 3 на рис. 4.11, а) *t*- или  $\alpha_s$ -график имеет форму кривой 3, приведенной на рис. 4.11, б. Линейная

\* Авторы имеют в виду, что удельная адсорбция (в расчете на единицу поверхности) на исследуемом образце и стандартном эталоне одинакова (при одинаковых условиях), т. е. изотермы адсорбции на них аффинны. — Прим. перев.

часть этой кривой параллельна кривой I, так как это соответствует равенству (по условию) внешней поверхности пористых и непористых частиц.

Отрезок, отсекаемый на оси ординат при экстраполяции линейной части графика, дает вклад микропор в адсорбцию [24], который после пересчета в объем жидкости можно принять равным объему микропор. Иногда этот пересчет всех величин адсорбции в объемы жидкости (используя ее плотность) удобно провести до построения *t*- или  $\alpha_s$ -графика. Если в образце кроме микропор имеются и мезопоры, график отклоняется вверх при более высоких относительных давлениях, соответствующих началу капиллярной конденсации (рис. 4.12, б). Наклон линейной части графика в этом случае пропорционален сумме поверхности стенок мезопор и внешней поверхности. Вклад микропор, как и раньше, определяется отрезком, отсекаемым на оси ординат. Ситуация может оказаться более сложной, если интервалы, соответствующие микропорам и мезопорам, перекрываются.

При использовании *t*- или  $\alpha_s$ -графиков для изучения микропористости очень важен корректный выбор *t*- или  $\alpha_s$ -кривых. Имеются два различных подхода к этому вопросу. Синг [24] и другие авторы [28] считают, что для получения *t*- или  $\alpha_s$ -кривой необходимо использовать изотерму адсорбции, полученную на непористом стандартном (эталонном) образце, химическая природа поверхности которого должна быть такой же, как и у исследуемого образца. В то же время Брунауэр и сотр. [29, 30], а позднее Леклу [31] предложили использовать стандартную (эталонную) изотерму, которая дает такую же константу  $C_{\text{БЭТ}}$ , что и исследуемый образец, вне зависимости от подобия или различия в химической природе того и другого. Результаты исследования, выполненного Парфитом, Сингом и Урвином [32], убедительно подтверждают справедливость первого из этих подходов.

Адсорбентом служил образец рутила, на котором был осажден слой микрокристаллического оксида титана. Изотермы адсорбции азота были определены на исходном образце, обезгаженном при  $150^\circ\text{C}$ , и на образцах, которые обезгаживались при 25, 150 и  $250^\circ\text{C}$  соответственно, после того как на них адсорбировался  $n$ -нонан.

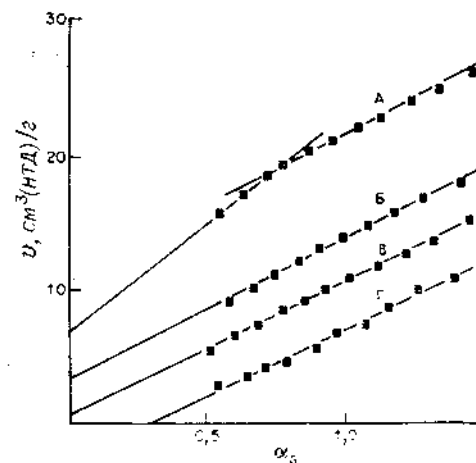
Соответствующие  $\alpha_s$ -графики, построенные с использованием стандартной  $\alpha_s$ -кривой для рутила [33], показаны на рис. 4.14. Все они параллельны друг другу в полимолекулярной области. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, а также константа  $C$  уменьшаются с увеличением количества оставшегося на образце нонана (табл. 4.7). Очень большую величину  $C$  ( $> 10^3$ ) для исходного образца в принципе можно объяснить адсорбцией

Таблица 4.7. Адсорбция азота при 77 К на рутиле до и после адсорбции нонана [32]

Образец	Температура обезгаживания, °С	Результаты, определенные по методу БЭТ			Содержание нонана, мг/г
		$A(N_2)$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{БЭТ}$	интервал линейности графика БЭТ, $P/P_0$	
Исходный	150	65,0	$10^3$	0,02–0,25	0
После преадсорбции	25	19,1	13	0,10–0,35	20
После преадсорбции	150	28,9	101	0,02–0,35	11
После преадсорбции	250	38,2	230	0,02–0,30	6

либо в микропорах, либо на активных местах, таких, как катионы  $Ti^{4+}$ , появившиеся на поверхности при дегидратации. Однако, как показано в более ранней работе [33], адсорбция на таких местах приводит к изотермам совершенно другой формы, и поэтому такое объяснение неприемлемо. Отрицательный отрезок, отсекаемый на оси ординат при изучении образца, обезгаженного при 25°C (рис. 4.14, кривая Г), есть следствие пониженной адсорбции при малых относительных давлениях, о чем, в частности, говорит низкая величина  $S_{БЭТ}$  ( $=13$ ).

Пониженную адсорбцию скорее всего можно объяснить наличием адсорбированного на внешней поверхности нонана, который удаляется только при 150°C. (Показатель степени в уравнении Френкеля — Хелси — Хилла, см. разд. 2.11, для полимолекулярной области изотермы на образце, обезгаженном при 25°C, равен только 1,9, тогда

Рис. 4.14.  $\alpha_s$ -Графики адсорбции азота при 77 К на образце микропористого оксида титана до и после преадсорбции нонана [32].

А — до преадсорбции нонана; Б—Г — после преадсорбции нонана и последующего его удаления откачкой при 250 (Б), 150 (В) и 25°C (Г). Величины  $\alpha_s$  взяты из стандартной  $\alpha_s$ -кривой рутила.

как для стандартного образца рутила он равен 2,61, а для образца, обезгаженного при 150°C, равен 2,38.) Величины внешней удельной поверхности  $A_{внешн}$ , вычисленные по наклону параллельных ветвей  $\alpha_s$ -графиков, хорошо согласуются между собой (см. табл. 4.8, четвертый столбец), и поэтому в целом такая интерпретация является допустимой. Четыре изотермы отвечают четырем различным степеням заполнения микропор нонаном; внешняя поверхность при этом остается неизменной.

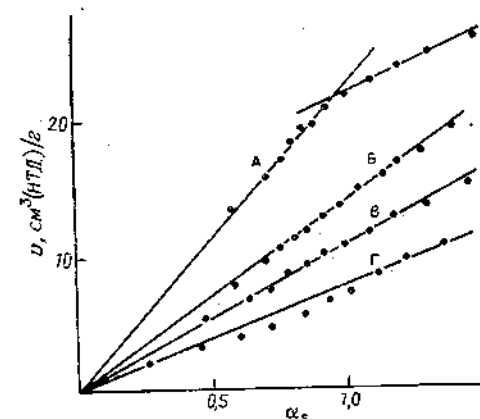
Таблица 4.8. Использование  $\alpha_s$ -графиков для расчета кажущейся удельной поверхности А (каж.) и внешней удельной поверхности А (внешн.) для образцов, приведенных в табл. 4.7 [32]

Образец	Температура обезгаживания, °С	$\alpha_s$ -Кривая, полученная на рутиле (Синг)		$\alpha_s$ -Кривая, основанная на величинах С (Брунауэр)		
		А, м <sup>2</sup> /г				
		каж.	внешн.	каж.	внешн.	БЭТ
Исходный	150	69,0	21,1	58,5	21,8	65,0
После преадсорбции	25	12,6	21,9	18,6	18,6	19,1
После преадсорбции	150	28,2	21,2	25,4	25,4	28,9
После преадсорбции	250	37,9	22,0	32,5	32,5	38,3

Чтобы проверить подход Брунауэра, необходимо использовать стандартную изотерму адсорбции азота, для которой константа  $S_{БЭТ}$  имеет такую же величину, как для экспериментальных изотерм (табл. 4.7). Поскольку в литературе не приводились изотермы, для которых  $S_{БЭТ} > 10^3$ , были рассчитаны теоретические изотермы, соот-

как для стандартного образца рутила он равен 2,61, а для образца, обезгаженного при 150°C, равен 2,38.) Величины внешней удельной поверхности  $A_{внешн}$ , вычисленные по наклону параллельных ветвей  $\alpha_s$ -графиков, хорошо согласуются между собой (см. табл. 4.8, четвертый столбец), и поэтому в целом такая интерпретация является допустимой. Четыре изотермы отвечают четырем различным степеням заполнения микропор нонаном; внешняя поверхность при этом остается неизменной.

Чтобы проверить подход Брунауэра, необходимо использовать стандартную изотерму адсорбции азота, для которой константа  $S_{БЭТ}$  имеет такую же величину, как для экспериментальных изотерм (табл. 4.7). Поскольку в литературе не приводились изотермы, для которых  $S_{БЭТ} > 10^3$ , были рассчитаны теоретические изотермы, соот-

Рис. 4.15.  $\alpha_s$ -Графики адсорбции азота при 77 К на образце микропористого оксида титана до и после преадсорбции нонана. А — до преадсорбции нонана; Б—Г — после преадсорбции нонана и последующего его удаления откачкой при 250 (Б), 150 (В) и 25°C (Г). Величины  $\alpha_s$  взяты из стандартных изотерм адсорбции азота, имеющих те же величины  $S_{БЭТ}$ , что и изотермы адсорбции, описанные в табл. 4.7.

ветствующие величинам  $S_{\text{БЭТ}}$ , приведенным в табл. 4.7. С этой целью было использовано модифицированное Брунауэром [34] уравнение Андерсона [35]. По расчетным изотермам были построены стандартные  $\alpha_s$ -кривые. Соответствующие  $\alpha_s$ -графики приведены на рис. 4.15. Они не параллельны друг другу, но при экстраполяции все проходят через начало координат, в соответствии с чем можно полагать, что образцы непористы. Однако эти данные противоречат электронно-микроскопическим наблюдениям. Более того, величины удельной поверхности, вычисленные по наклону этих графиков (см. гл. 2), значительно различаются для образцов с различным количеством оставшегося нонана (табл. 4.8). Однако объяснить, почему такое различие возможно и почему в отсутствие микропор в образцах, обезгаженных при 150 или 250°C, может остаться какое-то количество нонана, довольно трудно. Отдельные эксперименты показали, что непористый рутил не удерживает нонана, если обезгаживание ведется при 150°C или выше.

Основываясь на этих результатах, можно сказать, что  $t$ - и  $\alpha_s$ -кривые, используемые для проверки образцов на микропористость, почти несомненно должны строиться на основе изотерм адсорбции на непористых эталонах той же химической природы, а не на основе изотерм, которые могут иметь одинаковую величину константы  $S_{\text{БЭТ}}$ .\*

#### Сравнительный график [36]

Сравнительный график (см. разд. 2.10) — это просто графическая зависимость адсорбции (в расчете на единицу массы) на исследуемом образце от адсорбции (также в расчете на единицу массы) на эталонном образце при том же относительном давлении. Он может рассматриваться как альтернативный по отношению к  $\alpha_s$ -графику. Действительно, в сравнительных графиках на оси абсцисс откладываются не величины  $\alpha_s$ , а величины адсорбции на выбранном стандартном образце.

Покажем, как используются сравнительные графики для определения микропористости, на примере результатов, полученных Ли и Ньюхэмом [37] в их исследовании адсорбции на  $\gamma\text{-MnO}_2$ , обезгаженном при различных температурах. Сравнительный график адсорбции азота на образце, обезгаженном при 298 К (в качестве эталонного образца взят синтетический непористый  $\text{MnOON}$ ), представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат (рис. 4.16, кривая А), что указы-

\* Другими способами определения объема микропор и удельной поверхности мезопор являются  $\gamma/P$ -метод и сравнительный метод (см. работы [2, 11] в списке дополнительной литературы). — *Прим. перев.*

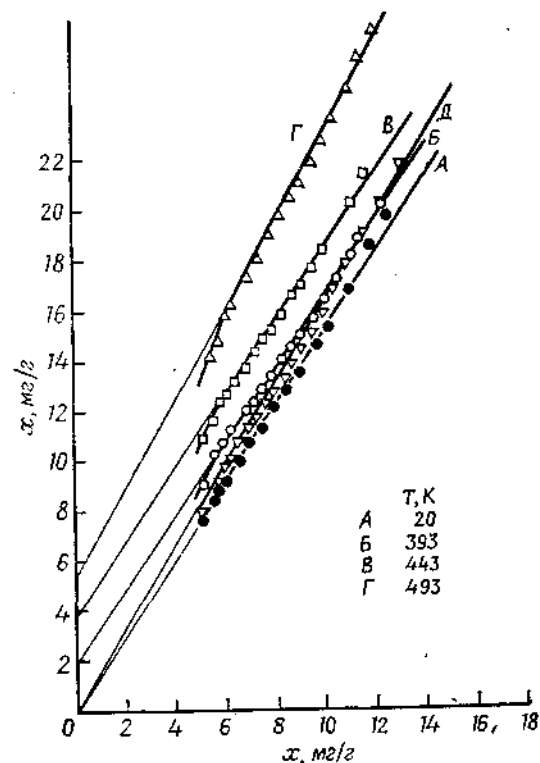


Рис. 4.16. Сравнительный график для микропористого образца  $\gamma\text{-MnO}_2$  после обезгаживания при различных температурах (А—Г), а также после преадсорбции нонана (Е). Зависимость адсорбции на образце  $\gamma\text{-MnO}_2$  от адсорбции на образце сравнения — синтетическом  $\text{MnOON}$  [37].

вает на отсутствие микропористости. Сравнительные графики, полученные для образцов, обезгаженных при 393 и 443 К, имеют вид прямых (Б и В). Они параллельны первой прямой, но отсекают на оси ординат отрезки, что говорит о наличии микропористости. Сравнительный график для образца, обезгаженного при 493 К (кривая Г), имеет несколько больший наклон (указывающий на небольшое увеличение поверхности, вероятно, из-за уширения некоторых микропор) и отсекает больший отрезок на оси ординат. Последнее обстоятельство свидетельствует о дальнейшем развитии микропористой структуры; это, в частности, подтверждается тем, что после преадсорбции нонана сравнительный график для образца, обезгаженного при 493 К, проходит через начало координат, как и следовало бы ожидать для образца, микропоры которого блокированы нонаном (кривая Д).



## Основы теории адсорбции в микропорах

Мы уже упоминали (см. разд. 4.2) о ранних работах Дубинина [15], способствовавших развитию наших представлений о процессе адсорбции в очень тонких порах. Более тридцати лет назад Дубинин и Радушкевич [38] предложили уравнение для оценки объема микропор по областям изотермы адсорбции, относящимся к малым и средним давлениям. Дубинин и Радушкевич развили теорию адсорбции Поляни [39], существенным параметром которой является величина  $\mathcal{A}$ , определяемая выражением

$$\mathcal{A} = RT \ln (p_0/p) \quad (4.7)$$

Поляни назвал  $\mathcal{A}$  «адсорбционным потенциалом», однако Дубинин предпочитает термин «дифференциальная молярная работа адсорбции». Ясно, что  $\mathcal{A} = -\Delta G$ , где  $\Delta G$  — дифференциальная свободная энергия адсорбции, которая, конечно, не является потенциалом взаимодействия, рассмотренным в гл. 1 и разд. 4.3.

Согласно Дубинину, в микропорах происходит не послойная адсорбция на стенках, а объемное заполнение. Поэтому вторым параметром является степень заполнения микропор, определяемая выражением

$$\theta = W/W_0 \quad (4.8)$$

где  $W_0$  — общий объем микропор и  $W$  — объем микропор, заполняемых при некотором  $p/p_0$ . Согласно одному из основных постулатов,  $\theta$  является функцией  $\mathcal{A}$ :

$$\theta = \varphi(\mathcal{A}/\beta) \quad (4.9)$$

где  $\beta$  — коэффициент аффинности, или подобия, который приводит к совпадению «характеристических кривых» зависимости  $\theta$  от  $\mathcal{A}$  для различных адсорбтивов с характеристической кривой для некоторого адсорбата, произвольно выбранного в качестве стандартного (Дубининым выбран бензол). Поэтому для стандартного пара  $\beta = 1$ . Дополнительное допущение (основанное на экспериментальных данных) состоит в том, что отношение  $\mathcal{A}_1/\mathcal{A}_2$  для любой пары адсорбатов не зависит от  $\theta$ , откуда следует, что  $\beta$  — константа, имеющая свое собственное значение для каждого адсорбата.

Приняв, что распределение степени заполнения микропор по дифференциальной молярной работе адсорбции описывается гауссовой кривой, Дубинин и Радушкевич получили выражение

$$\theta = \exp[-k(\mathcal{A}/\beta)^2] \quad (4.10)$$

где  $k$  — еще один характеристический параметр. Решая совместно уравнения (4.7) — (4.9), получаем

$$W = W_0 \exp\{-(k/\beta^2)[RT \ln(p_0/p)]^2\} \quad (4.11)$$

$$\text{или} \quad W/W_0 = \exp\{-B(T/\beta)^2 [\lg(p_0/p)]^2\} \quad (4.12)$$

$$\text{где} \quad B = 2,303R^2/k \quad (4.13)$$

Чтобы можно было построить график, уравнение (4.12) следует преобразовать:

$$\lg W = \lg W_0 - D [\lg(p_0/p)]^2 \quad (4.14)$$

$$\text{где} \quad D = B(T/\beta)^2 \quad (4.15)$$

В этом уравнении  $W$  — адсорбированное количество, выраженное в виде объема жидкости;  $W = n/\rho^*$ , где  $\rho^*$  — плотность адсорбата в микропорах. При температурах достаточно низких по сравнению с критическими, например вблизи точки кипения адсорбтива,  $\rho^*$  можно принять равной плотности нормального жидкого адсорбтива.

Параметр  $k$  в уравнении (4.10) выражает ширину гауссова распределения кумулятивного объема микропор  $W$  по нормализованной работе адсорбции  $\mathcal{A}/\beta$  и определяется поэтому пористой структурой. Таким образом, константа  $B$  также (см. уравнение (4.13)) характеризует пористую структуру адсорбента, и в соответствии с этим она была названа структурной константой адсорбента [40].

Согласно уравнению (4.14), график Дубинина—Радушкевича (график-ДР), т. е. зависимость  $\lg W$  (или  $\lg(n/\rho_L)$  от  $[\lg(p_0/p)]^2$  должен иметь вид прямой, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный логарифму общего объема микропор  $W_0$ . По наклону этой прямой можно определить величину  $B/\beta^2$  (см. уравнение (4.12)), но не  $B$  и  $\beta$  отдельно.

Для достаточно большого числа систем графики ДР действительно имеют вид прямых. На рис. 4.17 и 4.18, например, эти графики линейны в очень широком интервале относительных давлений. Кажется удивительной линейность графиков (как на рис. 4.17) при относительных давлениях, близких к единице, т. е. в той области, где изотерма переходит в плато. В этой области происходит уже не столько заполнение микропор, сколько адсорбция на сравнительно небольшой внешней поверхности и в мезопорах, если таковые имеются. Далее необходимо заметить, что приведенные на рис. 4.18 графики Б, В и Г получены для образцов, в которых микропоры образовались

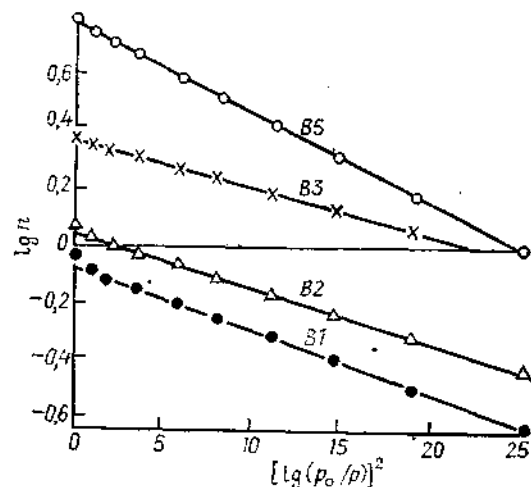


Рис. 4.17. Зависимости  $\lg n$  ( $n$ , ммоль/г) от  $[\lg(p_0/p)]^2$  для адсорбции бензола при 20°C на ряде углей с последовательно увеличивающейся степенью активации. Исходный уголь приготовлен из сахарозы [41].

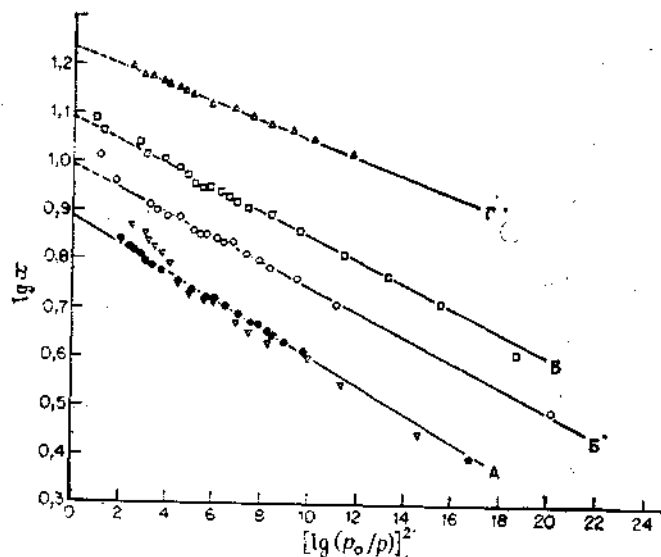


Рис. 4.18. Зависимость  $\lg x$  ( $x$ , мг/г) от  $[\lg(p_0/p)]^2$  для адсорбции азота при 77 К на образцах диоксида марганца (ср. рис. 4.16) [37].

Температура обезгаживания, К: А — комнатная; Б — 393; В — 443; Г — 493. В ряде экспериментов (светлые треугольники на кривой А) образец обезгаживали при 493 К, после чего вновь заполняли нонаном и затем повторно обезгаживали при комнатной температуре.

в результате термического разложения, а график А — для непористого исходного образца (кружки) или для микропористого образца, в котором поры были предварительно блокированы  $n$ -нонаном (треугольники). Очевидно, что прямолинейный график можно получить и для образцов, вовсе не содержащих микропоры. Поэтому аномалия состоит в том, что одно и то же уравнение описывает совершенно разные процессы.

Однако на графиках ДР часто наблюдаются разного рода отклонения от линейности. Иногда эти графики выпуклы по отношению к оси  $[\lg(p_0/p)]^2$ , как на рис. 4.19, а, иногда, наоборот, вогнуты, как на рис. 4.19, б. В этих случаях возникает вопрос, следует ли экстраполировать график из линейной его области при малых давлениях, или достаточно взять величину адсорбции при больших давлениях, т. е. при насыщении, что дает возможность вычислить объем микропор.

В некоторых случаях графики ДР представляют собой две прямые линии (рис. 4.20), и при этом вновь возникает вопрос, как интерпретировать различные величины, получаемые экстраполяцией соответствующих отрезков к прямой  $p_0/p = 1$ . Очень часто графики ДР при приближении к давлению насыщения отклоняются вверх (рис. 4.18 и 4.21), что легко объяснить полимолекулярной адсорбцией и капиллярной конденсацией в мезопорах. В полученный экстраполяцией объем микропор следует ввести поправку на адсорбцию в мезопорах, вклад которой необходимо учитывать для величин адсорбции в области низких относительных давлений (см. штриховую линию на рис. 4.21).

Наибольшая трудность в проверке достоверности величин, полученных по уравнению ДР, состоит в том, что независимая оценка соответствующих параметров — общего объема микропор и распределения пор по размерам — часто отсутствует. Однако Марш и Рэнд [46] сравнили величины  $W_0$ , найденные экстраполяцией графиков ДР для адсорбции  $\text{CO}_2$  на ряде активных углей, объем микропор у которых был оценен по преадабсорбции нонана. Эти авторы нашли, что все величины, полученные из графиков ДР (за исключением одного случая), ниже, часто намного ниже, чем определенные по преадабсорбции нонана (табл. 4.9).

Развивая рассмотренный выше метод, Дубинин и Астахов [47] предложили более общее уравнение:

$$\theta = \exp[-(\mathcal{A}/\varepsilon)^m] \quad (4.16)$$

где распределение величин  $\theta$  по дифференциальной мольной работе адсорбции определяется распределением Вейбулла, а не Гаусса. В этом уравнении  $m$  — небольшое целое число,  $\varepsilon$  — характеристическая свободная энергия адсорбции, численно

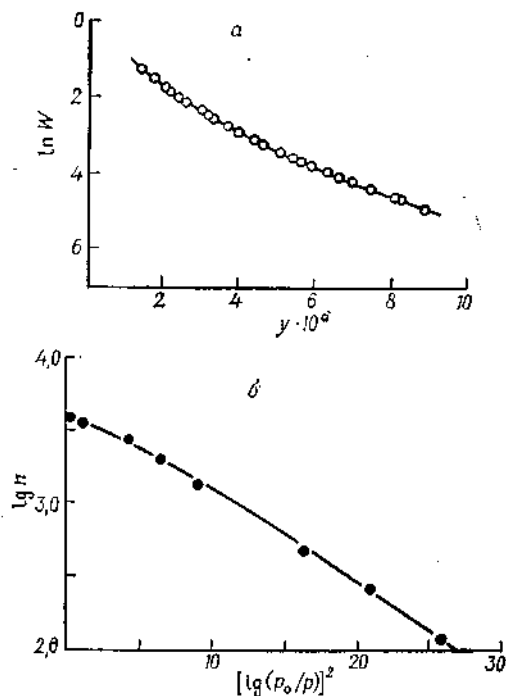


Рис. 4.19.

а — зависимость  $\ln W$  ( $W$ , см<sup>3</sup>/г) от  $(T/\beta)^2 [\lg(p_0/p)]^2 (=y)$  для адсорбции  $N_2O$  на активном угле при 298 К. Величина адсорбции выражена в объемах жидкого адсорбтива.  $\beta$  — коэффициент аффинности для  $N_2O$  [см. уравнение (4.12)] [42].  
б — график ДР для адсорбции  $SO_2$  ( $n$ , ммоль/г) на активном сахарном угле [43].

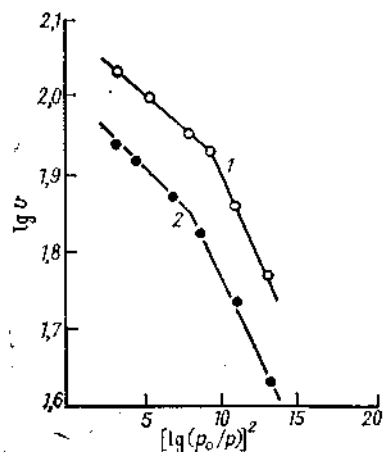


Рис. 4.20. Графики ДР для адсорбции  $CO_2$  при 293 К на порошкообразных образцах молекулярных сит Линде 5А (1) и 4А (2) ( $v$ , см<sup>3</sup> (НТД)) [44].

Таблица 4.9. Объем микропор  $W_0$  в активных углях [46]

Уголь	Обгар, %	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г <sup>а</sup>	
		из графиков ДР ( $CO_2$ при 273 К)	по азоту, вытесненному нонаном
Из полифурфурилового спирта	0	0,15	0,0
	21	0,25	0,28
	51	0,31	0,42
	71	0,39	0,58
Из поливинилиденхлорида	0	0,27	0,38
	21	0,40	0,94
	37	0,54	0,64
	56	0,54	0,72
	82	0,27	0,81

<sup>а</sup> Плотность адсорбированной фазы (г/см<sup>3</sup>): нонан 0,72, азот 0,81, диоксид углерода 1,10.

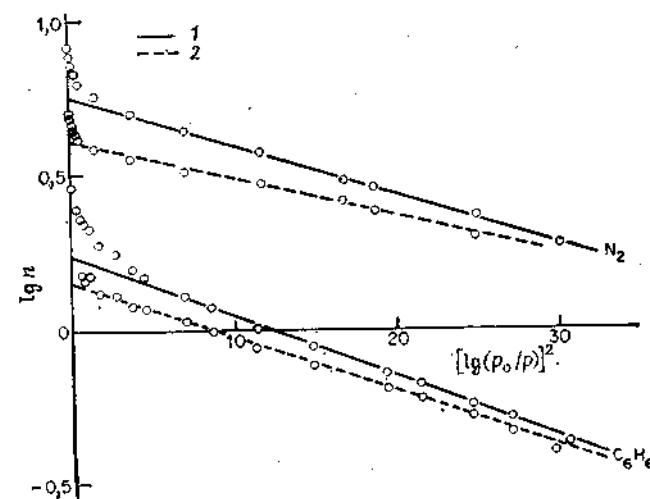


Рис. 4.21. Графики ДР для адсорбции бензола (20°C) и азота (-195°C) на угле АУФ (1) и те же графики, исправленные с учетом адсорбции в мезопорах (2) ( $n$ , ммоль/г) [45].

равная величине  $\mathcal{A}$  при  $\theta = 1/\epsilon = 0,368$ . Возвращаясь к уравнению (4.7), получим

$$\theta = \exp \{ - (RT/\epsilon)^m [\lg(p_0/p)]^m \} \quad (4.17)$$

$$\text{или} \quad \lg W = \lg W_0 - D' [\lg(p_0/p)]^m \quad (4.18)$$

$$\text{где} \quad D' = 2,303^{m-1} (RT/\epsilon)^m$$

Таким образом, исходное уравнение Дубинина—Радускевича — это частный случай уравнения Дубинина—Астахова, когда  $m = 2$ . Параметр  $\epsilon$  в уравнении (4.18) для  $m = 2$  и структурная константа  $B$  в уравнении Дубинина—Радускевича связаны простым выражением:

$$B = (2,303R/\epsilon)^2$$

Приведем пример из статьи Дубинина [17], иллюстрирующий применение нового уравнения. Для бензола при 293 К график, построенный по уравнению (4.18) с  $m = 2$ , представляет собой вогнутую по отношению к оси  $[\lg(p_0/p)]^2$  кривую. Поэтому необходимо найти другое значение  $m$ . Сделано это было следующим образом. Предварительная величина  $W_0 = 0,408$  мм<sup>3</sup>/г была оценена из плато на изотерме. Далее было найдено относительное давление  $(p/p_0)_x$ , соответствующее  $W/W_0 = 0,368$ , и предварительное значение  $\epsilon$  было вычислено из выражения

$$\epsilon = 2,303RT \lg(p_0/p)_x$$

(см. уравнение (4.7)). После этого на изотерме была выбрана точка, скажем  $W_y$ , соответствующая  $(p/p_0)_y$  (в интервале значений  $0,7 < \theta < 0,8$ ), и после расчета  $\mathcal{A}_y$  по уравнению (4.7) была определена предварительная величина  $m$  (см. уравнение 4.14):

$$m = \frac{\lg [2,303 \lg(W_0/W_y)]}{\lg(\mathcal{A}_y/\epsilon)} \quad (4.19)$$

После соответствующей подстановки было найдено, что  $m = 2,96$ . Это значение  $m$  было округлено до 3, после чего был построен график зависимости  $\lg W$  от  $[\lg(p_0/p)]^3$ , который теперь оказался прямолинейным, что позволило вычислить окончательные значения  $W_0$  ( $= 399$  мм<sup>3</sup>/г) и  $\epsilon$  ( $= 27,7$  кДж/моль, или 6,61 ккал/моль). Близкие результаты получены и для адсорбции циклогексана при  $m = 3$  и  $\epsilon = 29,0$  кДж/моль (6,93 ккал/моль).

Для другого активного угля, марки АГ, график Дубинина—Радускевича был выпуклым по отношению к оси  $[\lg(p_0/p)]^2$ . Рентгеноструктурный анализ показал, что этот уголь имеет

более широкое распределение пор по размерам. Как выяснилось, изотермы адсорбции как бензола, так и циклогексана можно описать уравнениями теории объемного заполнения, если постулировать, что микропористая система состоит из двух подструктур, каждая из которых имеет собственные значения  $W_0$  и  $\epsilon$  и что  $m = 2$ .

$$n = W_{01}\rho \exp[-(\mathcal{A}/\epsilon_1)^2] - W_{02}\rho \exp[-(\mathcal{A}/\epsilon_2)^2] \quad (4.20)$$

Оба адсорбтива дали удовлетворительно согласующиеся между собой величины  $W_0$  и  $\epsilon$  для каждой из этих структур (табл. 4.10) и существенно различные величины  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ . Последнее означает, что вклад второй структуры незначителен до тех пор, пока не достигается значительное относительное давление.

Таблица 4.10. Параметры микропористой структуры ( $W_0$  и  $\epsilon$ ) активного угля АГ [17]

Пары <sup>а</sup>	Первая структура		Вторая структура		
	$W_{01}$ , см <sup>3</sup> /г	$\epsilon_1$ , кДж/моль	$W_{02}$ , см <sup>3</sup> /г	$\epsilon_2$ , кДж/моль	$W_0 (= W_{01} + W_{02})$ , см <sup>3</sup> /г
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,219	23,0	0,221	12,7	0,440
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,181	21,35	0,232	12,7	0,413

<sup>а</sup> Стандартный адсорбтив — пары бензола.

Другой вариант обобщенного уравнения Дубинина—Радускевича был предложен Стёкли [42, 49], который пришел к выводу, что в широком интервале температур уравнение (4.12) справедливо только для углей с узким распределением микропор по размерам. Для углей высокой степени активации распределение микропор по размерам гораздо шире и полная изотерма адсорбции представляет собой сумму вкладов отдельных групп пор, каждая из которых характеризуется своими собственными значениями параметров  $W_0$  и  $B_i$  уравнения Дубинина—Радускевича. Соответственно полная изотерма описывается следующим уравнением:

$$W = \sum_i W_{0i} \exp \{ -B_i (T/\beta)^2 [\lg(p_0/p)]^2 \} \quad (4.21)$$

Для непрерывного распределения суммирование следует заменить на интегрирование. Допуская, что распределение подчиняется гауссовой функции, Стёкли вывел сложное выражение (мы его не приводим), которое позволяет получить из изотермы общий объем микропор  $W_0$ , структурную константу  $B_0$  и дис-

персию распределения  $\Delta$ . Он предложил считать, что  $B_0$  связана с эффективным радиусом микропор  $\bar{R}_g$  выражением

$$\bar{R}_g = 62 \cdot 10^5 B_0 \quad (4.22)$$

Предложенные Дубининым и Стёкли [50] методы характеристики микропористой структуры пока еще разрабатываются. Прежде чем их можно будет рассматривать как признанные способы оценки распределения пор по размерам, потребуются многосторонние исследования, включающие моделирование микропористых систем для разных по природе материалов. Эти исследования должны выявить связь структурной константы  $B$  с действительными размерами микропор и с их распределением\*. Объем микропор необходимо оценивать независимо для любой структуры твердого тела методом преадсорбции нонана или с помощью так называемого метода молекулярных шупов\*\*.

#### Уравнение ДРК

В 1959 г. Каганер [51] предположил, что в модифицированной форме уравнение Дубинина—Радушкевича можно использовать для определения удельной поверхности. Каганер сохранил идею использования характеристической кривой и гауссова распределения адсорбционного потенциала (см. предыдущий раздел), но заменил концепцию заполнения микропор концепцией покрытия поверхности. Долю заполнения  $W/W_0$  в уравнении ДР он заменил на величину покрытия поверхности  $n/n_m$ . Предложенное им уравнение, часто именуемое уравнением ДРК, имеет такую же форму, как и уравнение ДР:

$$\lg(n/n_m) = -D[\lg(p_0/p)]^2 \quad (4.23)$$

где  $n$  — величина адсорбции при относительном давлении  $p/p_0$  и  $n_m$  — емкость монослоя,  $D$  — характеристическая константа.

Согласно уравнению (4.23), зависимость  $\lg n$  от  $[\lg(p_0/p)]^2$  должна иметь вид прямой, отсекающей на оси ординат  $\lg n$  отрезок  $\lg n_m$ .

\* В работах [6, 8] (см. список дополнительной литературы) показано, что для однородномикропористых структур полуширина щелевидных микропор  $X$  обратно пропорциональна  $\epsilon$  [из уравнения (4.18)]; для бензола  $X = 13/\epsilon$ , причем коэффициент 13 получен калибровкой малоугловым рентгеновским методом и методом молекулярных шупов. Тогда геометрическая поверхность микропор  $A_T = W_0/X$ . Таким образом, автор работ [6, 8] провел первое приближительное определение всех трех параметров микропор ( $W_0$ ,  $X$  и  $A_T$ ). — Прим. перев.

\*\* Более полное изложение теории объемного заполнения микропор дано в работах [3—10] (см. список дополнительной литературы). — Прим. перев.

Результаты сравнения величин  $n_m$ , оцененных по уравнениям ДРК и БЭТ, поначалу ввели исследователей в смущение [52—55]. В одних работах линейные графики ДРК были получены в ограниченных участках изотерм, в других — наблюдалось удовлетворительное соответствие между величинами  $n_m$ , определенными по уравнениям ДРК и БЭТ. Киселев и соотр. [56] указали, однако, что так как уравнения ДР и ДРК не сводятся к уравнению изотермы Генри ( $n = kp$ ) при  $p \rightarrow 0$ , то они не допускают статистико-термодинамической трактовки. Кроме того, трудно понять, как к двум различным процессам, протекающим по совершенно различным механизмам, можно применять одно и то же уравнение. Поэтому мы вынуждены заключить, что физический смысл ДРК-графиков неясен, а достоверность получаемых из них значений удельной поверхности очень сомнительна.

#### 4.5. Сужения в микропорах

Адсорбция всегда является процессом экзотермическим, поэтому по достижении равновесия величина адсорбции при данном относительном давлении должна уменьшаться с увеличением температуры. Однако нередко бывает, что изотерма адсорбции, полученная при некоторой заданной температуре  $T_2$ , лежит над изотермой, полученной при более низкой температуре  $T_1$ . Аномальное поведение характерно для таких систем, которые не находятся в состоянии равновесия, и оно зависит, с одной стороны, от влияния температуры на скорость приближения к равновесию и, с другой, от положения самого равновесия. Это показывает, что процесс является «активированным», если употребить термин из химической кинетики, и что скорость такого процесса возрастает с повышением температуры.

Согласно гипотезе, выдвинутой Маггсом [57] и независимо Цвирингом и ван Кревеленом [58], этот активированный процесс представляет собой диффузию молекул адсорбата через очень узкие сужения в расположенные за ними полости. Если ширина сужений очень близка к диаметру молекул адсорбата, чтобы попасть в полость, молекулы должны преодолеть некоторый энергетический барьер, так что скорость их продвижения в полость имеет положительный температурный коэффициент. Число молекул, действительно входящих в полость в какой-то определенный промежуток времени, и, следовательно, измеряемая величина адсорбции возрастают с увеличением температуры. При достаточно высоких температурах эта скорость становится достаточно высокой, и за время проведения эксперимента равновесие устанавливается. В результате измеряемая величина поглощения обычным образом уменьшается с ростом температуры.

Некоторые из ранних работ, посвященных рассматриваемому вопросу, выполнены на каменных углях, и полученные результаты показывают, как «эффект активированного прохождения сужений» может осложнять интерпретацию изотерм I типа. В табл. 4.11 приведены величины адсорбции (в виде объемов жидкости) азота при 77 и 90 К и бутана при намного более высокой температуре (273 К) на ряде образцов угля при давлениях несколько меньших, чем давление насыщения. С повышением температуры поглощение азота возрастает весьма значительно и, что особенно интересно, несмотря на большие размеры молекул бутана, он поглощается в значительно больших количествах, чем азот.

Таблица 4.11. Адсорбция азота и бутана, выраженная в объемах  $v$ , жидкости, на ряде образцов угля при давлении, несколько меньшем давления насыщения, для изотерм адсорбции I типа [59]

Образец	Содержание углерода, %	$v_s$ (мм <sup>3</sup> /г) из изотерм адсорбции		
		N <sub>2</sub> при 77 К	N <sub>2</sub> при 90 К	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> при 273 К
1	94	1,7	4,7	15,7
2	91,5	~0	~0	1,0
3	88,5	~0	~0	1,5
4	87,5	0,1	0,7	3,0
5	85,0	0,9	2,3	15,9
6	82,5	7,4	7,7	29,8
7	80,0	38,0	52,1	87,7
8	78,5	43,3	57,8	104,7

Уинни-Джонс и Марш [60] получили подобные результаты для ряда углей, приготовленных пиролизом восьми органических полимеров при разных температурах. Уинни-Джонс и Марш измерили изотермы адсорбции азота при 77 К и СО<sub>2</sub> при 195 К и вычислили по методу БЭТ кажущуюся удельную поверхность. (Поскольку исследованные образцы имели микропористую структуру, их кажущаяся удельная поверхность/действительная удельная поверхность, примерно пропорциональна поглощению адсорбата при насыщении, а следовательно, и объему микропор.) Во всех случаях изотермы адсорбции азота соответствовали меньшим, иногда значительно меньшим, величинам кажущейся удельной поверхности, чем изотермы адсорбции диоксида углерода (см. рис. 4.22). Минимальные размеры молекул [61] этих адсорбтивов различаются не слиш-

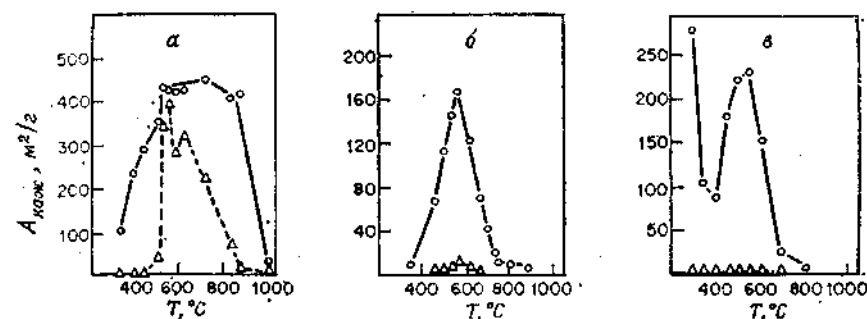


Рис. 4.22. Зависимость кажущейся удельной поверхности ( $A_{\text{каж}}$ ) углей, полученных разложением полимеров, от температуры карбонизации [60]. а — полифурфуриловые угли; б — дибензантроновые угли; в — поливинилхлоридные угли. Круги —  $A_{\text{каж}}$ , оцененная из изотерм адсорбции СО<sub>2</sub> при 195 К ( $a_m(\text{CO}_2) = 0,17 \text{ нм}^2$ ); треугольники —  $A_{\text{каж}}$ , оцененная из изотерм адсорбции азота при 77 К ( $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ нм}^2$ ).

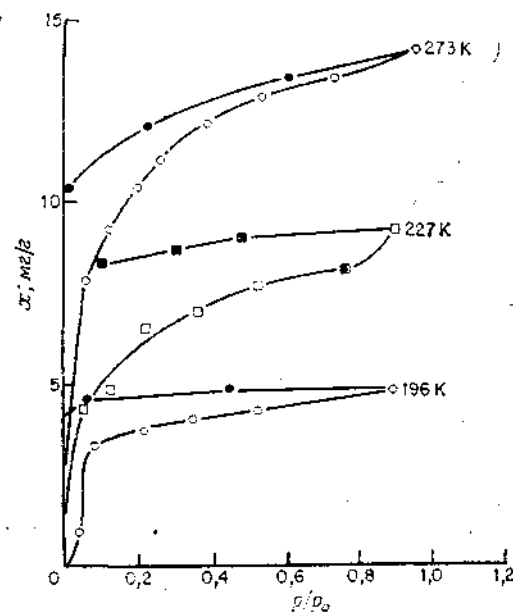


Рис. 4.23. Изотермы адсорбции *n*-бутана при различных температурах на образце угля, полученного прокаливанием смеси кокса и каменноугольной смолы при 600°C до степени окисления 0,27 % [62].

ком сильно (0,28 нм у  $\text{CO}_2$  и 0,3 нм у  $\text{N}_2$ ), и, следовательно, наиболее важной причиной большей адсорбции диоксида углерода является более высокая температура измерений.

В опытах, результаты которых показаны на рис. 4.23, была изучена адсорбция *n*-бутана при трех различных температурах на микропористом углеродном адсорбенте, полученном частичным окислением (0,27 %) кислородом. Приведенные на рисунке кривые ясно показывают, что с повышением температуры поглощение увеличивается, а широкая петля гистерезиса свидетельствует о наличии активированного процесса. В табл. 4.12 приведены результаты, полученные для углей с другими степенями окисления. В эту таблицу включены также данные по адсорбции азота и диоксида углерода. Адсорбция  $v_s$  бутана при насыщении и для этих образцов явно зависит от температуры, однако для разных образцов адсорбция увеличивается в разной степени, что указывает на наличие разного распределения сужений по размерам. Величина  $v_s$  для  $\text{CO}_2$  при 196 К выше, чем для бутана при той же температуре, что и следовало ожидать, исходя из больших размеров молекул последнего (минимальный размер  $\sim 0,49$  нм); она также выше, чем для азота, поскольку температура его адсорбции была значительно ниже. По-видимому, ширина пор в исследованных образцах лежит в интервале 0,3—0,5 нм.

Таблица 4.12. Величины адсорбции  $v_s$  ( $\text{мм}^3/\text{г}$ )<sup>a</sup> бутана, диоксида углерода и азота на образцах угля в условиях насыщения [62]

Степень окисления, % б	По $\text{N}_2$ при 78 К	По $\text{CO}_2$ при 196 К	По $\text{C}_4\text{H}_{10}$ при		
			196 К	227 К	273 К
0	5,5	21	2,4	8	21
0,27	—	22	8,5	15	24
0,42	11,7	22,5	7,2	14,5	24
2,77	22,2	24,5	—	—	17

<sup>a</sup> Выражена в объемах жидкого адсорбата.

<sup>b</sup> Образцы угля непосредственно в адсорбционной весовой установке подвергались частичному окислению нагреванием при 500°C в кислороде.

Дополнительные данные о размере сужений можно получить, измеряя теплоту смачивания образцов при погружении в жидкости с молекулами различных размеров. Рассмотрим этот метод на примере работы Бартона, Бесвика и Гаррисона

[63], которые изучали два микропористых угля, полученных из полимера саран А соответственно пиролизом и длительной обработкой КОН. На рис. 4.24 приведены результаты определения теплоты смачивания угля, полученного пиролизом. Точками 3—6 показаны теплоты смачивания жидкостями, в молекулах которых содержится 0, 1, 2 и 3 боковых метильных группы соответственно. Теплота смачивания резко падает при переходе от третьей к шестой точке, несмотря на то что молярный объем возрастает очень слабо. Эти результаты показывают, что доступность поверхности для молекул жидкости определяется их минимальными, а не средними [полученными из молярного объема по уравнению (2.26)] размерами. Поскольку теплота смачивания триметилпентаном (точка 6) очень мала, то, следовательно, большая часть пор соединена с поверхностью более узкими каналами, диаметр которых меньше, чем диаметр триметильной группы, скажем меньше  $\sim 0,62$  нм (кинетический диаметр неопентана). Теплоты смачивания бензолом (точка 2) и метанолом (точка 1) почти одинаковы, поэтому можно предположить, что поры имеют щелевидную форму, поскольку толщина «плоской» молекулы бензола (0,35 нм) приблизительно равна диаметру метильной группы.

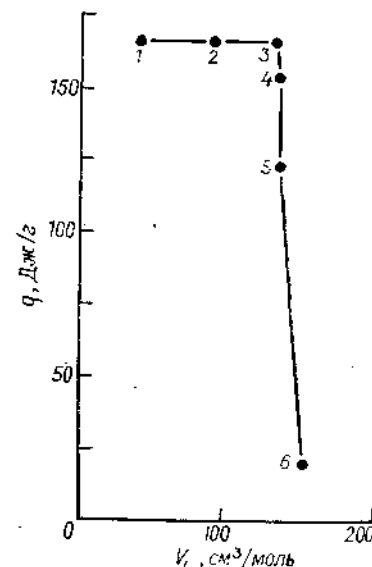


Рис. 4.24. Теплота смачивания угля (полученного пиролизом полимера саран А) при погружении в различные жидкости при 300 К [63].

1 — метанол; 2 — бензол; 3 — *n*-гексан; 4 — 3-метилбензол; 5 — 2,2-диметилбутан; 6 — 2,2,4-триметилпентан.

#### 4.6. Гистерезис при низких давлениях

Как уже указывалось в разд. 4.2, на некоторых изотермах адсорбции I типа петля гистерезиса простирается в область самых малых давлений (см. рис. 4.2). Некоторые адсорбаты остаются на адсорбенте даже после продолжительного обезгаживания при  $\sim 1,33 \cdot 10^{-2}$  Па, проводимого при той же температуре, при которой велись измерения изотермы адсорбции, и удалить их можно, только повысив температуру обезгаживания. Другие примеры петель гистерезиса показаны на рис. 4.23 и 4.25.

Однако петли гистерезиса при низких давлениях наблюдаются не только на изотермах I типа; они часто перекрываются с обычными петлями гистерезиса, характерными для изотерм IV типа. В области, лежащей ниже начала обычной капиллярно-конденсационной петли, десорбционная ветвь такой петли параллельна кривой адсорбции (рис. 4.25, б и г и 4.26). Замечено, что гистерезис при низких давлениях не проявляется в тех

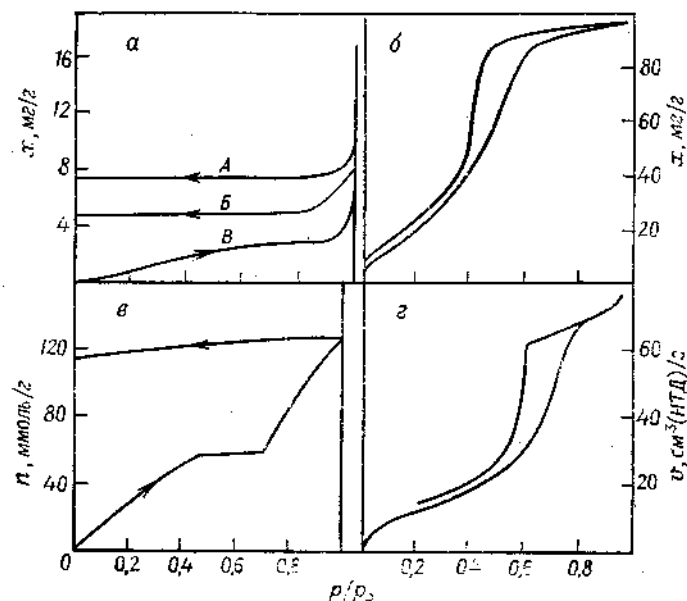


Рис. 4.25. Изотермы адсорбции с петлями гистерезиса в области низких давлений.

а — тетрахлорид углерода при 20°C на неактивированном угле из полнакрилонитрила; А и Б — десорбционные ветви изотермы на образце после нагревания при 900 и 2700°C соответственно, В — обычная адсорбционная ветвь [64]; б — вода при 22°C на геле оксида олова, нагретом до 300°C [66]; в — криптон при 77,4 К на слоистом графите [65]; г — этилхлорид при 6°C на пористом стекле [67] (экспериментальные точки не показаны).

случаях, когда измерение десорбции начинают с относительного давления, лежащего ниже некоторой пороговой величины. Например, при изучении адсорбции бутана на порошкообразном графите (рис. 3.23) изотерма оставалась обратной до тех пор, пока адсорбция была ограничена значениями, лежащими ниже начала обычного капиллярно-конденсационного гистерезиса в точке Б.

Около тридцати лет назад Арнел и Мак-Дермот [69] предположили, что гистерезис при низких давлениях обусловлен набуханием частиц, сопровождающим адсорбцию. Набухание

разрушает структуру, например в результате разрыва слабых связей первичных частиц, и открывает доступ в полости, ранее недоступные молекулам адсорбата. Поскольку деформация структуры не является полностью обратимой, некоторые молекулы оказываются пойманными в «ловушки», и они десорбируются или очень медленно, или вообще не десорбируются до тех пор, пока температура не повысится. Эверетт и сотрудники

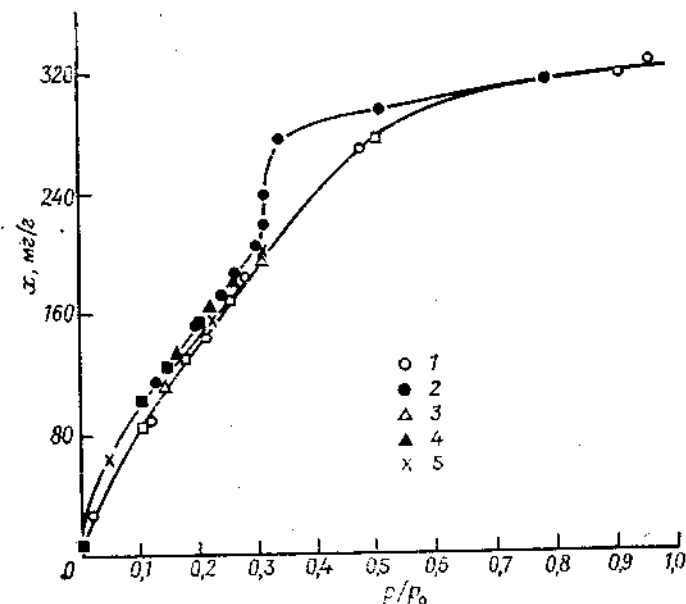


Рис. 4.26. Петля гистерезиса в области низких давлений на изотерме адсорбции воды при 298 К на частично дегидроксидированном силикагеле [68]. 1 — первый адсорбционный цикл (обезгаживание при 200°C); 2 — первая десорбция; 3 — второй адсорбционный цикл (обезгаживание при 200°C); 4 — вторая десорбция (после достижения  $p/p_0=0.31$ ); 5 — третий адсорбционный цикл (обезгаживание при 25°C).

развили эту идею в своей обстоятельной статье [70], в которой они обобщили результаты более чем 15-летней работы ученых Бристольской школы, изучавших адсорбционные свойства различных форм активного угля. Им, в частности, были измерены изотермы адсорбции бензола при различных температурах на одном и том же образце угля (приготовленного термическим разложением поливинилиденхлорида) без промежуточной выгрузки образца из аппаратуры. Обезгаживание проводилось в конце цикла при той же температуре, при которой измерялась изотерма. В первом цикле (25°C) гистерезис отсутствовал



(табл. 4.13), однако во втором цикле, который проводился при 35°C, он уже наблюдался, а в третьем (45°C) заметно усиливался. Повторный цикл, проведенный при 25°C (цикл 5) (после цикла 4 при 40°C), дал изотерму с петлей гистерезиса, который все еще наблюдался после двухмесячного хранения и отжига образца при повышенной (305°C) температуре (цикл 7). Таким образом, гистерезис при низких давлениях связан с необратимой деформацией структуры адсорбента, которая приводит к возрастанию поглощения адсорбата при насыщении. Механизм, предложенный Эвереттом, предполагает необратимое внедрение молекул в поры молекулярного размера. Справедливость такого предположения подтверждает следующее наблюдение: если исследуемый адсорбент спрессовывали в таблетки при 0,172 ГПа, то на изотермах адсорбции *n*-гексана и циклогексана, измеренных при 25°C, петля гистерезиса наблюдалась, тогда как на изотермах адсорбции бензола, молекула которого несколько тоньше, петли не было; однако если образец таблетировали при значительно большем давлении (0,862 ГПа), что могло вызвать сужение пор, петля гистерезиса появлялась даже на изотермах адсорбции бензола.

Таблица 4.13. Адсорбция бензола на угле 8Р (выборочные данные) [70]

Номер цикла <sup>а</sup>	<i>T</i> , °C	<i>h</i> , % <sup>б</sup>	<i>w<sub>s</sub></i> , % <sup>в</sup>
1	25	0,00	35,5
2	35	0,12	35,5
3	45	0,50	36,3
4	40	0,27	38,2
5	25	0,42	38,2

Хранение в вакууме в течение 2 мес при комнатной температуре

6 | 25 | 0,37 | 36,5

Отжиг при 305°C в течение 80 ч

7 | 25 | 0,10 | 36,15

<sup>а</sup> Проводились в указанной последовательности.

<sup>б</sup> *h* — высота петли гистерезиса при  $p/p_0 = 0,25$ .

<sup>в</sup> *w<sub>s</sub>* — величина адсорбции при насыщении.

Результаты экспериментов, показанных на рис. 4.23, а, Мак-Энени [64] с достаточным основанием объяснил тем, что напряжения, возникающие при адсорбционном набухании, достаточны, чтобы вызвать деформацию структуры угля на коротких расстояниях. «Эффект памяти» в сетке угля приводит к тому, что

некоторое количество адсорбированного тетрагидрида углерода удерживается в цикле десорбции.

Набухание адсорбента можно непосредственно продемонстрировать результатами эксперимента (рис. 4.27) по адсорбции *n*-бутана на прессованном порошке каменного угля. (Очень похожие результаты получены и при изучении адсорбции этилхлорида.) В этих опытах измерялись одновременно линейное расширение, величина адсорбции и электропроводность. Все три полученные изотермы оказались очень похожими. Первая изотерма (рис. 4.27, а) демонстрирует гистерезис в адсорбции, вторая (рис. 4.27, б) демонстрирует гистерезис в изменении размеров образца при набухании, и третья изотерма (рис. 4.27, в) — гистерезис в изменении электропроводности. Уменьшение электропроводности ясно указывает на необратимое размыкание контактов частиц, следствием которого является образование между частицами узких промежутков, которые, как и сужения в микропорах, приводят к адсорбционному гистерезису.

В связи с обсуждаемым вопросом особого внимания заслуживает слоистый глинистый минерал монтмориллонит. Полярные молекулы необратимо внедряются в него в значительном количестве, что приводит к весьма заметному гистерезису (рис. 4.28). По-видимому, такое

необратимое внедрение обусловлено образованием связей между полярными молекулами и обменными катионами, содержащимися в слоях монтмориллонита, поскольку адсорбция неполярных молекул приводит к обычному гистерезису с петлей типа В, без гистерезиса при низких давлениях.

Насколько сильно твердое тело может расширяться при адсорбции, зависит от общей жесткости образца; для агломерированного образца (см. разд. 1.6), жесткость которого вы-

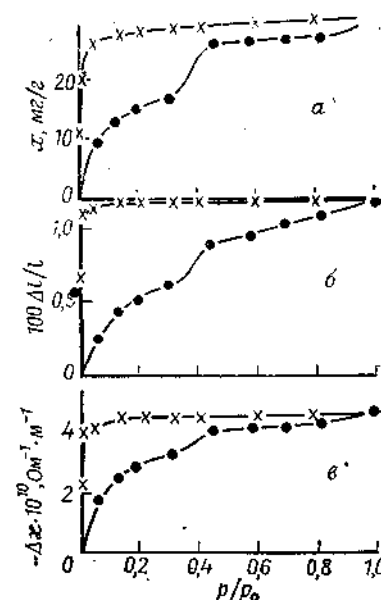


Рис. 4.27. Набухание и гистерезис при низких давлениях при адсорбции *n*-бутана на прессованных образцах порошкообразного каменного угля при 273 К [71].

Кривые зависимости от относительного давления: а — величины адсорбции; б — относительного (%) увеличения длины образца; в — уменьшения ( $-\Delta\sigma$ ) электропроводности. Приведенные кривые очень похожи на аналогичные кривые, полученные при изучении адсорбции.

сока, набухание играет относительно малую роль, и главной причиной гистерезиса при низких давлениях является активированное прохождение молекул в более широкие полости через

уже существующие сужения (см. разд. 4.5). Примером тому служат приведенные на рис. 4.23 изотермы бутана на активном угле.

Вода является одним из адсорбатов, наиболее легко проникающих в узкие проходы, поскольку молекула ее достаточно мала; вода способна регидратировать или регидроксигировать различные оксиды и растворять многие ионные твердые соединения. Эти причины обуславливают некоторые особенности поведения воды по сравнению с обычными адсорбирующими типом азота. Изучая свойства ряда хромогелей, приготовленных несколькими различными способами, Синг и соавторы измерили изотермы адсорбции воды и азота. Изотермы адсорбции воды показали наличие гистерезиса во всем диапазоне относительных давлений вплоть до самых малых давлений, в то время как на изотермах адсорбции азота петли

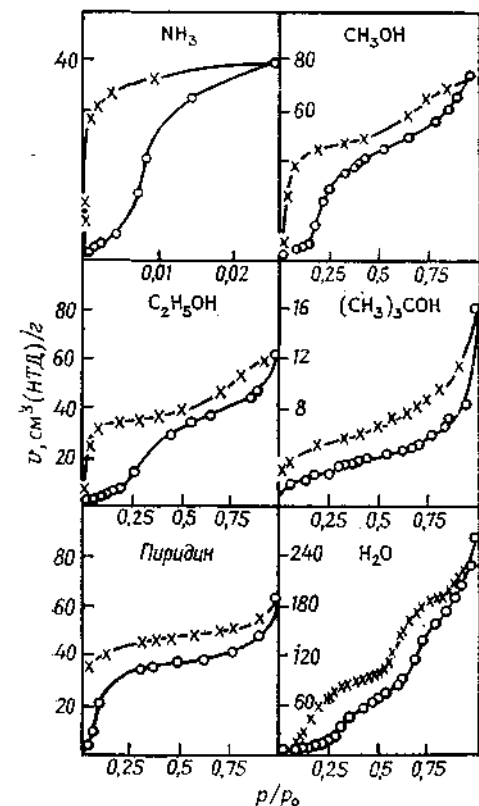


Рис. 4.28. Изотермы адсорбции полярных адсорбатов на природном монтмориллоните при 323 К (кружки — адсорбция, крестики — десорбция) [72].

гистерезиса отсутствовали. Значения  $A(N_2)$  и  $A(H_2O)$ , определенные методом БЭТ при  $a_m(N_2) = 0,162 \text{ нм}^2$  и  $a_m(H_2O) = 0,106 \text{ нм}^2$ , даны в табл. 4.14. Для большинства образцов  $A(H_2O)$  выше, чем  $A(N_2)$ , но особенно большое различие наблюдалось для гелей C и D. Очевидно, вода может проникать в поры (или в ведущие в поры сужения), которые слишком малы для молекул азота. При частичной регидратации

Таблица 4.14. Адсорбция азота при 77 К и воды при 293 К [73]

Гель	$A, \text{ м}^2/\text{г}^a$		$v_s, \text{ см}^3/\text{г}^b$		Тип изотермы	
	$N_2$	$H_2O$	$N_2$	$H_2O$	$N_2$	$H_2O$
A	150	174	—	—	II	II
B	49	172	—	—	II	II
C	1	267	0	0,096	I	I
D	1	232	0	0,089	I	I
E	165	94	0,145	0,146	IV	IV

<sup>a</sup> Измерен по методу БЭТ.

<sup>b</sup> Определен по адсорбции при насыщении, выраженной в объемах жидкости.

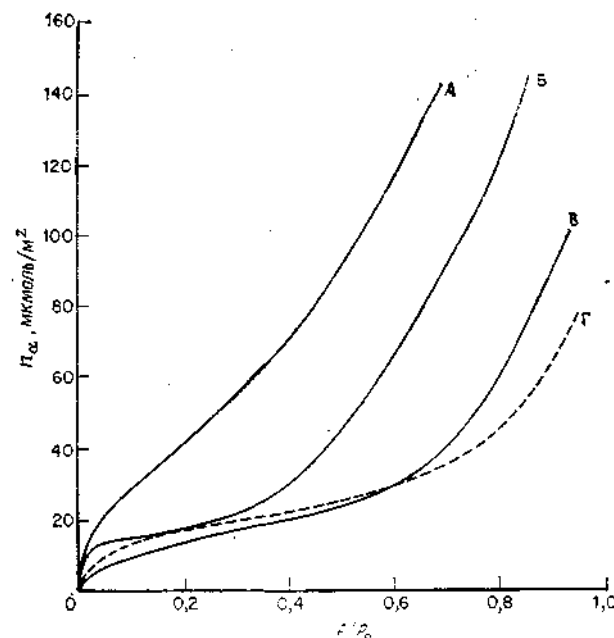


Рис. 4.29. Изотермы адсорбции паров воды на кальците (A—B), размолотом в шаровой мельнице (при различной продолжительности размола), и на осажденном карбонате кальция (Г) [74].

Продолжительность размола, ч: A — 1000; B — 150; Г — 22; обезгаживание проводилось при 25°C. На изотермах A—B наблюдается обширная петля гистерезиса при низких давлениях; на изотерме Г таковая отсутствует (чтобы не перегружать рисунок, десорбционные ветви изотермы опущены). Величины адсорбции отнесены к 1 м² удельной поверхности, определенной по методу БЭТ по азоту.

ионов  $\text{Sr}^{3+}$ , обусловленной их тенденцией к заполнению координационной сферы, возникают силы, приводящие к набуханию, что в свою очередь способствует дальнейшему проникновению молекул воды [73].

Грег и Гаммедж [74] изучали механизм проникания молекул воды вдоль трещин, образующихся при размоле кальцита на шаровой мельнице, на который, возможно, оказывает некоторое влияние начинающееся растворение. На полученных изотермах наблюдалась обширная петля гистерезиса, охватывающая всю область давлений; петля гистерезиса была особенно большой в тех случаях, когда образцы подвергались продолжительному размолу (рис. 4.29).

Рис. 4.26 показывает, что гистерезис при низких давлениях может вызываться регидроксилированием частично дегидроксилированного силикагеля [68]. Если адсорбентом является полностью дегидроксилированный силикагель, регидроксилирование приводит к значительному гистерезису, который детально рассматривается в гл. 5.

#### 4.7. Сужения в порах и метод преадсорбции нонана

Как уже отмечалось в разд. 4.4, Тайаб исследовал применимость метода преадсорбции нонана в тех случаях, когда измерялись изотермы адсорбции других, чем азот, адсорбтивов [27]. В качестве таковых были выбраны два органических соединения — *n*-гексан и тетрахлорид углерода, адсорбцию которых можно измерять при температуре, близкой к комнатной. Адсорбентами служили аммониевые соли трех гетерополикислот — кремнемолибденовой, фосфомолибденовой и фосфовольфрамовой, которые, как было показано методом адсорбции азота и нонана, представляют собой микропористые системы. Изотермы адсорбции измерялись весовым методом [75], и, чтобы упростить сравнение, величины адсорбции при построении изотерм были переведены в объемы жидкого адсорбата.

Некоторые из полученных результатов оказались совершенно неожиданными. Так, объем, адсорбированный вблизи насыщения («объем Гурвича»), для органических адсорбтивов был явно ниже, чем для азота, что в принципе можно объяснить молекулярно-ситовым эффектом, поскольку органические вещества имеют большие по размеру молекулы, чем азот. В то же время изотермы адсорбции как тетрахлорида углерода, так и гексана, полученные после преадсорбции нонана, располагались значительно выше, чем соответствующие изотермы азота. Типичные результаты (всего было измерено 28 изотерм адсорбции) показаны на рис. 4.30—4.32. По предложенному объяснению нонан блокирует входы в полости подобно пробке в горле

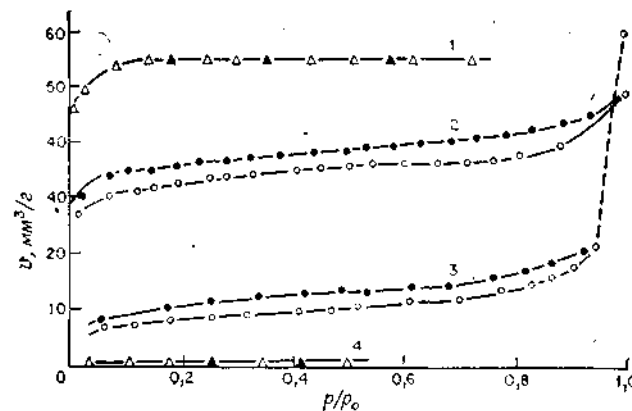


Рис. 4.30. Изотермы адсорбции на порошкообразном кремнемолибдате аммония [27].

1 и 4 — адсорбция азота при 77 К; 2 и 3 — адсорбция *n*-гексана при 298 К; изотермы 1 и 2 измерены до адсорбции *n*-нонана, а изотермы 3 и 4 — после его преадсорбции. Светлые кружки — адсорбция, темные — десорбция. Величины адсорбции выражены в мм³ жидкого адсорбтива.

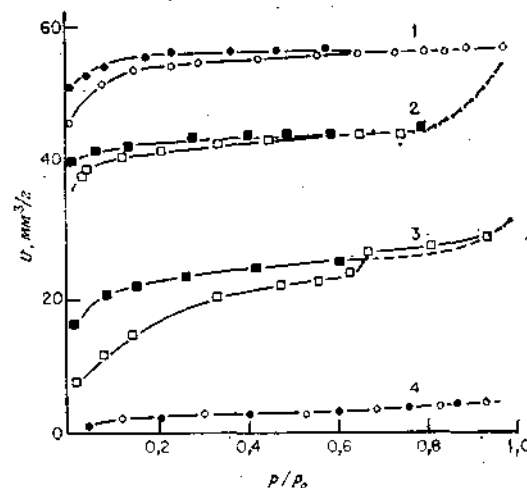


Рис. 4.31. Изотермы адсорбции на порошке фосфомолибдата аммония [27].

1 и 4 — адсорбция азота при 77 К; 2 и 3 — адсорбция тетрахлорида углерода при 298 К; изотермы 1 и 2 измерены до адсорбции нонана, а изотермы 3 и 4 — после его преадсорбции. Величины адсорбции выражены в мм³ жидкого адсорбтива.

бутылки, однако гексан и тетрахлорид углерода медленно диффундируют через эту «пробку» в полость, поскольку в отличие от молекул азота молекулы органических адсорбтивов способны диффундировать через такую пробку. Адсорбция органических адсорбтивов измеряется при более высоких температурах, и, кроме того, их растворимость в нонане выше. Диффузии органических адсорбтивов способствует также следующее обстоятельство: при измерении их адсорбции (298 К)

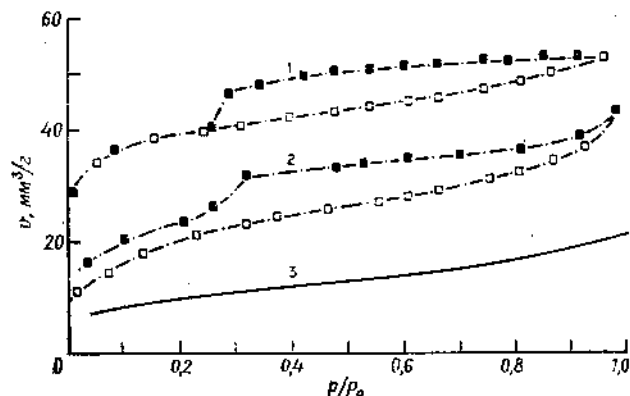


Рис. 4.32. Изотермы адсорбции тетрахлорида углерода при 298 К на спрессованном образце фосфовольфрамата аммония до адсорбции *n*-нонана (1) и после его преадсорбции (2).

Для сравнения показана изотерма адсорбции азота после преадсорбции *n*-нонана (3). Светлые значки — адсорбция, темные — десорбция.

*n*-нонан находится в жидком состоянии, тогда как при измерении адсорбции азота (77 К) он является твердым. Это объяснение соответствует также тому, что на изотермах адсорбции гексана и тетрахлорида углерода на образцах с преадсорбированным нонаном гистерезис наблюдается в области низких давлений.

Из сказанного следует, что применимость метода преадсорбции нонана для оценки микропористости ограничена такими адсорбтивами, как азот, адсорбция которых измеряется при температурах значительно ниже комнатной и которые имеют незначительную растворимость в твердом или жидком нонане.

#### 4.8. Другие замечания относительно узких пор

Знания, накопленные с тех пор, как была сформулирована концепция микропор, позволили разделить область микропор на два подкласса, различающихся механизмом их заполнения.

В каждом из них тем не менее величина адсорбции при данном относительном давлении больше, чем на открытой поверхности соответственно, и это превышение величин адсорбции видно на  $t$ -,  $\alpha_s$ - и сравнительных графиках.

Подкласс, характеризующийся поглощением при более низких давлениях, отличается значительно большим потенциалом взаимодействия (см. гл. 1) и, следовательно, большей энтальпией адсорбции. Поэтому поры полностью заполняются при очень низких относительных давлениях (иногда 0,01 или менее), так что изотермы круто поднимаются уже вблизи начала координат. Такое поведение характерно для цеолитовых молекулярных сит, причем повышение энергии адсорбции и крутизна изотермы зависят от природы взаимодействия адсорбат—адсорбент и от поляризуемости адсорбата [76, 77].

Для подкласса, характеризующегося поглощением при более высоких давлениях (вплоть до относительных давлений  $\sim 0,1-0,2$ ), увеличение энергии взаимодействия и энтальпии адсорбции относительно мало, и повышенная адсорбция есть следствие кооперативного эффекта. Природу этого «вторичного» процесса можно пояснить на примере адсорбции в упрощенной модели щелевидной поры (рис. 4.33). После того как на стенках поры образовался монослой, то в том случае, когда молекулы 1 и 2 адсорбируются друг против друга, вероятность адсорбции молекулы 3 возрастает. Увеличенное время пребывания в поре молекул 1, 2 и 3 стимулирует адсорбцию молекулы 4 и последующих молекул. Из-за кооперативного эффекта отдельные стадии так быстро сменяют друг друга, что, по существу, они представляют собой единый процесс. Эта модель является, конечно, чрезвычайно грубой, и в зависимости от геометрии каждой конкретной поры протекающий в ней процесс имеет свои особенности.

Для второго подкласса характерны изотермы с плавным изгибом. Таким образом, чисто микропористые твердые тела, содержащие оба подкласса микропор, дают изотермы I типа, очень круто поднимающиеся на начальном участке и затем более плавно переходящие в плато [78] (см. рис. 4.34). Возрастание энтальпии адсорбции в этой второй области изотермы

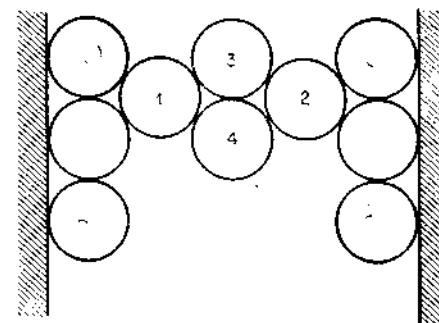


Рис. 4.33. Модель кооперативной адсорбции в щелевидной поре.

очень невелико; оно может быть даже меньше ошибки измерений; главной причиной повышенной адсорбции является возрастание энтропии адсорбции, обусловленное конфигурационными факторами.

Твердые тела, в которых кроме микропор имеются и мезопоры, дают изотермы адсорбции IV типа с петлей гистерезиса. Однако, как указывалось в гл. III, часто непосредственно перед петлей гистерезиса наблюдается область повышенной адсорбции, обусловленной обратимой капиллярной конденсацией.

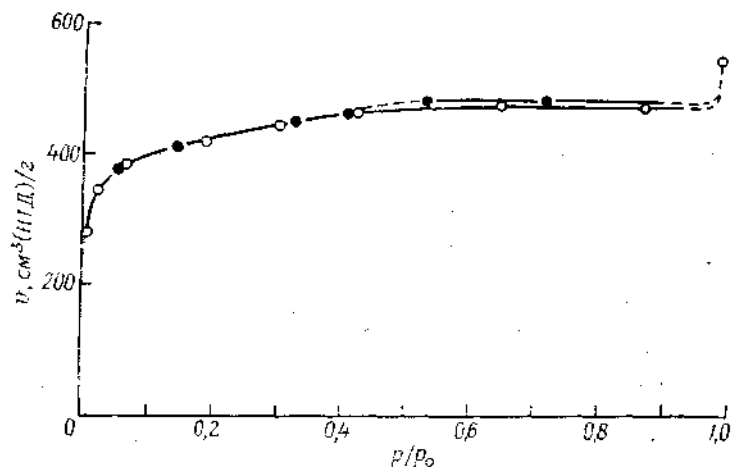


Рис. 4.34. Изотерма адсорбции азота при 77 К на ткани из углеродных волокон [78].

Правда, для этой области мениск может иметь искаженную форму из-за его малых размеров (см. разд. 3.7), однако механизм дополнительного поглощения в сущности характерен для капиллярной конденсации, т. е. явления, связанного с разностью давлений у поверхности раздела фаз.

Поэтому в общем случае в пористых телах, содержащих микро- и мезопоры, обычной капиллярной конденсации, которая описывается изотермой IV типа с петлей гистерезиса, предшествуют три процесса: адсорбционный процесс, происходящий в очень узких микропорах; кооперативный процесс, происходящий в более широких микропорах, и, наконец, процесс капиллярной конденсации, описываемый модифицированным уравнением Кельвина.

Граничные размеры пор, соответствующие каждому из этих процессов, конечно, зависят от геометрии пор и размеров  $\sigma$  молекул адсорбата. Можно ожидать, что для щелевидных пор

первый процесс протекает в порах размером порядка  $\sim 2\sigma$ , второй — в порах размером от  $2\sigma$  до  $5\sigma$ . Для пор более сложной формы, например, такой, какую имеют промежутки между малыми глобулами, эквивалентные диаметры несколько выше из-за более эффективного перекрывания адсорбционных силовых полей соседних частей стенок пор. Третий процесс — обратимая капиллярная конденсация — протекает только в тех случаях, если стенки щелевидных пор не строго параллельны друг другу; в порах другой формы обратимая капиллярная конденсация имеет место в области между  $\sim 5\sigma$  и нижней точкой петли гистерезиса. В пористых системах, содержащих поры самой разной формы, обратимая капиллярная конденсация происходит только в порах, имеющих соответствующую форму, а в основном объеме пор может параллельно идти необратимая капиллярная конденсация.

Приблизительные граничные значения ширины щелевидных пор для этих трех процессов, протекающих при адсорбции азота при 77 К, могут быть следующими:

первый процесс	второй процесс	третий процесс
$\sim 0,3$ до $\sim 0,7$ нм	$\sim 0,7$ до $\sim 1,8$ нм	$> \sim 1,8$ нм

Термин «супермикропоры» был предложен [79] для пор, в которых адсорбция имеет характер второго процесса. Поры, в которых происходит первый процесс, соответственно могут быть названы собственно микропорами (или ультрамикропорами [29, 30] или просто ультрапорами [80]).

В заключение следует сказать, что, прежде чем та или иная концепция или та или иная терминология [81] вполне утвердится, предстоит еще много работ.

## Литература

1. Gregg S. J., Stock R., Trans. Faraday Soc., 53, 1355 (1957).
2. Cadenhead D. A., Everett D. H., Conf. on Industrial Carbon and Graphite, p. 272, Society of Chemical Industry, 1958.
3. Langmuir I., J. Amer. Chem. Soc., 38, 2219 (1916); 40, 1368 (1918).
4. Barrer R. M., "Zeolites and Clay Minerals", p. 109, Academic Press, London and New York, 1978; Barrer R. M., Davies J. A., Proc. Roy. Soc., A320, 289 (1970).
5. Ruthven D. M., Loughlin K. F., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I., 68, 690 (1972).
6. Egerton T. A., Stone F. S., Trans. Faraday Soc., 66, 2364 (1970).
7. Culver R. U., Heath N. S., Trans. Faraday Soc., 51, 1569 (1976).
8. Everett D. H., Powl J. C., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I., 72, 619 (1976).
9. Pierce C., Wiley J. W., Smith R. N., J. Phys. Chem., 53, 669 (1949).
10. Stock R., Ph. D. Thesis, London University (1957).
11. Broad D. W., Foster A. G., J. Chem. Soc., 1945, 366.
12. Brown M. A., Foster A. G., J. Phys. Chem., 56, 733 (1952).

13. Dollimore D., Shingles T., J. Appl. Chem., 19, 218 (1969).
14. Goodman I. F., Ph. D. Thesis, London University, 1955.
15. Дубинин М. М., Заверина Е. Д. Ж. физ. химии, 23, 1129 (1949); Dubinin M. M., Quart. Rev. Chem. Soc., 9, 101 (1955).
16. Avery R. G., Ramsay J. D. F., J. Colloid. Interface Sci., 42, 597 (1973).
17. Dubinin M. M., in "Progress in Surface and Membrane Science" (eds. J. F. Danielli, M. D. Rosenberg and D. A. Cadenhead), Vol. 9, p. 1, Academic Press, New York and London, 1975.
18. Kiselev A. V., in "The Structure and Properties of Porous Materials" (eds. D. H. Everett and F. S. Stone), p. 51, Butterworths, London, 1958.
19. Bhamhani M. R., Cutting P. A., Sing K. S. W., Turk D. H., J. Colloid Interface Sci., 38, 109 (1972).
20. Polanyi M., in "The Adsorption of Gases on Solids", Disc. Faraday Soc., p. 316 (1932); de Boer J. H., Custers J. F. H., Z. Phys. Chem., 25B, 225 (1934).
21. Sing K. S. W., in "Colloid Science" (ed. D. H. Everett), Vol. 1, p. 10, Specialist Periodical Report, Chemical Society, London, 1973; Nicholson D., Sing K. S. W., in "Colloid Science" (ed. D. H. Everett), Vol. 3, p. 21, Chemical Society, London, 1979.
22. Anderson P. J., Horlock R. F., Trans. Faraday Soc., 65, 251 (1969).
23. Гурфейн Н. С., Добычин Д. П., Коплиценко Л. С. Ж. физ. химии, 44, 741 (1970); Ж. физ. химии, 44, 411 (1970).
24. Sing K. S. W., Chem. Ind., 1967, 829; Chem. Ind., 1968, 1520; Sing K. S. W., in "Surface Area Determination" (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), p. 25, Butterworths, London, 1970.
25. Aldcroft D., Bye G. C., Robinson J. G., Sing K. S. W., J. Appl. Chem., 18, 301 (1968); Aldcroft D., Bye G. C., Chigbo G. O., Trans. Brit. Ceram. Soc., 70, 19 (1971).
26. Gregg S. J., Langford J. F., Trans. Faraday Soc., 65, 1394 (1969); Langford J. F., Ph. D. Thesis, Exeter University, 1967.
27. Gregg S. J., Tayyab M. M., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 74, 349 (1978); Tayyab M. M., Ph. D. Thesis, Brunel University, 1971.
28. Nicolaou G. A., Teichner S. J., J. Chem. Phys., 66, 1816 (1969); Bye G. C., Howard C. R., J. Appl. Chem., 21, 324 (1971); Mievile R. L., J. Colloid Interface Sci., 41, 37 (1972); Jeziorowski H., Knozinger H., Meye W., J. Colloid Interface Sci., 50, 283 (1975); Saez Puche R., Alario Franco M. A., in "Characterisation of Porous Solids" (eds. S. J. Gregg, K. S. W. Sing and H. F. Stoeckli), p. 127, Soc. Chem. Ind. London, 1979.
29. Mikhail R. Sh., Brunauer S., Bodor E. E., J. Colloid Interface Sci., 26, 45, 54 (1968).
30. Brunauer S., in "Surface Area Determination" (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), pp. 70, 79, Butterworths, London, 1970.
31. Lecloux A., Pirard J. P., J. Colloid Interface Sci., 70, 265 (1979).
32. Parfitt G. D., Sing K. S. W., Urwin D., J. Colloid Interface Sci., 53, 187 (1975).
33. Parfitt G. D., Urwin D., Wiseman T. J., J. Colloid Interface Sci., 36, 217 (1971).
34. Brunauer S., Skalny J., Bodor E. E., J. Colloid Interface Sci., 39, 546 (1969).
35. Anderson R. B., J. Amer. Chem. Soc., 68, 686 (1946).
36. Brown C. E., Hall P. G., Trans. Faraday Soc., 67, 3558 (1971).
37. Lee J. A., Newnham C. E., J. Colloid Interface Sci., 56, 391 (1976).
38. Дубинин М. М., Радукевич Л. В. Докл. АН СССР, 55, 331 (1947).
39. Polanyi M., Verb. Deutsch. Physik. Ges., 16, 1012 (1914).
40. Dubinin M. M., in "Chemistry and Physics of Carbon" (ed. P. L. Walker), Vol. 2, p. 51, Marcel Dekker, New York, 1966; Stoeckli H. F., Chimia, 23, 727 (1974).

41. Dubinin M. M., in "Proceedings of the Conference on Industrial Carbon and Graphite", p. 219, Soc. Chem. Ind., London, 1958.
42. Huber U., Stoeckli H. F., Houriet J. Ph., J. Colloid Interface Sci., 67, 195 (1978).
43. Gregg S. J., J. Chem. Soc., 1943, 351.
44. Lamond T. G., Marsh H., Carbon, 1, 281, 293 (1964).
45. Dubinin M. M., in "Chemistry and Physics of Carbon" (ed. P. W. Walker), Vol. 2, p. 86, Marcel Dekker, New York, 1966.
46. Marsh H., Rand B., in Third Conference on Industrial Carbon and Graphite" (Soc. Chem. Ind.), p. 93, Academic Press, London and New York, 1970.
47. Dubinin M. M., Astakhov V. A., Adv. Chem. Ser. No. 102, p. 69 (1971).
48. Weibull W., J. Appl. Mech., 18, 293 (1951).
49. Stoeckli H. F., J. Colloid Interface Sci., 59, 184 (1977); Stoeckli H. F., Houriet J. Ph., Perret A., Huber U., in "Characterisation of Porous Solids" (eds. S. J. Gregg, K. S. W. Sing and H. F. Stoeckli), p. 31, Soc. Chem. Ind. London, 1979.
50. Dubinin M. M., Stoeckli H. F., J. Colloid Interface Sci., 75, 34 (1980).
51. Казанер М. Г. Ж. физ. химии, 33, 2202 (1959).
52. Klemperer D. F., in "Surface Area Determination", p. 55, Butterworths, London, 1970.
53. Granville A., Hall P. G., Hope C. J., Chem. and Ind., 1970, 435.
54. Walker P. L., Patel R. L., Fuel, 49, 91 (1970).
55. Помещиков В. Д., Поздеев В. В. Кинетика и катализ, 12, 794 (1971).
56. Avgul N. N., Bezus A. G., Dobrova E. S., Kiselev A. V., J. Colloid Interface Sci., 42, 486 (1973).
57. Maggs F. A. P., Research, 6, S13 (1953).
58. Zwietering P., van Krevelin D. W., Fuel, 33, 331 (1954).
59. Gregg S. J., Pope M. I., Fuel, 38, 501 (1959).
60. Marsh H., Wynne-Jones W. F. K., Carbon, 1, 281 (1964).
61. Barrer R. M., Quart. Rev. Chem. Soc., 3, 293 (1949); "Zeolites and Clay Minerals", p. 291, Academic Press, London and New York, 1978.
62. Gregg S. J., Olds R. M., Tyson R. F. S., in "Third Conference on Industrial Carbon and Graphite" (Soc. Chem. Ind.), p. 184, Academic Press, London and New York, 1970.
63. Barton S. S., Beswick F. G., Harrison B. H., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 68, 1647 (1972).
64. Dovaston N. G., McEnaney B., Weedon C. J., Carbon, 10, 277 (1972); McEnaney B., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70, 84 (1974).
65. Deitz V. R., Berlin E., J. Colloid Interface Sci., 44, 57 (1973).
66. Goodman I. F., Ph. D. Thesis, London University, 1955.
67. Quinn H. W., McIntosh R., in "Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity", II, p. 113, Butterworths, London, 1957.
68. Sing K. S. W., Madeley J. D., J. Appl. Chem., 4, 365 (1954).
69. Arnell J. C., McDermott H. L., in "Proceeding of the Second International Congress on Surface Activity", II, p. 113, Butterworths, London, 1957.
70. Bailey A., Cadenhead D. A., Davies D. H., Everett D. H., Miles A. J., Trans. Faraday Soc., 67, 231 (1971).
71. Pope M. I., Gregg S. J., Fuel, 39, 308 (1960).
72. Barrer R. M., Reay J. S. S., in "Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity", II, p. 79, Butterworths, London, 1957.
73. Baker F. S., Sing K. S. W., Stryker L. J., Chem. and Ind., 1970, 718; Baker F. S., Carruthers J. D., Day R. E., Sing K. S. W., Stryker L. J., Discuss. Faraday Soc. No. 52, p. 173 (1971).
74. Gammage R. B., Gregg S. J., J. Colloid Interface Sci., 38, 118 (1972); Gammage R. B., Ph. D. Thesis, Exeter University, 1964.

75. Cutting P. A., in "Vacuum Microbalance Techniques", Vol. 7, p. 71, Plenum Press, New York, 1970.
76. Soto I. L., Fisher P. W., Glessner A. J., Myers A. L., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 77, 157 (1981).
77. Atkinson D., Curthoys G., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 77, 897 (1981).
78. McLeod A., Sing K. S. W., unpublished work.
79. Dubinin M. M., in "Characterisation of Porous Solids" (eds. S. J. Gregg, K. S. W. Sing and H. F. Stoeckli), p. 1, Soc. Chem. Ind., London, 1979.
80. Kiselev A. V., Discuss. Faraday Soc., 52, 14 (1971).
81. Sing K. S. W., in "Characterisation of Porous Solids", p. 98, Soc. Chem. Ind., London, 1979.

### Дополнительная литература

1. Дубинин М. М. Изв. АН СССР, Сер. хим., 487 (1983).
2. Дубинин М. М. Изв. АН СССР, Сер. хим., 738 (1983).
3. Дубинин М. М. Ж. физ. хим., 49, 1305 (1965).
4. Дубинин М. М., Астахов В. А. Изв. АН СССР, Сер. хим., 5 (1971).
5. Беринг Б. П., Дубинин М. М. и др. Изв. АН СССР, Сер. хим., 22 (1971).
6. Dubinin M. M., Progr. Surface Membrane Sci., 9, 1 (1975).
7. Dubinin M. M., Stoeckli H. F., J. Colloid Interface Sci., 75, 34 (1980).
8. Дубинин М. М. Изв. АН СССР, Сер. хим., 9 (1981).
9. Дубинин М. М. Докл. АН СССР, 275, 1442 (1984).
10. Дубинин М. М., Катаева Л. И. и др. Изв. АН СССР, Сер. хим. (в печати).
11. Заграфская Р. В., Карнаузов А. П., Фенелонов В. Б. Кинетика и катализ, 17, 730 (1976); 20, 465 (1979).

## ИЗОТЕРМЫ АДсорбции III и V типов. ОСОБОЕ ПОВЕДЕНИЕ АДсорбированной ВОДЫ

### 5.1. Изотермы адсорбции III типа

Изотермы как III, так и V типов имеют характерную выпуклую по отношению к оси абсцисс ( $p/p_0$ ) форму, причем выпуклыми они становятся уже вблизи от начала координат. Изотерма III типа остается выпуклой на всем своем протяжении (рис. 5.1, а), в то время как на изотерме V типа при довольно высоких относительных давлениях (часто при  $p/p_0 \approx 0,5$  или даже выше) имеется точка перегиба, так что изотерма изги-

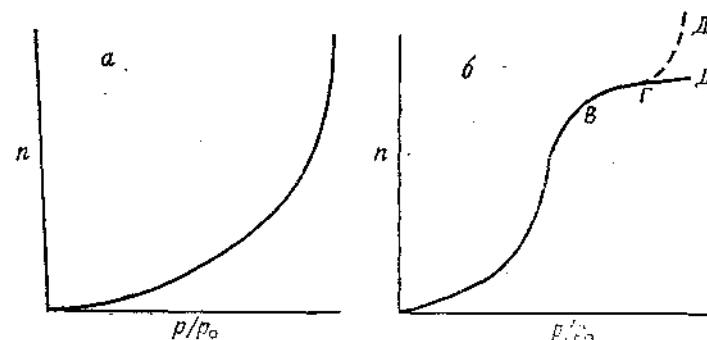


Рис. 5.1. Изотермы адсорбции III (а) и V (б) типов.

бается и в области полимолекулярной адсорбции принимает форму плато (ГД на рис. 5.1, б). Иногда при давлении, близком к давлению насыщенных паров, наблюдается подъем изотермы (участок ГД' на рис. 5.1, б), приписываемый адсорбции в крупных мезопорах и макропорах.

Изотермы адсорбции III и V типов характерны для слабого взаимодействия газ—твердое тело [1], причем изотермы III типа наблюдаются при адсорбции на непористых и макропористых твердых телах, а изотермы V типа — при адсорбции на мезопористых и микропористых.

В то время, когда была предложена классификация БДТ (1940 г.), такие изотермы были довольно редкими, и, хотя в последние годы в литературе приводились достаточно надежно измеренные изотермы таких типов, они все еще рассматриваются как несколько необычные.

Из-за слабого взаимодействия адсорбент-адсорбат поглощение газа при низких давлениях мало; однако, как скоро молекула оказывается адсорбированной, силы взаимодействия адсорбат—адсорбат промотируют дальнейшую адсорбцию, т. е. процесс имеет кооперативный характер, и изотерма становится выкруткой по отношению к оси давлений.

III и V типы изотерм могут описывать адсорбцию как неполярных, так и полярных молекул, если силы взаимодействия адсорбент—адсорбат в рассматриваемых системах относительно невелики.

Из числа полярных адсорбатов особый интерес представляет вода, так как для нее дисперсионный вклад в общую энергию взаимодействия необычно мал по сравнению с вкладом полярных взаимодействий. Баррер [2] рассчитал, что энергия дисперсионного взаимодействия воды с Н-шабазитом при 298 К составляет только 11,1 кДж/моль, т. е. немного меньше, чем молярная энтальпия конденсации (44,3 кДж/моль), которая включает вклады четырех водородных связей каждой молекулы воды с ее ближайшими соседями. Не удивительно поэтому, что адсорбция воды описывается изотермами III типа достаточно часто (см. разд. 5.5).

Влияние этих факторов лучше всего проследить на конкретных примерах и, чтобы примеры эти были убедительными, выбрать в качестве адсорбентов органические высокомолекулярные полимеры, например политетрафторэтилен, полиэтилен, полиметилметакрилат, полиакронитрил, которые дают ярко выраженные изотермы III типа при адсорбции воды или алканов вследствие слабого дисперсионного взаимодействия (рис. 5.2). В некоторых случаях изотермы измерялись при нескольких температурах, с тем чтобы можно было рассчитать  $q_{st}$ . На рис. 5.2, в начальные величины  $q_{st}$  несколько меньше молярной энтальпии конденсации  $q_L$ ; затем, по мере роста адсорбции, они приближаются к значению  $q_L$ . На рис. 5.2, г начальные величины  $q_{st}$  свидетельствуют о неоднородности поверхности.

Дисперсионное взаимодействие молекул газа с твердым телом определяется не только химическим составом его поверхности, но и поверхностной концентрацией центров взаимодействия [2]. Если концентрацию их можно существенно снизить преадсорбцией какого-либо адсорбата [6], то изотерма адсорбции II типа превратится в изотерму III типа. В качестве примера можно привести рутит, модифицированный преадсорбцией монослоя этанола. Изотерма адсорбции пентана на исходном рутите относится ко II типу (рис. 5.3, кривая А), однако после преадсорбции этанола она превращается в изотерму III типа (кривая Б). Похожие результаты получены в тех случаях, когда преадсорбтом служил гексанол-1 [7]. Еще один

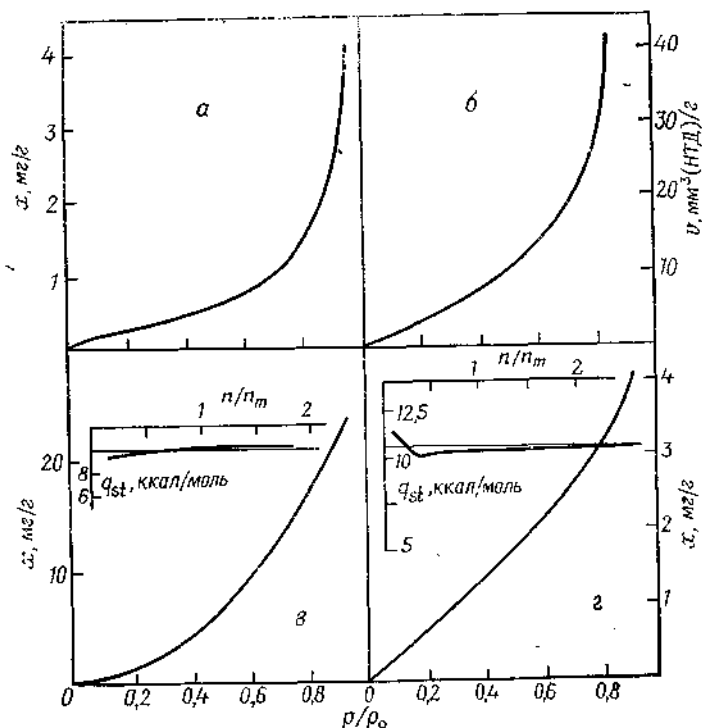


Рис. 5.2. Изотермы адсорбции III типа.

а — адсорбция *n*-гексана на политетрафторэтилене при 25°C [3]; б — адсорбция *n*-октана на политетрафторэтилене при 20°C [4]; в — адсорбция воды на полиметилметакрилате при 20°C [5]; г — адсорбция воды на бис(А-поликарбонате) (дioxане) при 20°C [5]. На вставках (в и г) показаны зависимости кривых теплот адсорбции от степени заполнения поверхности; горизонтальной линией отмечена молярная теплота конденсации.

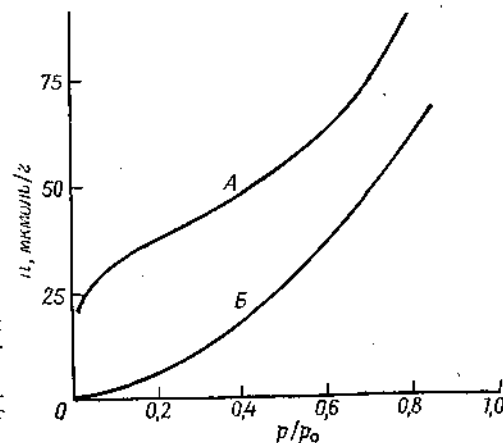


Рис. 5.3. Адсорбция паров пентана при 273 К на непористом рутите до и после модификации его поверхности преадсорбцией этанола [7].

А — исходная поверхность; Б — поверхность, содержащая 52 мкмоль/г этанола.



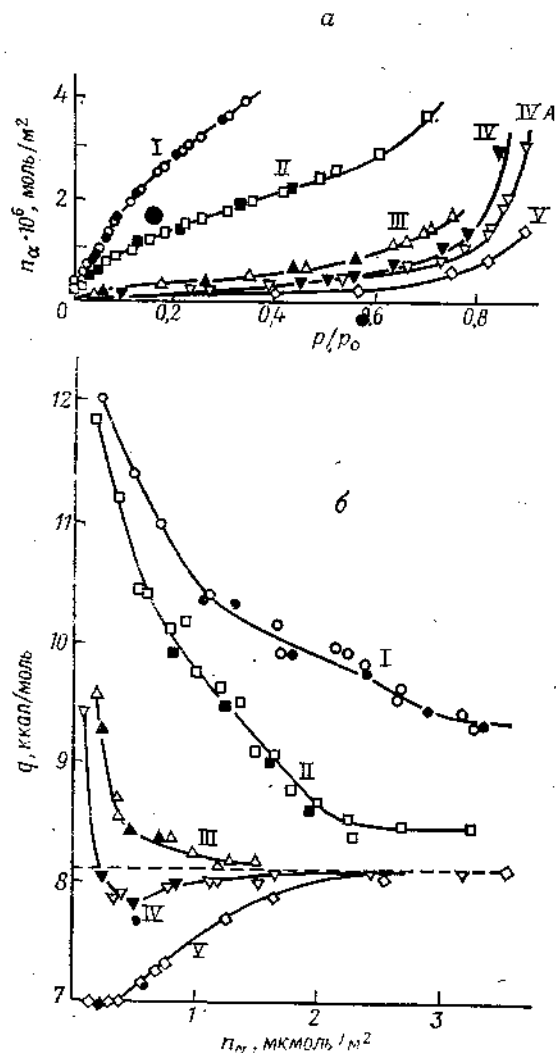


Рис. 5.4. Адсорбция паров бензола на кремнеземе (аэросиле), поверхность которого покрыта группами  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  [10].

Поверхностная концентрация групп  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ : 0 (I), 60 (II), 80 (III), 90 (IV и IVA) и 100 % (V). а — изотермы адсорбции; б — кривые зависимости дифференциальных теплот адсорбции от количества бензола, адсорбированного в расчете на единицу поверхности.

пример — преадсорбция амилового спирта на порошке кварца, предварительно подвергнутого влажному размолу. Адсорбция тетрахлорида углерода и *n*-октана на обработанном таким образом кварце также описывается изотермой III типа [8].

Интересный пример модифицирования энергетически однородной поверхности (изотермы адсорбции на которой являются ступенчатыми, т. е. VI типа) рассмотрен в работе [9]. Преадсорбция подходящего нелетучего адсорбата, такого, как этилен, при 77 К на графитированной саже приводит к изотерме адсорбции (например, аргона) III типа в области низких дав-

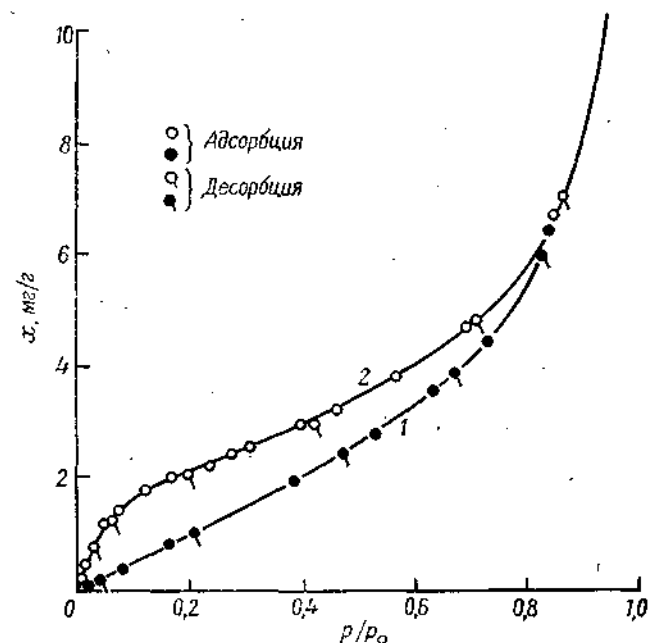


Рис. 5.5. Изотермы адсорбции бутана при 0°C на исландском шпате [11]. Образцы шпата размалывали в течение 1000 ч и далее обезгаживали при 25 (1) и 150°C (2).

лений. При этом первая ступень смещается в область более высоких давлений, а сами ступени становятся менее четкими.

Другой способ модифицирования поверхности — проведение химической реакции. В своем тщательно выполненном исследовании Киселев [10] обрабатывал гидроксिलированный силикагель триметилхлорсиланом, чтобы заместить полярные гидроксильные группы на неполярные триметилсилильные. Такое замещение ослабляет как дисперсионное, так и полярное взаимодействие. Тип изотерм адсорбции бензола на обработанных указанным способом образцах кремнезема (аэросила) по мере увеличения поверхностной концентрации  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -групп постепенно менялся от II к III (рис. 5.4, а). Кривые зависимости

теплоты адсорбции от ее величины соответственно постепенно снижались (рис. 5.4, б), а заключительная кривая, соответствующая уже III типу изотермы, имела, как и ожидалось, другую форму: теплота адсорбции постепенно увеличивалась от самого низкого начального значения до величины, близкой к теплоте конденсации.

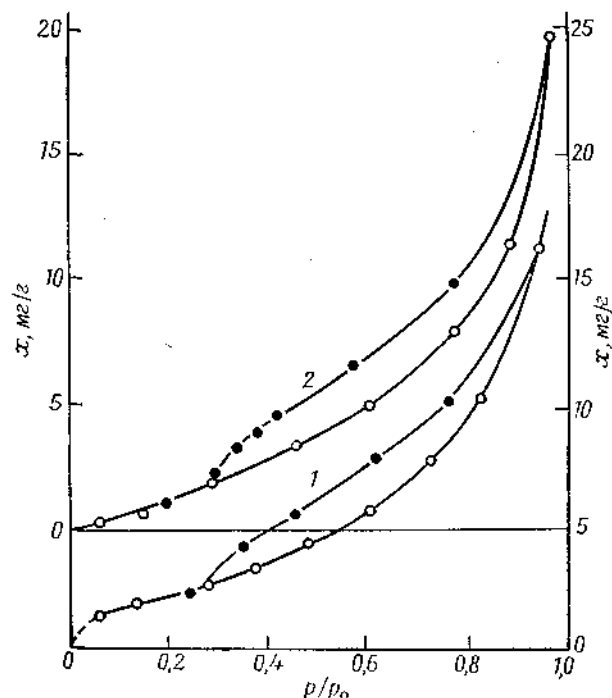


Рис. 5.6. Изотермы адсорбции при 25°C *n*-гексана на сульфате кальция [13], прокаленном при 280°C.

После прокаливания один из образцов сульфата кальция обезгаживали при 120°C (1), а другой сначала выдерживали в воде (чтобы получить состав  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,35 \text{H}_2\text{O}$ ) и затем обезгаживали при 25°C (2).

Интересные результаты получены также при изучении адсорбции бутана на измельченном в шаровой мельнице кальците [11]. Если обезгаживание образца велось при 150°C, физически адсорбированная вода удалялась и адсорбция бутана описывалась изотермой II типа, а константа  $S_{\text{БЭТ}}$  равнялась 26 (рис. 5.5, кривая 2). Если же обезгаживание проводилось при 25°C, на поверхности адсорбента оставался монослой молекул воды и соответствующая изотерма адсорбции бутана принадлежала к III типу (кривая 1). Хотя молекулы бутана неполярны, их

поляризуемость относительно высока ( $82,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  на молекулу), поэтому общая энергия взаимодействия бутана с ионной твердой поверхностью также довольно высока, что и приводит к II типу изотермы. Если поверхность твердого тела покрыта слоем адсорбированной воды, энергия взаимодействия адсорбент—адсорбат значительно снижается — вплоть до значения энергии слабого дисперсионного взаимодействия воды с бутаном; в результате получается III тип изотермы. Это объяснение подтверждается тем фактом, что изотермы адсорбции *n*-алканов на жидкой воде [12] (вычисленные по уравнению Гиббса по результатам измерения поверхностного натяжения воды в присутствии паров *n*-алканов) также принадлежат к III типу. Изотерма адсорбции циклогексана на высушенном осадке карбоната кальция также относится к III типу [13]. Результаты, полученные Стоком [13] при изучении адсорбции гексана на сульфате кальция, несколько отличаются: изотерма, полученная для образца, прокаленного при 280°C и обезгаженного при 120°C, принадлежит к IV типу; она имеет довольно пологий изгиб и петлю гистерезиса типа В. После добавления воды в количестве, достаточном для получения состава  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,35 \text{H}_2\text{O}$ , адсорбционная ветвь изотермы адсорбции гексана приобретала форму III типа, но петля гистерезиса сохранялась (рис. 5.6).

## 5.2. Применимость метода БЭТ к изотермам адсорбции III типа

В соответствии с тематикой настоящей книги особый интерес представляет вопрос о том, насколько метод БЭТ применим к изотермам адсорбции III типа для определения емкости монослоя и удельной поверхности.

Как уже указывалось, III тип изотерм соответствует уравнению БЭТ с константой  $S$  меньше двух (см. разд. 2.3). Если  $S=3$ , изотерму уже нельзя отнести к III типу, однако точка перегиба (при  $p/p_0 \approx 0,01$ ) едва заметна, и на первый взгляд может показаться, что это изотерма III типа. Данное обстоятельство имеет определенное значение, поскольку  $S \approx 3$  довольно обычна для изотерм, близких к III типу.

Обсуждая вопрос о том, насколько применим метод БЭТ к изотермам III типа, следует особо остановиться на такой ситуации, когда  $S=1$ . Подставляя  $S=1$  в уравнение (2.12), получаем следующее простое выражение:

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m} \quad (5.1)$$

так что обычный график БЭТ, представляющий собой зависимость  $(p/p_0)/n(1-p/p_0)$  от  $p/p_0$ , имеет вид прямой, парал-

лельной оси  $p/p_0$  и отстоящей от нее на  $1/n_m$ . Если  $C$  больше единицы, величину  $n_m$  можно, как обычно, определить по углу наклона графика БЭТ и величине отрезка, отсекаемого на оси ординат. Однако, поскольку при малых относительных давлениях график БЭТ отклоняется от прямой, иногда удобнее определить положение точки монослойного покрытия, установив относительное давление  $(p/p_0)_m$ , при котором  $n/n_m = 1$ . Прежде всего находят величину  $C$ . С этой целью сопоставляют экспериментальную изотерму с рядом заранее вычисленных по уравнению БЭТ изотерм адсорбции, записанных в виде выражения

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C(p/p_0)}{(1 - p/p_0)[1 + (C - 1)(p/p_0)]} \quad (5.2)$$

и имеющих различные значения  $C$  (1, 2, 3 и т. д., включая и дробные значения, если это необходимо). Зная величину  $C$ , можно определить относительное давление, соответствующее монослойному покрытию, из следующего соотношения:

$$(p/p_0)_m = (-1 \pm \sqrt{C}) / (C - 1) \quad (5.3)$$

Это соотношение получают из уравнения (5.2), подставляя в него  $n/n_m = 1$  и решая его относительно  $p/p_0$ . Из уравнения (5.3) следует, что  $C = 2$  соответствует  $(p/p_0)_m = 0,41$ ; если же  $C = 3$ , то  $(p/p_0)_m = 0,366$ , и, наконец, если  $C = 1$ , то  $(p/p_0)_m = 0,5$ .

При сопоставлении величин емкости монослоя, вычисленной по методу БЭТ из изотерм III типа, с результатами измерений, проведенных независимыми методами (например, по адсорбции азота), часто наблюдаются значительные расхождения. Несколько типичных примеров таких определений приведено в табл. 5.1. Сравнение величин емкости монослоя, вычисленных по уравнению БЭТ, с соответствующими независимо определенными величинами (четвертый и пятый столбцы) показывает, что в некоторых случаях (например, для  $\text{TiO}_2$ ) эти величины достаточно хорошо согласуются, однако в большинстве приведенных примеров расхождения довольно велики. Тем не менее такое расхождение не должно вызывать удивления, поскольку для рассматриваемого типа изотерм модель БЭТ является нереалистической. Как подчеркивалось в гл. 2, получить достоверную величину емкости монослоя из изотермы адсорбции можно лишь в том случае, если образование монослоя фактически заканчивается до начала формирования полислоев, так что на изотерме четко наблюдается точка (точка Б), соответствующая этому условию. Однако в системах, которые дают изотермы III типа, еще до завершения образования монослоя на некоторых участках поверхности уже начинают образовываться полислои.

Таблица 5.1. Сравнение емкости монослоя  $n_m(X)$ , вычисленной по уравнению БЭТ из изотерм III типа для адсорбтива  $X$  и определенной независимыми методами

Система <sup>a</sup>	C	$(n/p_0)_m$	$n_m$		$a_m(X)$ , нм <sup>2</sup>	Литература
			из $(p/p_0)_m$	независимо определенная б		
1. $\text{MgO} - \text{CCl}_4$	2,3	0,41	160 мг/г	80 мг/г	0,37	14
2. $\text{SiO}_2 - \text{CCl}_4$	3	0,37	3,1 мкмоль/м <sup>2</sup>	4,5 мкмоль/м <sup>2</sup>	0,37	15
3. $\text{SiO}_2 - \text{CCl}_4$	2	0,41	0,46 ммоль/г	0,69 ммоль/г	0,37	16
4. $\text{CaCO}_3(\text{мод. H}_2\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_{10}$	2	0,41	2,25 мг/г	~ 1,8 мг/г	0,40	11
5. $\text{CaCO}_3(\text{мод. H}_2\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_{12}$	~ 1	~ 0,50	2,8 мг/г	6,1 мг/г	—	13
6. $\text{TiO}_2(\text{мод. C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \text{C}_6\text{H}_{12}$	1	0,50	27,6 мкмоль/г	27,4 мкмоль/г	0,45	7
7. $\text{H}_2\text{O}(\text{жидк.}) - \text{C}_6\text{H}_{12}$	~ 2	~ 0,41	0,85 мкмоль/м <sup>2</sup>	3,7 мкмоль/м <sup>2</sup>	0,45	12

<sup>a</sup> 2 —  $\text{SiO}_2$  (франсил); 3 —  $\text{SiO}_2$  (TK800); 4, 5 —  $\text{CaCO}_3$ , модифицированный монослоем  $\text{H}_2\text{O}$ ; 6 —  $\text{TiO}_2$ , модифицированный монослоем  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

<sup>б</sup> 1, 2, 3, 4, 6 из  $A(\text{N}_2)$ ; 5 — по точке Б на изотерме адсорбции  $X$  на немодифицированном  $\text{CaCO}_3$ ; 7 — из уравнения Габбса.

<sup>в</sup> Величина, принятая при вычислении независимой величины  $n_m$  из  $A(\text{N}_2)$  или точки Б.

Поэтому можно заключить, что для оценки емкости моно- слоя из изотерм адсорбции III типа (как и V типа) метод БЭТ неприменим.

### 5.3. Использование $\alpha_s$ -графиков для определения удельной поверхности из изотерм адсорбции III типа [17, 18]

Изотермы адсорбции III типа, например изотерму адсорбции адсорбтива  $G$  на твердом теле  $S$ , можно, однако, использовать для определения удельной поверхности  $S$ , если имеется стандартный образец, дающий возможность построить стандартную  $\alpha_s$ -кривую для адсорбции  $G$  на  $S$ .

Если изотерма адсорбции  $G$  на исследуемом образце аффинна с изотермой адсорбции на стандартном (эталонном) образце,  $\alpha_s$ -график имеет вид прямой, проходящей через начало координат, тангенс угла наклона которой равен отношению  $A$  (исследуемого образца)/ $A$  (эталоны). Поскольку  $A$  эталона известна, удельную поверхность образца легко определить.

В качестве примера приведем результаты, полученные Сингом и сотр. [18] при изучении четырех непористых образцов кремнезема. Для всех четырех были измерены изотермы адсорбции азота при 77 К и тетрахлорида углерода при 293 К, и один из них (непористый кремнезем франсил) был взят в качестве эталона при построении  $\alpha_s$ -кривой по тетрахлориду углерода [17]. АбэТ всех образцов была рассчитана по азоту и тетрахлориду углерода по соответствующим графикам БЭТ; для  $\text{CCl}_4$  была принята  $a_m = 3,7 \text{ нм}^2$ . Естественно, что величины удельной поверхности, рассчитанные по азоту и  $\text{CCl}_4$ , очень плохо согласуются между собой (табл. 5.2, второй и четвертый столбцы).

Таблица 5.2. Удельные поверхности непористых образцов кремнезема, вычисленные методом БЭТ и  $\alpha_s$ -методом из изотерм адсорбции азота (77 К) и тетрахлорида углерода (298 К) \* [18]

Образец	$A(\text{N}_2)$ , $\text{м}^2/\text{г}$		$A(\text{CCl}_4)$ , $\text{м}^2/\text{г}$	
	по методу БЭТ	по $\alpha_s$ -методу	по методу БЭТ	по $\alpha_s$ -методу
Франсил	38,7	—	18	—
TK 70	36,3	35,6	27	35,8
TK 800	154	153	69	153
Аэросил 200	194	193	116	190

\* При построении  $\alpha_s$ -графиков использованы стандартные изотермы адсорбции соответственно  $\text{N}_2$  и  $\text{CCl}_4$  на франсиле. Для расчета  $A(\text{CCl}_4)$  по методу БЭТ использована  $a_m(\text{CCl}_4) = 0,37 \text{ нм}^2$ .

В то же время величины удельной поверхности, определенные по  $\alpha_s$ -графикам для  $\text{CCl}_4$ , очень хорошо согласуются с величинами удельной поверхности, определенными по азоту (второй, третий и пятый столбцы).

Необходимо заметить, что этот метод не требует никаких предположений о величинах молекулярной площади адсорбата, а также не требует подчинения экспериментальных изотерм адсорбции ни уравнению БЭТ, ни любому другому уравнению. Метод применим и к мезопористым твердым телам; в этом случае используется начальный участок  $\alpha_s$ -графика — от точки начала координат и до точки подъема, обусловленного началом капиллярной конденсации. Таким образом, метод дает возможность сочетать надежность определения удельной поверхности по БЭТ при использовании азота с преимуществом простых измерений изотермы адсорбции тех адсорбтивов, для которых эти измерения возможны при комнатной или близкой к ней температуре.

### 5.4. Влияние пористости

#### Мезопористость

В гл. 3 обсуждалось влияние мезопористости на превращение изотерм II типа в изотермы IV типа. При этом в качестве примера рассматривались опыты, в которых непористые порошки путем прессования превращались в мезопористые твердые тела. Аналогичные эксперименты, демонстрирующие превращение изотерм III типа в изотермы V типа, отсутствуют, однако доказательства таких превращений, правда не столь прямые, все же имеются. Так, Киселев [19] измерил изотермы адсорбции  $n$ -пентана на нескольких разновидностях кремнезема и далее, как показано на рис. 5.7, совместил эти изотермы, отнеся полученные величины адсорбции к единице поверхности, предварительно определенной по адсорбции азота. Кривая  $A$  — изотерма адсорбции на кварце и стекле пирекс, т. е. двух фактически непористых адсорбентах, кривая  $B$  — изотерма адсорбции на силикагеле, имеющем входы в поры диаметром около 10 нм (см. гл. 3). Обе кривые практически полностью совпадают до точки начала петли гистерезиса на изотерме  $B^*$ ; загиб изотермы  $B$  в ее верхней части (как и рассмотренное в разд. 3.1 превращение изотермы II типа в изотерму IV типа) отчетливо

\* Это не совсем верно: изотермы расходятся еще до начала петли гистерезиса. Соответствующий подъем изотермы на силикагеле вызван обратной капиллярной конденсацией в области точек контакта его глобул, приводящей к образованию кольцевых манжет жидкого конденсата. — Прим. перев.

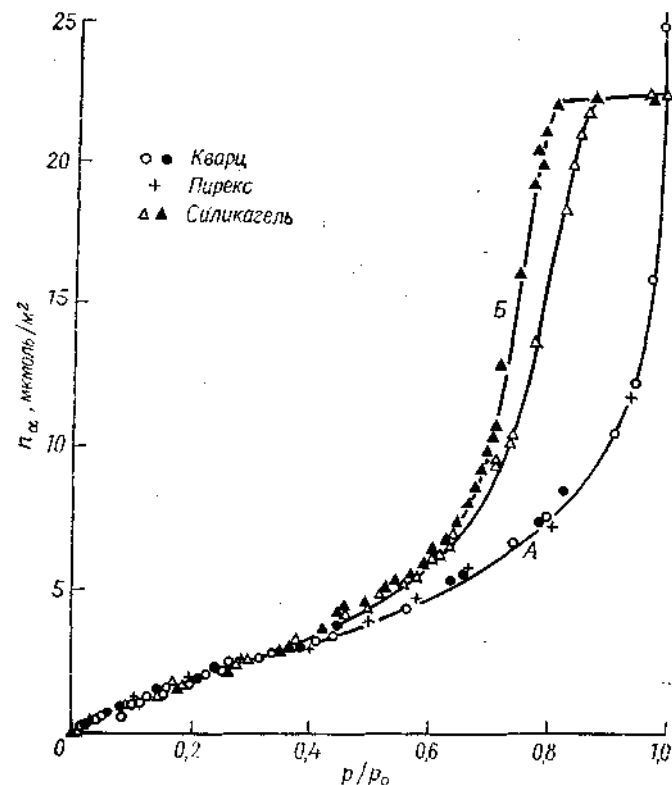


Рис. 5.7. Изотерма адсорбции паров *n*-пентана на кварце и стекле пирекс (А) и широкопористом силикагеле (Б) (зачерненные значки — десорбция) [19].

говорит о наличии в силикагеле мезопор. Из рис. 5.7 видно, что изотермы адсорбции не являются точно изотермами III или V типа, поскольку на них можно отметить точку перегиба в области низких давлений (сравнение с модельными изотермами III типа по способу, рассмотренному в разд. 5.2, показывает, что  $S \approx 3$ ). Однако наблюдаемое отклонение формы изотерм от истинных изотерм III и V типов в данном случае не играет существенной роли.

Рис. 5.8 показывает, что исследованный в работе [13] силикагель является мезопористым, поскольку изотерма адсорбции бензола на нем относится к IV типу (кривая А). Циклогексан в отличие от бензола не способен к специфической адсорбции (см. разд. 1.2), и его изотерма адсорбции выпукла по отношению к оси абсцисс в области низких давлений. Тем не менее эта изотерма подобна изотерме адсорбции бензола и наблюдаемая

петля гистерезиса типична для капиллярной конденсации в мезопористой системе. Плато на каждой из изотерм соответствует полному заполнению пор, что подтверждается фактическим (в пределах экспериментальных ошибок) совпадением величин

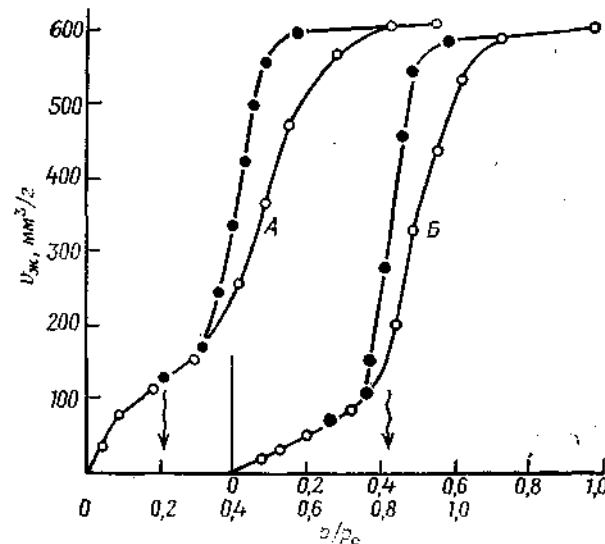


Рис. 5.8. Изотермы адсорбции при 25°C бензола (А) и циклогексана (Б) на мезопористом силикагеле (зачерненные значки — десорбция) [13].

адсорбции при насыщении, если они выражены в виде объемов жидкого адсорбата: 597 мм³/г для бензола и 601 мм³/г для циклогексана.

Далее будут рассмотрены другие примеры, относящиеся к системе вода—кремнезем.

### Микропористость

Увеличение энергии взаимодействия в микропорах детально обсуждалось нами в гл. 4. При этом подчеркивалось, что критический размер пор  $d$ , при котором это увеличение становится ощутимым, возрастает с увеличением размера  $\sigma$  молекулы адсорбата, так что для оценки влияния сужения пор существенное значение имеет параметр  $d/\sigma$ , а не  $d$ . Причина этого состоит в следующем: дисперсионное взаимодействие усиливается с ростом поляризуемости, а последняя тем больше, чем больше размер молекул (см. разд. 1.3).

Тетрахлорид углерода имеет особенно высокую поляризуемость [ $\alpha(\text{CCl}_4) = 10,1 \cdot 10^{-24}$ , а  $\alpha(\text{N}_2) = 1,73 \cdot 10^{-24}$  и  $\alpha(\text{CO}_2) = 2,59 \cdot 10^{-24}$  см³/молекулу], поэтому на его адсорбцию сужение

пор должно влиять особенно сильно. На рис. 5.9 показаны результаты проведенного Каттингом и Сингом [15, 17] изучения адсорбции тетрахлорида углерода при 20°C на различных образцах силикагеля. Изотермы адсорбции на двух непористых образцах кремнезема — франсиле и ТК 800 (кривые А и Б) — близки к III типу, величина  $C$  равна трем, что указывает на

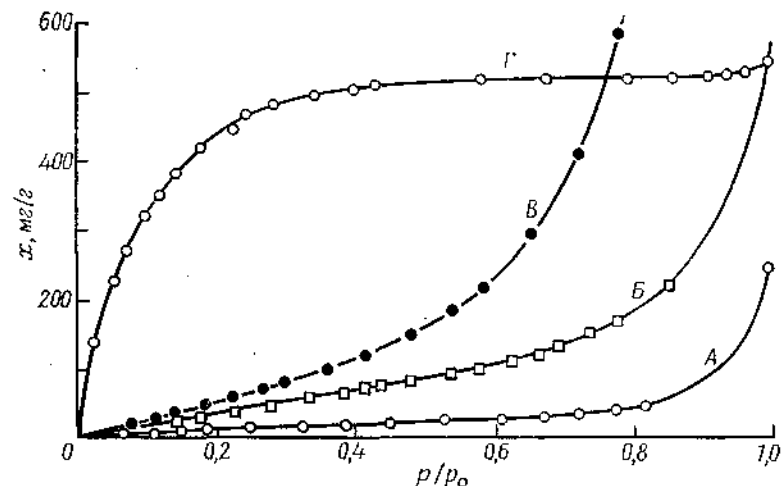


Рис. 5.9. Изотермы адсорбции тетрахлорида углерода при 20°C на различных образцах кремнезема [15, 17].

А — франсил (непористые частицы), Б — ТК800 (непористые частицы), В — мезопористый силикагель, Г — микропористый силикагель.

слабое взаимодействие между кремнеземом и тетрахлоридом углерода. Изотерма адсорбции на силикагеле, который по адсорбции азота охарактеризован как мезопористый, также принадлежит к III типу (кривая В). Однако изотерма адсорбции на микропористом образце (микропористость демонстрируют  $\alpha_s$ -графики по азоту) принадлежит к I типу (кривая Г). Таким образом, усиление взаимодействия адсорбат—адсорбат в микропорах приводит к изменению характера адсорбции — переходу от послойного заполнения к объемному — и соответствующему изменению формы изотермы от выпуклой к вогнутой по отношению к оси давлений.

### 5.5. Особое поведение адсорбированной воды

#### На углеродных адсорбентах

Как уже указывалось, энергия взаимодействия воды с неполярными твердыми телами очень мала. Поэтому величина адсорбции воды на них много меньше, чем величина адсорбции

неполярных адсорбтивов, имеющих большие по размеру, а поэтому и более поляризуемые молекулы; энергия взаимодействия последних соответственно значительно больше [48]. Рис. 5.10 очень наглядно демонстрирует различие в поведении воды и гексана на неполярном адсорбенте — графитированной саже [20]. Хотя в обоих случаях имеет место только дисперсионное взаимодействие, оно значительно сильнее для углеводорода

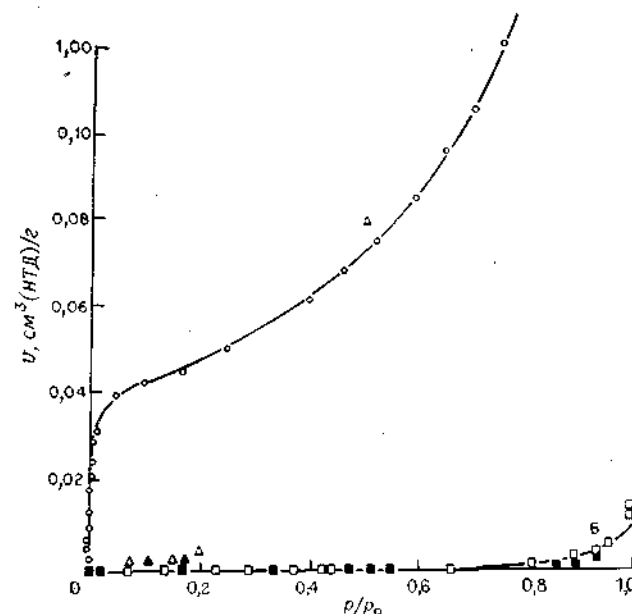


Рис. 5.10. Изотермы адсорбции *n*-гексана (А) и воды (Б) на графитированной саже (зачерненные значки — десорбция) [20].

из-за его длинно-цепочечной структуры (цепь может лежать на поверхности), что приводит ко II типу изотермы.

Поскольку молекула воды склонна к образованию водородной связи, изотерма адсорбции воды особенно чувствительна к степени поляризации поверхности адсорбента. Как показали эксперименты, удаление полярных групп с поверхности приводит к значительному снижению адсорбции и полученные изотермы адсорбции имеют отчетливо выраженный характер изотерм III типа. Так, на рис. 5.11, взятом из работы Киселева и Ковалевой [21], показана адсорбция паров воды на окисленной саже, с которой хемосорбированный кислород и другие полярные группы, такие, как OH и COOH, последовательно удалялись нагреванием в вакууме или в водороде. Чтобы полностью

удалить с поверхности все полярные группы, адсорбент в заключение нагревали при 3200°C. На рис. 5.11 очень четко видно прогрессирующее снижение изотерм адсорбции, причем в последних трех случаях, пока относительное давление не достигло 0,5, величина адсорбции была настолько мала, что ее едва удавалось измерить.

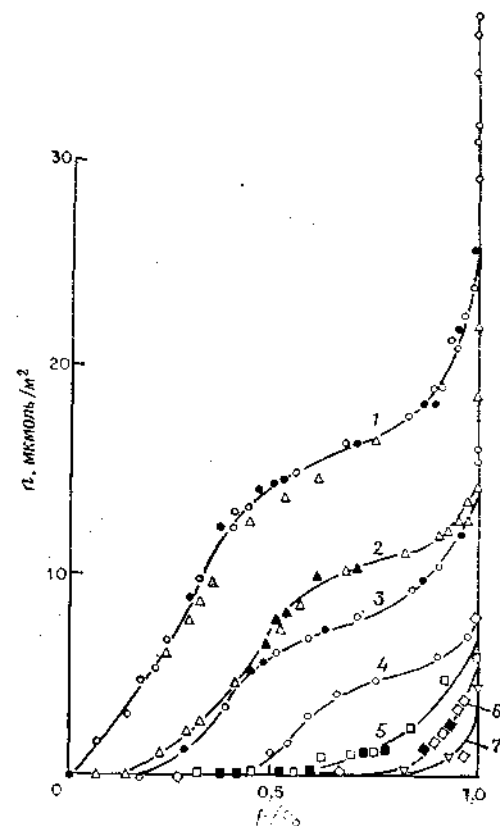


Рис. 5.11. Адсорбция паров воды на окисленной саже [21].

Образцы сажи предварительно нагревали в вакууме при 200 (1), 950 (2) и 1000°C (3) или в потоке водорода при 1100 (4), 1150 (5), 1700 (6) и 3200°C (7).

хемосорбированного каждым образцом кислорода вычислялось по потере массы после окончательного обезгаживания при 950°C.

Полагая, что кислород хемосорбируется только на ребрах кристаллитов углерода, можно принять, что средняя поверхность, приходящаяся на каждый хемосорбированный атом

Уокер и сотр. [22] провели подробное исследование ряда образцов графита (графитированной сажи) и установили зависимость адсорбции воды от количества кислорода, хемосорбированного на поверхности графита. Отдельные группы образцов сначала активировали в потоке кислорода при 500°C до разной степени обгара. Далее образцы каждой группы подвергали такой обработке, чтобы получить различное и известное содержание хемосорбированного кислорода. С этой целью каждый образец сначала обезгаживали при 950°C, после чего выдерживали в атмосфере кислорода, чтобы поверхность образца насытилась кислородом, и в заключение вновь обезгаживали при температуре от 350 до 950°C, чтобы получить разную степень покрытия поверхности. Количество

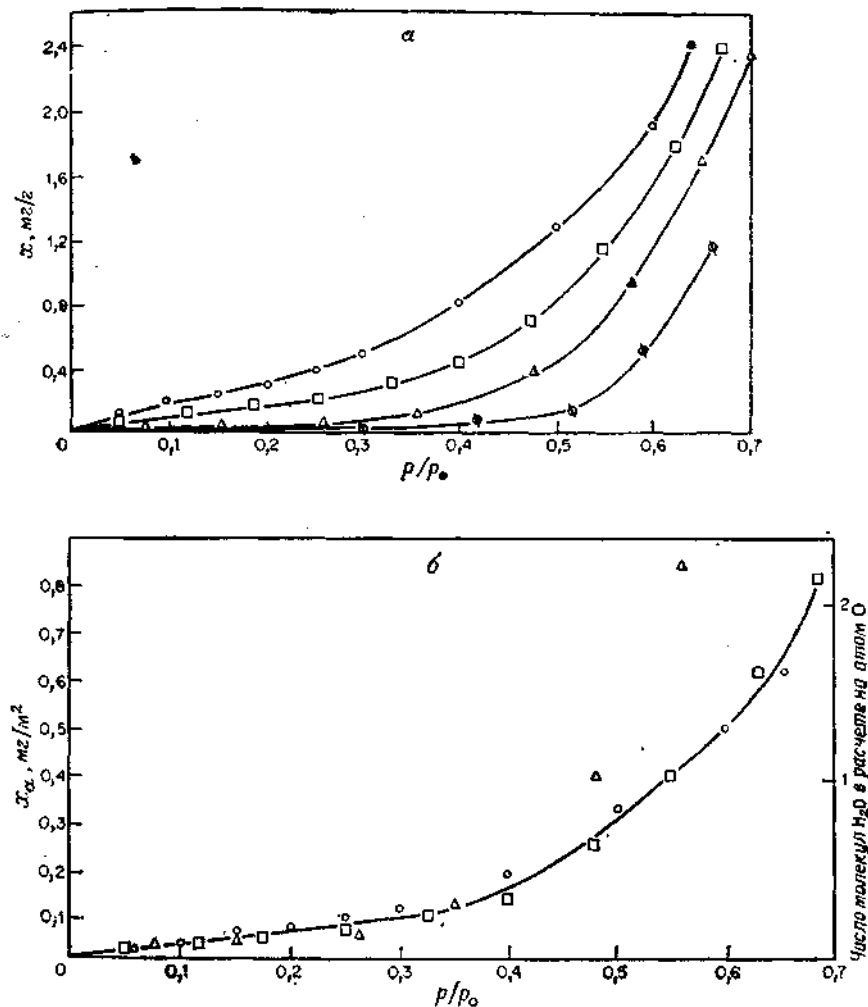


Рис. 5.12.

а — изотермы адсорбции воды при 20°C на графите (активированном до степени обгара 24,9%), активная поверхность которого содержит различное число кислородных комплексов [22]; б — те же результаты, представленные в виде зависимости величины адсорбции в расчете на 1 м² активной поверхности (левая шкала) и в виде зависимости числа молекул воды, приходящихся на каждый атом хемосорбированного кислорода (правая шкала).

кислорода, равна средней площади, занимаемой одним реберным атомом углерода, т. е. составляет 0,083 нм². Зная содержание хемосорбированного кислорода, можно вычислить активную удельную поверхность каждого образца. Изотермы адсорбции воды (все III типа) последовательно сдвигаются вниз по мере

того, как уменьшается содержание кислорода (рис. 5.12, а). Однако если построить зависимость количества (мг) адсорбированной воды, приходящейся на 1 м<sup>2</sup> активной поверхности, то почти все точки различных изотерм располагаются друг к другу значительно ближе, практически ложатся на общую кривую; исключение составляют лишь две точки, полученные при давлении  $p/p_0 \approx 0,5$  (рис. 5.12).

Природа наблюдаемых закономерностей становится особенно ясной, если на оси ординат (правая шкала рис. 5.12, б) откладывать число молекул воды, приходящееся на один атом хемосорбированного кислорода. При этом сразу же становится видно, что количество адсорбированных молекул воды пропорционально количеству хемосорбированных атомов кислорода [27]. Однако, поскольку площадь одного адсорбционного места составляет только 0,083 нм<sup>2</sup>, а минимальная площадь, необходимая для адсорбированной молекулы воды, равна 0,105 нм<sup>2</sup>, любая простая модель полимолекулярной адсорбционной пленки, включающей плотноупакованный монослой, в котором каждая молекула воды связана с кислородом, является неприемлемой. Как уже подчеркивалось в разд. 5.2, в тех системах, для которых типичны изотермы III типа, невозможно разделить процессы образования монослоя и полислоев: адсорбция происходит скорее всего по кооперативному механизму (включая в случае адсорбции воды образование водородных связей), описать который детально пока не представляется возможным.

Тем не менее представляет интерес вычислить по методу БЭТ емкость монослоя из общей изотермы, показанной на рис. 5.12, б. Хотя изотерма не описывается точно уравнением БЭТ, найдено, что изостерическая чистая теплота адсорбции равна нулю, так что можно полагать, что  $C = 1$ . Поскольку емкость монослоя по БЭТ соответствует, согласно рис. 5.12, б, примерно 0,8 молекулы воды в расчете на один атом кислорода, то, исходя из этого, количество хемосорбированного в монослой кислорода можно приблизительно оценить для графитированной сажи из изотерм адсорбции воды.

Как будет показано далее, аналогичные результаты получены для системы кремнезем—вода, для которой емкость монослоя по БЭТ для воды, вычисленная из изотермы ее адсорбции, приблизительно равна содержанию гидроксильных групп на поверхности кремнезема.

Можно ожидать (по аналогии с адсорбцией тетрахлорида углерода на кремнеземе), что наличие микропор в угле должно привести к I типу изотерм адсорбции воды, если вклад мезопор и внешней поверхности незначителен. В действительности, однако, I тип изотерм почти никогда не наблюдается: изотермы адсорбции воды в начальной области выпуклы по отношению

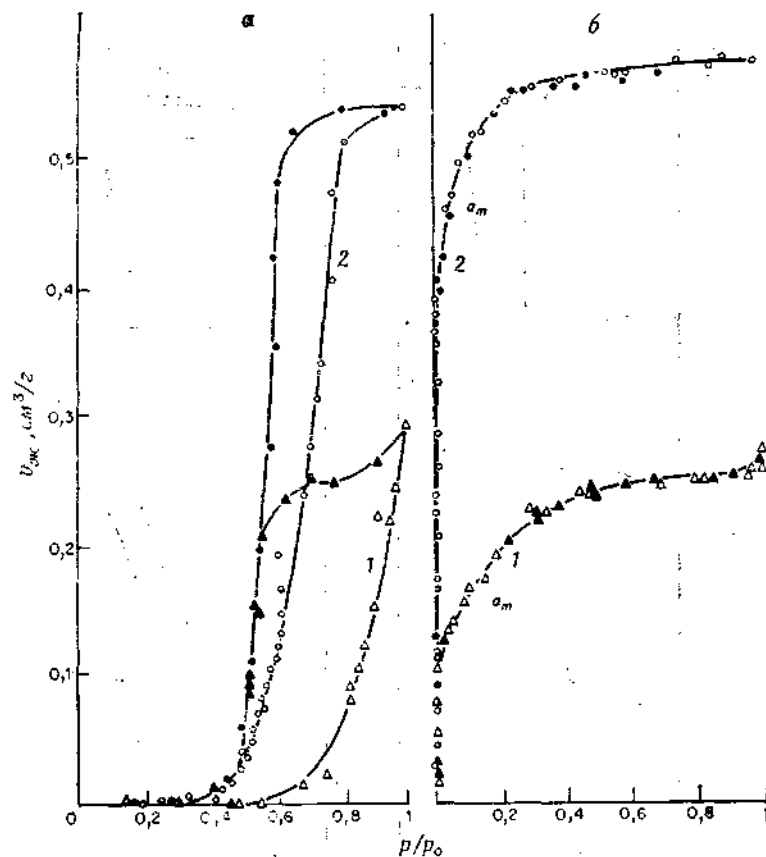


Рис. 5.13. Изотермы адсорбции паров воды (а) и азота (б) при  $-195^{\circ}\text{C}$  на графитированном (1) и исходном (2) углях (величины адсорбции выражены в см<sup>3</sup> жидкого адсорбата в расчете на 1 г адсорбента) [20].

к оси давлений, т. е. принадлежат к V типу [20]. Это, в частности, убедительно подтверждает рис. 5.13. Изотермы адсорбции азота, относящиеся к I типу, ясно показывают, что угли являются микропористыми, однако обе изотермы адсорбции воды принадлежат к V типу. Из рис. 5.13 видно, что в условиях насыщения величины адсорбции азота и воды (выраженные в виде объемов жидкого адсорбата) на одном и том же адсорбенте примерно одинаковы. Следовательно, можно заключить, что правило Гурвича выполняется и в этом случае и что происходит объемное заполнение микропор.

Изотермы адсорбции воды на углях V типа весьма различаются по форме; примеры изотерм этого типа показаны на



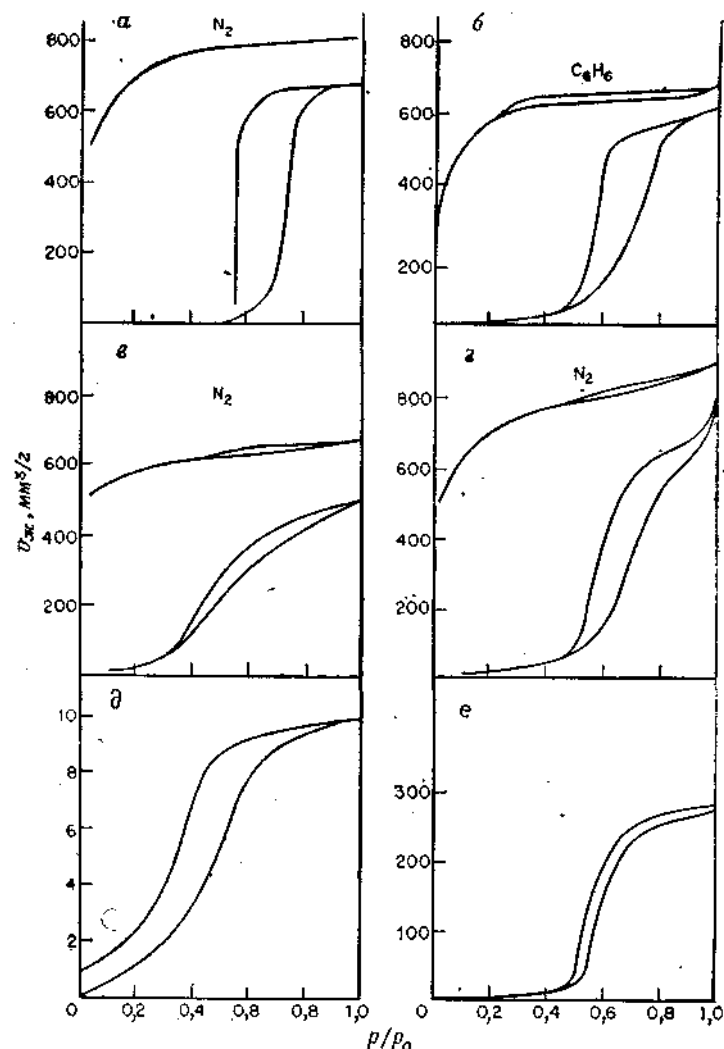


Рис. 5.14. Изотермы адсорбции воды на углях (а—е) и изотермы адсорбции азота (а, в, г) и бензола (б).

а — древесный уголь С [23], б — активный уголь АУ8 [24], в — древесный уголь А [23], г — древесный уголь В [23], д — уголь, полученный из каменноугольной смолы при 1200°C [25], е — древесный уголь S600H [26].

рис. 5.14. Петля гистерезиса наблюдается для всех систем, но в одних случаях она четко выражена (рис. 5.14, б), в других — гистерезис простирается на всю область давлений, причем некоторые адсорбаты не удаляются с адсорбента после обезгаживания, проведенного при той же температуре, при которой

измерялась изотерма (рис. 5.14, д). Кривые, подобные показанным на рис. 5.14, б, довольно обычны. Различные объяснения причин появления петель гистерезиса на изотермах V типа, которые можно найти в литературе, пока остаются до некоторой степени умозрительными. Крутой подъем изотермы приписывают слиянию кластеров молекул, которые возникли на соседних атомах хемосорбированного кислорода [27], а крутое падение десорбционной ветви, как на рис. 5.14, а или б, — испарению капиллярно-сконденсированной воды. Весьма вероятно, гистерезис в области низких давлений, как на рис. 5.14, д, обусловлен прониканием молекул в узкие поры (см. гл. 4).

Изучение адсорбции на многих углях осложняет наличие золы, которая обычно гидрофильна. Если в состав золы входит, например MgO или CaO (образовавшиеся в результате высокотемпературной обработки древесного или животного угля), она адсорбирует воду как химически, так и физически.

Другим осложняющим обстоятельством, указывающим на то, что правило Гурвича ни в коем случае нельзя считать универсальным, является следующий факт: объем адсорбированной воды (при насыщении), выраженный в виде объема жидкости, обычно меньше, чем для других адсорбатов. Например, согласно рис. 5.14, объем воды в условиях полного или почти полного насыщения для случаев а, в и г равен соответственно 670, 490 и 800 мм³/г, в то время как соответствующие объемы азота (выраженные в объемах жидкости) равны 790, 670 и 870 мм³/г. Согласно рис. 5.14, б, такие объемы бензола и воды равны 660 и 600 мм³/г соответственно. Эти результаты говорят о том, что плотность воды в порах может быть существенно меньшей, чем плотность нормальной воды или даже льда, из-за более открытой структуры, являющейся следствием наличия водородных связей.

#### На кремнеземе

Отличительной особенностью адсорбции паров воды на кремнеземе является ее зависимость от дисперсности образца и характера его последующей обработки, особенно от температуры, до которой этот образец был нагрет [28]. Рис. 5.15 показывает сильную зависимость изотерм адсорбции воды для одного из силикагелей от температуры его прокаливания. По мере повышения температуры, особенно выше 400°C, изотермы последовательно снижаются, форма их меняется: при низких температурах адсорбция описывается изотермой II типа, а при 600, 800 и 1000°C — изотермой III типа.

В настоящее время принято считать, что такое поведение отражает зависимость адсорбции воды от степени гидроксиль-

рования поверхности, которая варьирует в пределах примерно от 100 % для непрокаленного силикагеля до нуля для силикагеля, прокаленного при 1100°C. Поверхностную концентрацию, соответствующую каждой данной промежуточной температуре нагрева, можно получить, исходя из потери массы при последующем прокаливании при 1100°C, если, например из данных по адсорбции азота, известна величина удельной поверхности [28, 30]. Кривая зависимости

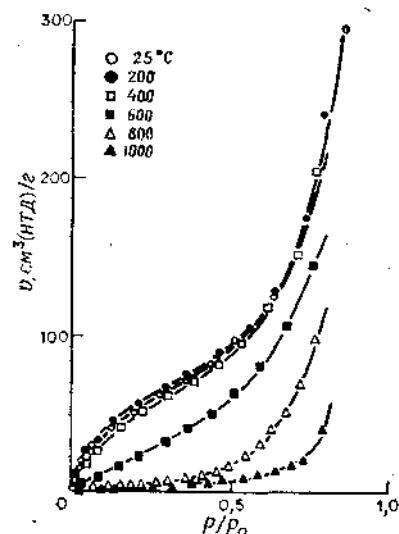


Рис. 5.15. Изотермы адсорбции паров воды при 20°C на силикагеле SG, предварительно обработанном при различных температурах (указаны на рисунке) [29].

Гидроксильные группы, находящиеся на частично дегидроксилированной поверхности, можно разделить на две категории в соответствии с тем, имеют ли они или не имеют близко расположенных соседей, с которыми могут образовывать водородную связь. В первой категории в свою очередь можно выделить так называемые *визинальные* (принадлежащие смежным атомам кремния) и *геминальные* (принадлежащие одному атому кремния) гидроксильные группы. Доля изолированных гидроксильных групп возрастает с ростом температуры прокалки, и при температурах выше примерно 400°C почти все гидроксильные группы являются изолированными. Чрезвычайно важным методом исследования поверхностных гидроксильных групп является инфракрасная спектроскопия.

Полностью дегидроксилированная поверхность практически целиком покрыта атомами кислорода: связи Si—O являются ковалентными, так что атомы кремния почти полностью экранированы значительно большими атомами кислорода. Такой вид поверхности выражает лишь некоторый крайний вариант ее состояния и даже на образцах, прокаленных при 1100°C,

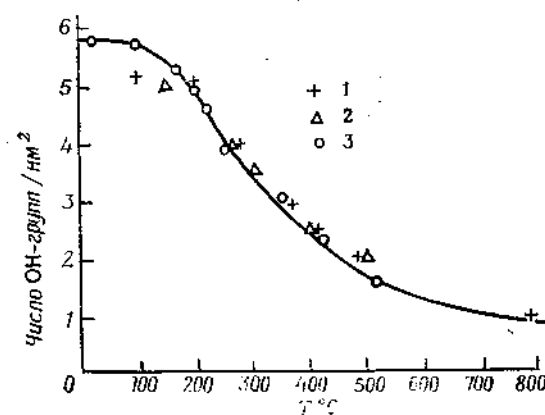


Рис. 5.16. Поверхностная концентрация гидроксильных групп на кремнеземе в зависимости от температуры дегидратации. Данные: 1 — Фриппата и Ютерговена [31], 2 — Киселева и Журавлева [32], 3 — Тейлора [33] (см. также [34]).

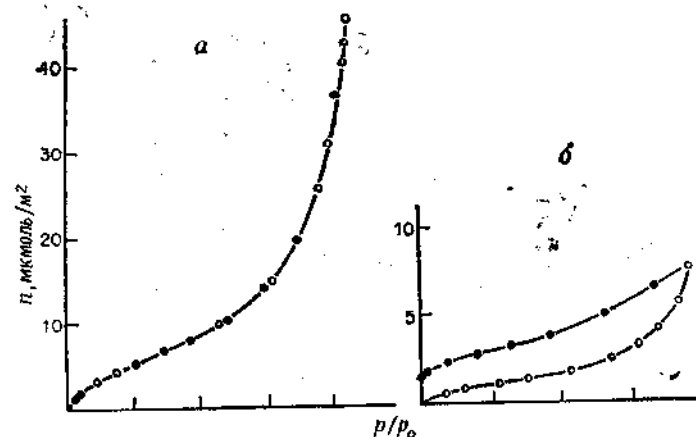


Рис. 5.17. Адсорбция паров воды при 25°C на образцах непористого кремнезема (TK800).

а — перед измерением образец выдерживали в атмосфере почти насыщенного водяного пара ( $p/p_0=0.98$ ); б — перед измерением образец обезгаживали при 1000°C. (Чтобы не перегружать рисунок, некоторые точки опущены.)

остается незначительное количество изолированных гидроксильных групп.

Адсорбция воды на полностью гидроксильной поверхности кремнезема является в основном физической, хотя при этом образуется водородная связь; в области низких давлений она целиком обратима. Изотермы адсорбции на непористых образцах принадлежат ко II типу (рис. 5.17, а), а на

пористых — к IV типу без петли гистерезиса при низких давлениях (рис. 5.18).

Если частично дегидроксилированная поверхность кремнезема доступна парам воды, то она постепенно регидроксилируется. Этот процесс протекает и в ходе измерения изотермы адсорбции, и, поскольку его скорость ограничена, он приводит к гистерезису в области низких давлений. Регидроксилирование,

вероятно, начинается с физической адсорбции с образованием водородных связей между молекулами воды и оставшимися на поверхности гидроксильными группами. За ней следуют образование и рост кластеров молекул, имеющих хорошо известную структуру жидкой воды или льда. Если адсорбированная молекула расположена достаточно близко к атому кислорода, находящемуся на поверхности, химическое взаимодействие приводит к образованию двух гидроксильных групп; однако из-за того, что это регидроксилирование требует перестройки поверхностных атомов, процесс является активированным и поэтому медленным. Спаренные гидроксильные

группы в отличие от изолированных гидроксильных групп промотируют образование кластеров и тем самым ускоряют гидроксילирование поверхности, поэтому при наличии первых гистерезис в области низких давлений будет соответственно меньше.

Влияние этих факторов на изотерму адсорбции можно рассмотреть на нескольких примерах. На рис. 5.17, а показана изотерма адсорбции на непористом кремнеземе, который после приготовления не подвергался нагреву, а выдерживался в почти насыщенных парах воды, чтобы его регидроксилирование было полным. Изотерма относится ко II типу и полностью обратима. Для образца, обезгаженного при 1000°C, изотерма (рис. 5.17, б)

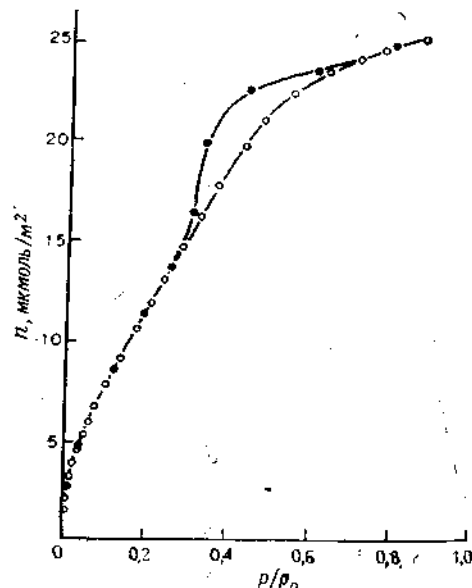


Рис. 5.18. Изотермы адсорбции паров воды при 25°C на микропористом силикагеле Е, обезгаженном при 25°C (закрытые кружки — десорбция) [35].

имеет совсем другой вид. Адсорбционная ветвь очень близка по форме к III типу, и во всей области давлений наблюдается обширный гистерезис: после обезгаживания при 25°C в конце адсорбционного цикла на адсорбенте остается значительное количество адсорбата.

Аналогичные результаты получены при изучении пористого кремнезема. На рис. 5.18 и 4.26 показаны изотермы адсорбции

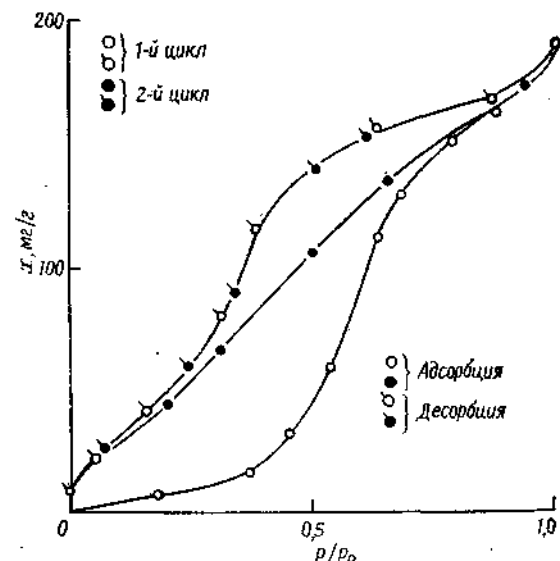


Рис. 5.19. Адсорбция паров воды на силикагеле, предварительно нагретом до 900°C [36]. Содержание воды в силикагеле, вычисленное по потере массы при 1000°C, равнялось 0,2 %.

на полностью гидроксильном и в незначительной степени дегидроксилированном силикагеле соответственно. На изотерме второго из образцов наблюдается небольшая петля гистерезиса в области низких давлений, на изотерме первого — петля отсутствует. На рис. 5.19 показана адсорбция на силикагеле, который перед измерениями был нагрет до 900°C. В первом адсорбционно-десорбционном цикле получен обширный гистерезис во всей области давлений. Адсорбционная ветвь, полученная во втором цикле, совершенно отлична от первой: исходная изотерма V типа почти превратилась в изотерму IV типа (с конечным изгибом вверх для обеих); десорбционная ветвь второго цикла полностью совпадает с соответствующей ветвью первого цикла. Следовательно, пребывание образца в атмосфере

водяных паров в ходе измерения изотермы адсорбции привело к почти полному его регидроксилированию.

Нгоно и сотр. [29] (вслед за Моримото [37]) провели систематическое изучение соотношения между емкостью монослоя физически адсорбированной воды, определенной по методу БЭТ, и содержанием гидроксильных групп на поверхности силикагеля. Они нагревали образцы исходного силикагеля в течение 4 ч, постепенно поднимая температуру от 25 до 1000°C, и определяли поверхностную концентрацию  $N_h$  гидроксильных групп для каждого образца по потере массы при последующем прокаливании при 1100°C и сопоставлении с удельной поверхностью, определенной по азоту методом БЭТ. На каждом образце были измерены две полные изотермы адсорбции воды, и, чтобы регидроксилирование было полным, перед началом десорбционного цикла образцы выдерживались в почти насыщенных парах воды в течение 15 ч. На всех изотермах (исключая полученную при 25°C) петля гистерезиса находилась в области низких давлений, и оставшееся после обезгаживания при 25°C количество адсорбата  $n_s$  представляло собой воду, необратимо поглощенную при регидроксилировании. Десорбционная ветвь второй изотермы параллельна десорбционной ветви первой изотермы в монослойной области ( $0,1-0,3p_0$ ) и расположена от нее на расстоянии  $n_s$ ; это обстоятельство подтверждает, что регидроксилирование было полным. Из величин  $n_s$  была получена поверхностная концентрация  $N_s$  хемосорбированной воды (т. е. концентрация ОН-групп, образовавшихся при регидроксилировании). Наконец, применяя уравнение БЭТ ко второй десорбционной изотерме, авторы работы оценили емкость монослоя  $N_p$  физически адсорбированной воды на полностью гидроксильной поверхности. Величины  $N_s$ ,  $N_h$  и  $N_p$  были отнесены к 1 нм<sup>2</sup> поверхности.

В табл. 5.3 величины  $N_p$  сравниваются с полной концентрацией гидроксильных групп  $N_h + N_s$  для соответствующего полностью гидроксильрованного образца. И это сравнение ясно показывает, что физическая адсорбция определяется общим содержанием гидроксильных групп на поверхности, т. е. адсорбция является локализованной. Полезно заметить, что емкость монослоя воды  $n_m(\text{H}_2\text{O})$  ( $= N_p$ ), определенная по изотерме адсорбции воды методом БЭТ, соответствует приблизительно одной молекуле воды на одну гидроксильную группу, что дает удобный способ оценки концентрации гидроксильных групп на поверхности. Поскольку адсорбция локализована [49], найденная величина  $n_m(\text{H}_2\text{O})$  не соответствует, конечно, плотной упаковке молекул воды. Действительно, площадь, занимаемая молекулой воды, определяется структурой кремнезема и приблизительно равняется 0,2 нм<sup>2</sup>.

Таблица 5.3. Содержание химически и физически адсорбированной воды на поверхности силикагеля [29]<sup>a</sup>

Температура прокаливания, °C	A, м <sup>2</sup> /г	$N_h(\text{OH})$	$N_s(\text{OH})$	$N_h + N_s$	$N_p(\text{H}_2\text{O})$
25	358	5,4	0,0	5,4	4,0
200	357	5,2	0,0 <sub>6</sub>	5,2 <sub>6</sub>	4,1
400	356	4,2	0,9 <sub>4</sub>	5,1 <sub>4</sub>	4,1
600	355	1,5 <sub>0</sub>	2,2	3,7 <sub>0</sub>	3,6
800	331	0,4 <sub>3</sub>	2,0	2,4 <sub>3</sub>	3 <sup>b</sup>
1000	267	0,0 <sub>8</sub>	0,9	0,9 <sub>8</sub>	—

<sup>a</sup> Величины  $N_p$ ,  $N_s$ ,  $N_h$  даны в расчете на 1 нм<sup>2</sup>.

<sup>b</sup> Приблизительная величина из-за заметных отклонений при построении графика БЭТ.

### На оксидах металлов

Гидрофобность поверхности, наблюдаемая для дегидроксилированного кремнезема, не характерна для многих из числа детально исследованных оксидов металлов, особенно для оксидов Al, Cr, Fe, Mg, Ti и Zn. Последовательное удаление хемосорбированной воды с поверхности оксидов этих металлов приводит не к уменьшению, а к возрастанию сродства к воде. В последние годы много внимания уделялось изучению механизма физической и химической адсорбции воды на этих оксидах. В этих целях, в частности, использовались спектроскопические и адсорбционные методы. Ниже будут кратко освещены наиболее характерные результаты.

В своем основополагающем исследовании рутила Холлабах и Чессик [38] измерили изотермы адсорбции воды после обезгаживания при 450°C, после чего вновь провели обезгаживание при 90°C и повторили измерения. Обе изотермы оказались параллельными друг другу в широком интервале относительных давлений ( $0,1 < p/p_0 < 0,6$ ); наблюдаемое различие в положении изотерм авторы объяснили влиянием хемосорбции. Отношение емкостей монослоя, соответствующих химической и физической адсорбции, как выяснилось, равно примерно 1:1,8, т. е. близко к 1:2.

Аналогичный подход использовали и другие исследователи. В своих работах они исходили из следующего предположения: в результате продолжительного вакуумирования при низкой температуре, обычно 25°C, удаляется лишь физически адсорбированная вода, а хемосорбированный слой при этом не затрагивается, так что измеренная затем изотерма описывает физическую адсорбцию.

Примеры такого подхода можно найти в работе Мак-Кафети и Цетлемойера [39], которые изучали адсорбцию воды на кристаллах  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Приведенные на рис. 5.20 изотермы были измерены после 48-часового обезгаживания образца при  $1,33 \times 10^{-4}$  Па при различных температурах от 25 до 375°C. Для каждой из выбранных температур  $T$  были измерены начальная изотерма, а затем после удаления при 25°C физически адсорби-

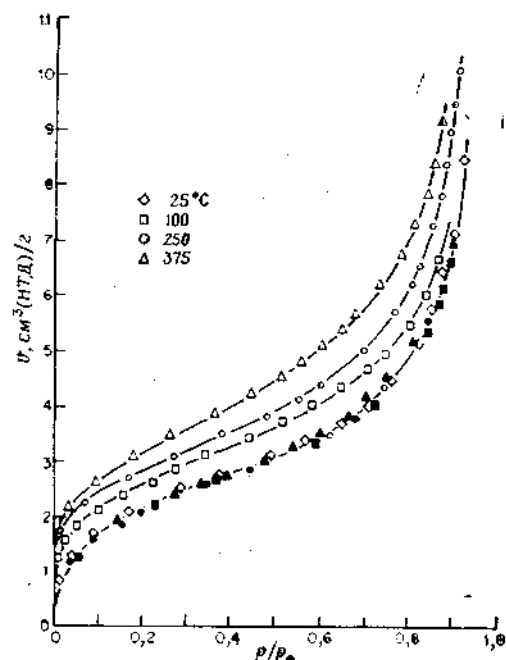


Рис. 5.20. Изотермы адсорбции паров воды на  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 15°C после обезгаживания при различных температурах (указаны на рисунке) [39]. Темные точки — «повторная» изотерма, полученная после откачки при 25°C физически адсорбированной воды.

рованной воды — «повторная» изотерма. Все «повторные» изотермы располагаются очень близко к первой изотерме, измеренной после обезгаживания образца при 25°C; следовательно, эта первая изотерма характеризует физическую адсорбцию на всех исследованных образцах. Повышенная адсорбция на образце, обезгаженном при 100°C и выше, объясняется наличием хемосорбции. Степень гидроксирования поверхности была рассчитана по разности между емкостью монослоя  $n_m$  при  $T$  и 25°C. Для образца, обезгаженного при 375°C,  $n_m$  соответствует 5,6 OH-групп на  $1 \text{ нм}^2$ , что близко к значению  $n_m$  для полностью

гидроксированного силикагеля ( $n_m = 5,2$ ). Измерение зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  от степени покрытия поверхности адсорбированной водой позволило получить дополнительную информацию. Оказалось, что величина  $\epsilon'$  остается почти постоянной вплоть до завершения монослоя, что указывает на локализованную адсорбцию (по-видимому, каждая молекула воды образует водородные связи с двумя нижележащими гидроксильными группами). С началом образования полислоев  $\epsilon'$  резко возрастает, и это показывает, что молекулы в полислоях чувствительны к переменному электрическому полю и, следовательно, мобильны.

Моримото и сотр. [37] тщательно исследовали физическую и химическую адсорбцию воды на трех оксидогелях — оксидах железа, алюминия и титана, а также на кремнеземе (см. предыдущий раздел). Каждый из образцов авторы работы [37] обезгаживали в течение 4 часов при 600°C и измеряли изотерму адсорбции на них воды при 20°C, после этого образцы вновь обезгаживали при 30°C и измеряли «повторную» изотерму. В ходе опытов авторы постепенно повышали температуру обезгаживания образца от 100 до 500°C. Как и в более поздней работе Наоно [29], число OH-групп, приходящихся на  $1 \text{ нм}^2$  поверхности ( $N_h$ ), оценивалось по потере массы при прокаливании при 1100°C и по удельной поверхности, определенной методом БЭТ по адсорбции азота.

Емкость монослоя по БЭТ  $N_I$ , рассчитанная из первой изотермы адсорбции воды, включает как физически, так и химически адсорбированную воду, в то время как  $N_p$ , рассчитанная из второй изотермы, представляет только физически адсорби-

Таблица 5.4. Физическая и химическая адсорбция воды на оксидах алюминия, титана и железа (выборочные данные) [37]<sup>a</sup>

Оксиды	Температура обезгаживания, °C	Температура адсорбции, °C	$N_p(\text{H}_2\text{O})$	$N_c(\text{OH})$	$N_h(\text{OH})$	$\frac{N_p}{N_c + N_h}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	100	- 20	6,00	2,20	11,92	0,43
	300	20	6,00	4,89	6,04	0,55
	600	20	6,00	8,34	1,60	0,60
$\text{TiO}_2$	250	18	4,30	5,91	1,65	0,57
	600	18	4,14	6,35	0,10	0,64
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	250	25	3,81	4,57	3,95	0,45
	600	25	4,04	7,91	0,22	0,50

<sup>a</sup>  $N_p$  — емкость монослоя для физически адсорбированной воды (число молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на  $1 \text{ нм}^2$ );  $N_c$  — количество хемосорбированной воды, поглощенной в ходе измерения изотермы адсорбции (число OH-групп на  $1 \text{ нм}^2$ );  $N_h$  — содержание гидроксильных групп до измерения изотермы адсорбции.

рованную воду. Таким образом, разность  $N_i - N_p$  дает количество ( $N_c$ ) хемосорбированной воды, образующей гидроксильные группы в ходе измерения изотерм адсорбции, а  $N_c + N_h$  представляет полную концентрацию гидроксильных групп на поверхности после измерения второй изотермы адсорбции воды.

В табл. 5.4 приведены результаты, полученные Моримото и сотр. Как следует из таблицы (столбец 7), в исследованной области отношение  $N_p / (N_c + N_h)$  равно 1:2 (для силикагеля оно составляет 1:1), поэтому можно предположить, что каждая молекула воды в физически адсорбированном монослое связана с двумя поверхностными гидроксильными группами.

#### На оксиде титана

В ряде случаев (но не всегда) изотермы адсорбции воды на оксиде титана имеют необычную форму (Доусон [40], Парфит и сотр. [41]): после первого довольно плавного изгиба (D на рис. 5.21 и 5.22) при довольно низком относительном давлении ( $p/p_0 \approx 0,05$ ) на изотерме в области  $p/p_0$  от 0,2 до 0,3 наблюдается второй изгиб (X на рис. 5.21). Величина адсорбции, соответствующая точке X на рис. 5.21, для образца, обезгаженного при 250°C, согласно Доусону, близка к расчетной величине монослоя воды при  $a_m(\text{H}_2\text{O}) = 0,101 \text{ нм}^2$ . Поэтому предполагается, что точка X завершает образование плотноупакованного монослоя воды на гидратированной поверхности рутила. Это заключение подтверждается также тем, что дифференциальная энтропия адсорбции относительно жидкого состояния (рассчитанная из изостерической теплоты адсорбции) претерпевает в этой области резкий переход от отрицательных к положительным величинам с  $\Delta_a s \approx 0$  в точке X [41].

Однако данные более поздних работ [42] заставляют сомневаться в этой интерпретации. Изотермы адсорбции, показанные на рис. 5.22, были измерены после последовательного обезгаживания при 25 (1), 100 (2), 150 (3), 300 (4) и 25°C (5). При этом оказалось, что а) точка X наблюдается только на изотермах 4 и 5, а эти изотермы почти параллельны при  $p/p_0 > 0,1$ ; б) изотермы 2 и 3 также параллельны друг другу в том же интервале; в) изотермы 1 и 5, хотя и получены после обезгаживания при одной и той же температуре 25°C, совершенно различны по форме.

Чтобы интерпретировать эти результаты, полезно рассмотреть различные виды взаимодействия воды с оксидом титана [43]. На поверхности  $\text{TiO}_2$  экспонированы как ионы  $\text{Ti}^{4+}$ , так и ионы  $\text{O}^{2-}$ . Как показывают данные ИК-спектроскопии, десорбции с программированием температуры и измерения теплот адсорбции, вода может хемосорбироваться на центрах  $\text{Ti}^{4+}$

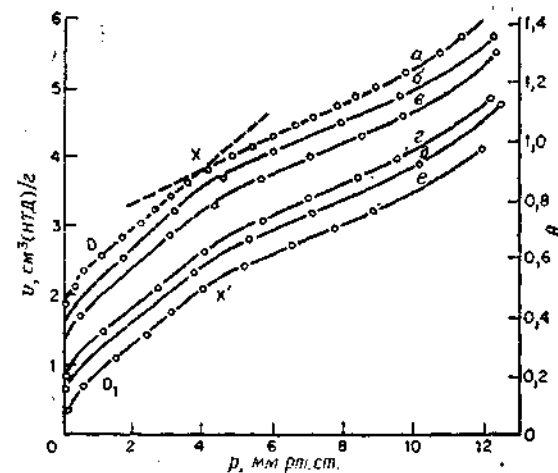


Рис. 5.21. Изотермы адсорбции воды при 20°C на рутиле А (11,5 м²/г) после обезгаживания при 250 (а), 200 (б), 150 (в), 100 (д), 60 (е) и 20°C (е). Степень покрытия  $\theta$  рассчитана с учетом  $a_m(\text{H}_2\text{O}) = 0,101 \text{ нм}^2$  [40].

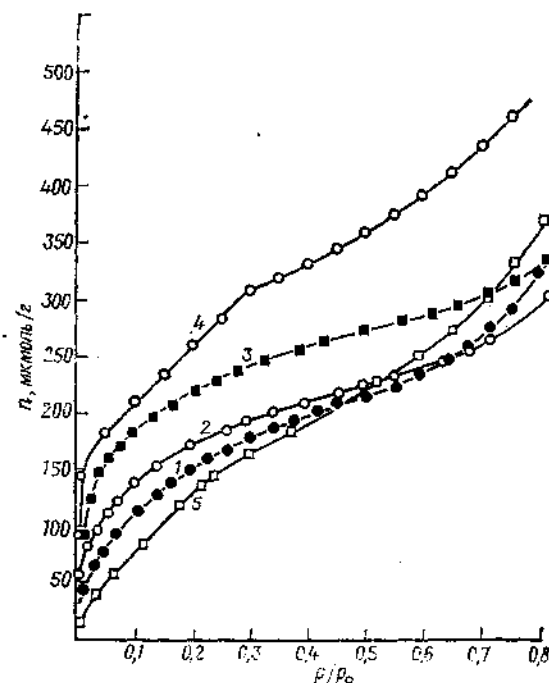


Рис. 5.22. Изотермы адсорбции воды при 25°C на образце рутила после обезгаживания, которое проводилось последовательно при 25 (1), 100 (2), 150 (3), 300 (4) и 25°C (5).

в двух формах: либо в виде лигандов  $\text{H}_2\text{O}$ , либо в виде ОН-групп (образующихся при диссоциативном взаимодействии с  $\text{Ti}^{4+}$  и прилегающими ионами  $\text{O}^{2-}$ ). Лигандная адсорбция происходит быстро, в то время как диссоциативная хемосорбция является активированной и поэтому при комнатной температуре идет медленно. Как показали Дэй и Парфит [41], *изолированные* гидроксильные группы при комнатной температуре не промотируют регидроксилирование в сколько-нибудь заметной степени. Наконец, вода может физически адсорбироваться на хемосорбированном слое благодаря образованию водородных связей с лигандными молекулами воды, с поверхностными гидроксильными группами и с поверхностными ионами кислорода (последние связи гораздо более слабые).

Физически адсорбированная вода удаляется в результате продолжительного обезгаживания при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$ ; лигандная вода удаляется при температурах от  $\sim 100$  до  $\sim 300^\circ\text{C}$ , и тем быстрее, чем выше температура, и, наконец, гидроксильные группы покидают поверхность при температурах от  $\sim 200$  до  $500^\circ\text{C}$ , причем изолированные группы удаляются в последнюю очередь.

Таким образом, согласно рис. 5.22, первоначальное обезгаживание при  $25^\circ\text{C}$  удаляет только физически адсорбированную воду, так что кривая 1 является изотермой физической адсорбции воды на полностью гидроксильном образце. В результате обезгаживания при  $300^\circ\text{C}$  удаляется вся лигандная вода и большая часть гидроксильных групп. Поэтому при измерении изотермы 4 адсорбции воды ионы  $\text{Ti}^{4+}$  хемосорбируют лигандную воду при низком относительном давлении, однако число вновь образующихся гидроксильных групп очень мало.

Физическая адсорбция воды происходит, как было сказано, на хемосорбированном слое, так что кривая 4 выражает как хемосорбцию, так и физическую адсорбцию. При последующем обезгаживании при  $25^\circ\text{C}$  удаляется только физически адсорбированная вода, которая вновь поглощается при измерении изотермы 5. Следовательно, разность ординат величин адсорбции, соответствующих величинам  $X$  и  $X'$  ( $\sim 150$  мкмоль/г) равна количеству лигандной воды, остающейся на адсорбенте после обезгаживания при  $25^\circ\text{C}$ . Различная форма изотерм 1 и 5 является следствием изменения химического состава поверхности из-за удаления гидроксильных групп в процессе обезгаживания при повышенной температуре.

Из этого анализа вытекает, что прежнее представление о точке  $X$  как о точке, завершающей образование плотного монослоя, мало убедительно. Однозначно доказано, что полное поглощение в точке  $X$ , равное  $327$  мкмоль/г, включает вклад  $150$  мкмоль/г, приходящийся на хемосорбцию. Таким образом,

физическая адсорбция составляет только  $177$  мкмоль/г, что соответствует  $0,21$  нм<sup>2</sup> на одну молекулу воды. Поэтому близость величины  $0,112$  нм<sup>2</sup>, соответствующей общему поглощению в точке  $X$ , к  $0,105$  нм<sup>2</sup> для плотноупакованного монослоя должна рассматриваться как случайное совпадение.

Эту картину достаточно хорошо подтверждают результаты измерения дифференциальных теплот адсорбции азота на рутиле, выполненные методом микрокалориметрии [44]. После обезгаживания при  $150^\circ\text{C}$  теплоты адсорбции были несколько меньше, чем на кремнеземе, обезгаживание которого проводилось в аналогичных условиях и степень покрытия которого была такой же; однако при 20 %-ном покрытии поверхности после обезгаживания при  $250^\circ\text{C}$  и примерно 40 %-ном покрытии поверхности после обезгаживания при  $400^\circ\text{C}$  были получены очень большие теплоты адсорбции ( $> 20$  кДж/моль). Эти результаты соответствуют сильному взаимодействию азота с катионами поверхности.

Микрокалориметрические измерения, проведенные Делла Гатта и сотр. [45], которые изучали взаимодействие паров воды с тщательно дегидроксилированным  $\gamma$ -оксидом алюминия, также подтверждают, что и для этой системы недиссоциативная хемосорбция воды является неактивированной, в то время как диссоциативная хемосорбция всегда активированная. Таким образом псевдоравновесие между двумя хемосорбционными состояниями с повышением температуры свыше  $150^\circ\text{C}$  смещается в сторону диссоциативной хемосорбции.

В заключение рассмотрим вкратце вопрос о необратимых явлениях, часто наблюдаемых в тех случаях, когда образцы оксидов, гидроксидов и оксидов-гидроксидов выдерживаются в атмосфере паров воды. Происходящее при этом «низкотемпературное старение» приводит к сложным и трудновоспроизводимым изменениям удельной поверхности, пористой структуры, а иногда и самой кристаллической структуры [46].

По-видимому, в процессе старения вода играет двоякую роль [47]. Наличие лигандов воды на поверхности стабилизирует систему, поскольку поверхностная энергия снижается и тем самым замедляет или даже приостанавливает старение. Если вода удаляется, структура геля частично разрушается, но, как только вся молекулярная вода удалится, система вновь становится стабильной, и при комнатной температуре старение может быть настолько медленным, что возможно получение воспроизводимых изотерм адсорбции азота, аргона и т. д. в течение нескольких дней или даже недель. Если, однако, метастабильный образец привести в контакт с парами воды, старение очень сильно ускоряется, так как адсорбированная вода промотирует подвижность ионов в поверхностном слое твердого тела.

Ввиду указанных осложнений, которые могут вызываться поверхностной гидратацией, гидрокселированием и старением, важно, чтобы при обосновании каких-либо заключений о природе адсорбционных процессов всегда проверялась воспроизводимость и обратимость изотерм адсорбции воды. Любые наблюдаемые изменения во времени адсорбционных характеристик дают ценную информацию о глубине и механизме старения, особенно если она сопоставляется с другими независимыми данными, такими, как изотермы адсорбции азота и электронно-микроскопические снимки.

### Литература

1. Kiselev A. V., *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 430 (1968).
2. Barrer R. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 415 (1966).
3. Whalen J. W., *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 443 (1968).
4. Graham D. P., *J. Phys. Chem.*, **69**, 4889 (1965).
5. Jellinek H. H. G., Luh M. D., Nagarajan V., *Koll.-Z. u. Polymere*, **232**, 758 (1969); Iwaki T., Jellinek H. H. G., *J. Colloid Interface Sci.*, **69**, 17 (1979).
6. Shirley F. P., Wade W. H., *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 205 (1972); Zettlemoyer A. C., Hsing H. H., *J. Colloid Interface Sci.*, **58**, 263 (1977); Day R. E., Parfitt G. D., Peacock J., *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 130 (1979).
7. Day R. E., Parfitt G. D., Peacock J., *Disc. Faraday Soc. No. 52*, 215 (1971); *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 130 (1979).
8. Whalen J. W., Hu P. C., *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 460 (1978).
9. Prenzlow C. F., Beard H. R., Brundage R. S., *J. Phys. Chem.*, **73**, 969 (1969); Prenzlow C. F., *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 849 (1971).
10. Kiselev A. V., *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **XV**, 116 (1966).
11. Gammage R. B., Gregg S. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 118 (1972); Gammage R. B., Ph. D. Thesis, Exeter University, 1964.
12. Cutting C. L., Jones D. C., *J. Chem. Soc.*, 1955, 4067.
13. Stock R., Ph. D. Thesis, London University, 1955; Gregg S. J., Stock R., in "Gas Chromatography" (ed. D. H. Desty), p. 90, Butterworths, London, 1958.
14. Packer R. K., Ph. D. Thesis, London University, 1952.
15. Cutting P. A., Ph. D. Thesis, Brunel University, 1970; "Vacuum Microbalance Techniques", Vol. 7, p. 71, Plenum Press, New York, 1970.
16. Diano W. F., Ph. D. Thesis, Exeter University, 1969; Diano W. F., Gregg S. J., *Colloques Int. C. N. R. S.*, No. 201 (1971).
17. Cutting P. A., Sing K. S. W., *Chem. and Ind.*, 1969, 268.
18. Sing K. S. W., in "Surface Area Determination" (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), p. 25, Butterworths, London, 1970.
19. Kiselev A. V., in "The Structure and Properties of Porous Materials" (eds. D. H. Everett and F. S. Stone), p. 51, Butterworths, London, 1958.
20. Kiselev A. V., in "Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity", II, p. 219, Butterworths, London, 1957.
21. Киселев А. В., Ковалева Н. В. *Изв. АН СССР, Отд. хим. наук*, 955 (1959).
22. Walker P. L., Janov J., *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 499 (1968).
23. Arnell J. C., McDermott H. L., *Canad. J. Chem.*, **30**, 177 (1952).
24. Dubinin M. M., in "Chemistry and Physics of Carbon" (ed. P. L. Walker), Vol. 2, p. 51, Marcel Dekker, New York, 1966.
25. Olds F. M. W., Ph. D. Thesis, Exeter University, 1959.

26. Pierce C., Smith R. N., Wiley J. W., Cordes H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4551 (1951).
27. Cremer E., Kraus T., Stoeber P., *Chem.-Ing.-Tech.*, **43**, 614 (1971); Vohl M., Boehm H. P., *Carbon*, **9**, 473 (1971); Rivin D., *Rubber Chem., Technol.*, **44**, 307 (1971).
28. Айлер Р. Химия кремнезема.— М.: Мир, 1982. Unger K. K., "Porous Silica", p. 195, Elsevier, Amsterdam, 1979; Parkyns N. D., Sing K. S. W., in "Colloid Science", Vol. 2, p. 37, Specialist Periodical Reports, Chemical Society, London, 1975; Pashley R. M., Kitchener J. A., *J. Colloid Interface Sci.*, **71**, 491 (1979).
29. Naono H., Fujiwara R., Yagi M., *J. Colloid Interface Sci.*, **76**, 74 (1980).
30. Kondo S., Fujiwara F., Muroya M., *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 421 (1976).
31. Fripiat J. J., Uytendhoeven J., *J. Phys. Chem.*, **66**, 800 (1962).
32. Киселев А. В., Жупаев А. Т. *Ж. физ. химии*, **39**, 236 (1965).
33. Taylor J. A. G., Ph. D. Thesis, Manchester University (1966); Taylor J. A. G., Hockey J. A., *J. Phys. Chem.*, **70**, 2169 (1966).
34. Barby D., in "Characterization of Powder Surfaces" (eds. G. D. Parfitt and R. S. W. Sing), p. 407, Academic Press, London and New York, 1976.
35. Baker F. S., Sing K. S. W., *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 605 (1976).
36. Goodman J. F., Ph. D. Thesis, London University, 1955.
37. Morimoto T., Nagao M., Tokuda F., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1533 (1968); *J. Phys. Chem.*, **73**, 243 (1969); Morimoto T., Nagao M., Imai J., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1282 (1971).
38. Hollabaugh C. M., Chessick J. J., *J. Phys. Chem.*, **65**, 109 (1961).
39. McCafferty E., Zettlemoyer A. C., *J. Colloid Interface Sci.*, **34**, 452 (1970); *Disc. Faraday Soc. No. 52*, 239 (1971).
40. Dawson P. T., *J. Phys. Chem.*, **71**, 838 (1967).
41. Day R. E., Parfitt G. D., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 708 (1967); Day R. E., Parfitt G. D., Peacock J., *Disc. Faraday Soc.*, **52**, 215 (1971); *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 17 (1974).
42. Furlong D. N., Ph. D. Thesis, Brunel University, 1975.
43. Munuera G., Stone F. S., *Disc. Faraday Soc.*, **52**, 205 (1971); Jackson P., Parfitt G. D., *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2469 (1971); Jones P., Hockey J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2669 (1971); Rochester C. H., *Chem. and Ind.*, 1981, 175.
44. Furlong D. N., Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. S. W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **76**, 774 (1980).
45. Dalla Gatta G., Fubini B., Vanturello G., *J. Chim. Phys.*, **70**, 60 (1973).
46. Bye G. C., Sing K. S. W., in "Particle Growth in Suspensions" (ed. A. L. Smith), p. 29, Academic Press, London and New York, 1973; Parkyns N. D., Sing K. S. W., in "Colloid Science", Vol. 2, pp. 40, 51, Specialist Periodical Reports, Chemical Society, London, 1975; Holmes H. F., Fuller E. L., Beb R. A., *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 365 (1974).
47. Sing K. S. W., in "Thermochimie", *Colloques Int. C. N. R. S.* No. 201, Paris, 1972; Baker F. S., Carruthers J. D., Day R. E., Sing K. S. W., Stryker L. J., *Disc. Faraday Soc. No. 52*, 173 (1971); Rahman A. A., Sing K. S. W., *Thermochim. Acta*, **29**, 277 (1971); Gammage R. B., Brey W. S., Davis B. W., *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 256 (1970).
48. Belyakova L. D., Kiselev A. V., Kovaleva N. V., *Bull. Soc. Chim.-Mém.*, 285 (1967).
49. Nonaka A., Ishizaki E., *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 381 (1977); Hall P. G., Pidduck A., Wright C. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 339 (1981).



## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ

### ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Приведенные ниже рекомендации базируются на материале, изложенном в гл. 2—5. Чтобы лучше понять суть какой-либо конкретной рекомендации, следует обратиться к соответствующим разделам этих глав.

### 6.1. Выбор адсорбтива

Для определения удельной поверхности образца и распределения в нем пор по размерам из одной и той же изотермы адсорбции наиболее подходящим адсорбтивом является азот. Для определения только удельной поверхности вместо азота можно использовать аргон, однако измерение адсорбции аргона с целью оценки распределения пор по размерам не следует проводить при температурах, близких к 77 К. Если удельная поверхность относительно мала ( $< 5 \text{ м}^2/\text{г}$ ), можно с высокой точностью измерить адсорбцию криптона также при  $\sim 77 \text{ К}$ , однако точность определения самой удельной поверхности при этом будет примерно такой же, как и при применении азота или аргона. Пользоваться другими адсорбтивами не рекомендуется, если только не проводится исследование структуры поверхности (в этом случае могут быть полезны такие адсорбтивы, как вода или спирты) или оценка размеров микропор методом молекулярных щупов, т. е. с помощью молекул различной формы и размера.

### 6.2. Выбор экспериментального метода

В общем случае предпочтителен объемный статический метод, особенно если требуется достаточно высокая точность измерений в области высоких относительных давлений при оценке распределения пор по размерам. Весовой метод (например, вакуумные самопишущие микровесы или весы с кварцевыми спиралями) также может быть полезен, особенно в тех случаях, когда требуется регистрировать изменение массы самого адсорбента (вызываемое, например, окислением, восстановлением или термическим разложением) в ходе адсорбционных опытов. Использование сорбционных весов при низких температурах для определения распределения пор по размерам требует учета

влияния разности температур образца адсорбента и низкотемпературной бани. Это можно сделать сравнением со стандартной изотермой, измеренной при идентичных условиях на подходящем непористом образце. Подобным образом следует проверить надежность данных, полученных с помощью доступных в настоящее время автоматических приборов\*.

### 6.3. Откачка адсорбента

Перед измерением изотермы адсорбции с поверхности адсорбента необходимо удалить все ранее физически адсорбированные вещества. Это достигается наилучшим образом откачкой в высоком вакууме, условия которой (температура, остаточное давление) зависят от природы конкретной системы. При рутинных измерениях удельной поверхности, как правило, не требуется удалять хемосорбированные вещества, которые могут присутствовать на поверхности, поэтому гидроксильированные оксиды обычно обезгаживают при  $\sim 150^\circ\text{C}$ . Однако для полного удаления физически адсорбированных веществ из наиболее узких пор (микропористых адсорбентов, например цеолитов или активных углей, необходимы более высокие температуры (скажем,  $350\text{—}400^\circ\text{C}$ ). Чтобы снизить остаточное давление до  $1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ \*\*, обычно достаточно 6—10-часового обезгаживания (в течение ночи).

### 6.4. Условия измерения изотермы адсорбции

Необходимо учитывать потенциальную возможность различных ошибок. Если используется объемный метод, необходимо следить за: а) постоянством уровня жидкого азота, б) глубиной погружения адсорбционного сосуда ( $\geq 5 \text{ см}$ ), в) температурой образца (измеряемой конденсационным термометром, расположенным вблизи адсорбционного сосуда); г) чистотой адсорбтива (предпочтительно 99,9 %), д) постоянством температуры объемов измерительной системы (дозированных объемов, мертвого объема) в пределах  $\sim 0,1^\circ\text{C}$ . Если применяется

\* В Советском Союзе для определения удельной поверхности успешно применяются хроматографические методы, особенно метод тепловой десорбции аргона. На установке, описанной в статье [1], можно за один рабочий день измерить удельную поверхность 18—24 образцов. На ее основе разработан и выпускается прибор «Цвет-211» [2]. Эта же установка рекомендована Государственным стандартом СССР для определения удельной поверхности порошков, катализаторов и носителей [3]. — *Прим. перев.*

\*\* Как показано в статье [1], не менее эффективно обезгаживание образца в потоке гелия в интервале температур  $150\text{—}300^\circ\text{C}$  в течение 0,5—1,0 ч. — *Прим. перев.*

весовой метод, следует оценить поправку на плавучесть. Особое внимание должно быть уделено постоянству температуры адсорбента ввиду неизбежной ее разности между образцом и пространством, в котором находятся весы (см. разд. 6.2).

### 6.5. Обратимость и воспроизводимость изотерм

Для данной системы и данной температуры изотерма должна быть воспроизводимой, однако всегда необходимо учитывать возможность изменения характеристик адсорбента, например из-за присутствия или, наоборот, удаления воды. Всякий раз, когда это возможно, следует проверять воспроизводимость адсорбции измерением изотермы на другой порции данного образца (т. е. другой его навески). Адсорбционный гистерезис может быть двух видов: а) обычно связываемый с наличием капиллярной конденсации и б) простирающийся в область низких давлений, причина которого состоит либо в «активированном проникновении» молекул в поры, либо в изменении самого адсорбента вследствие, например, его набухания из-за нежесткой структуры.

### 6.6. Тип изотермы и тип петли гистерезиса

Первый этап анализа изотермы физической адсорбции состоит в ее отнесении к определенному типу, который определяется природой адсорбционного процесса: моно- и полимолекулярная адсорбция, капиллярная конденсация, заполнение микропор. Если петля гистерезиса расположена в области низких давлений (например, при  $p/p_0 < 0,4$  для азота при 77 К), необходимо проверить надежность и исправность аппаратуры в отношении точности и воспроизводимости измерений. В некоторых случаях наличие петли гистерезиса можно связать с морфологией адсорбента. Например, наличие петли типа *B* можно связать с присутствием щелевидных пор или пластинчатых частиц.

### 6.7. Анализ методом БЭТ

Метод БЭТ дает величину удельной поверхности, не соответствующую истинной, если изотерма принадлежит к I или III типу. В то же время изотермы II и IV типов в общем случае пригодны для анализа методом БЭТ, если константа *C* не слишком велика и график БЭТ линейен в области изотермы, включающей точку *B*. При публикациях следует указывать как величину *C*, так и интервал линейности графика БЭТ. Если величина *C* больше, чем нормальное ее значение для данной системы газ—твердое тело, возможно, что в исследуемом образце имеются микропоры, если даже изотерма принадлежит

к II или IV типу. В этом случае следует проверить правильность определения удельной поверхности, например  $\alpha_s$ -методом, и установить степень аффинности изучаемой и стандартной изотерм в мономолекулярной области.

### 6.8. Оценка распределения мезопор по размерам

Расчет распределения мезопор по размерам возможен только в том случае, если изотерма относится к IV типу. Из-за приближенности этого расчета с помощью уравнения Кельвина и сложности большинства пористых систем вряд ли целесообразно прецизировать методы расчета, и в большинстве случаев, особенно для сравнительных определений, вполне пригоден метод Робертса (или другой аналогичный метод). Выбор ветви петли гистерезиса для расчетов все еще остается довольно произвольным. Если выбрана десорбционная ветвь (как, по-видимому, делает большинство авторов), необходимо помнить, что петли типа *B* и *E* не позволяют надежно оценить распределение пор по размерам даже в сравнительных исследованиях.

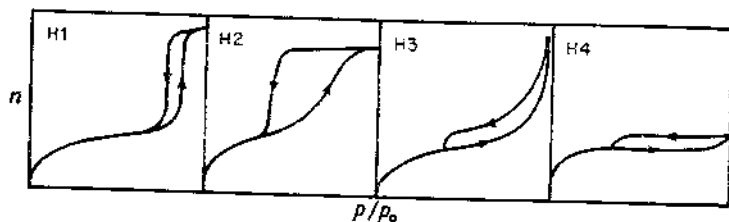
### 6.9. Оценка микропористости

Если для изотермы I типа величина адсорбции приблизительно постоянна при высоком относительном давлении, объем микропор можно оценить по величине адсорбции (пересчитанной на объем жидкого адсорбата) в области плато на изотерме, так как в этом случае объем мезопор и внешняя поверхность относительно малы. Однако обычно изотерма I типа имеет наклон при высоком относительном давлении. Тогда внешнюю поверхность и объем микропор можно оценить  $\alpha_s$ -методом, если имеется подходящая стандартная изотерма адсорбции на непористом эталонном образце. В соответствующих случаях можно использовать также метод преадсорбции нонана, чтобы разделить процессы заполнения микропор и покрытия поверхности. В настоящее время, однако, надежный метод расчета из изотермы распределения микропор по размерам отсутствует. Если микропоры имеют молекулярные размеры, можно применить метод молекулярных шупов с использованием молекул адсорбтива разных размеров.

### Дополнительная литература

1. Карнаухов А. П., Буянова Н. Е. В кн.: Физико-химическое применение хроматографии.— М.: Химия, 1973, с. 187.
2. Алабужев Ю. А., Буянова Н. Е., Карнаухов А. П., Манякин Н. П., Худяков В. Л., Яшин Л. И. Сообщения по кинетике и катализу, 5, 383 (1976).
3. Гос. стандарт 23401-78 «Порошки металлические, катализаторы и носители. Определение удельной поверхности».— М.: Изд-во стандартов, 1979.

Комиссией I.6 Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) опубликованы рекомендации, озаглавленные «Представление данных по физической адсорбции для систем газ—твердое тело и особенно по определению удельной поверхности и пористости», цель которых — привлечь внимание к единообразию публикаций по физической адсорбции и дать руководство для оценки и интерпретации изотерм адсорбции. Общие выводы и рекомендации очень близки к изложенным в гл. 6.



Новая классификация петель гистерезиса, приведенная в рекомендации ИЮПАК, включает четыре типа петель, показанных на прилагаемом рисунке. В отличие от типов петель, предложенных в классификации де Бура (см. разд. 3.3), в этой новой классификации, чтобы избежать недоразумений, принято другое обозначение характерных типов: H1, H2, H3 и H4. Первые три типа отвечают соответственно типам A, E и F прежней классификации. В петлях типа H1 ветви адсорбции и десорбции почти вертикальны и приблизительно параллельны друг другу в оцениваемом интервале величин адсорбции; в петлях типа H4 они почти горизонтальны и параллельны в широком интервале относительных давлений. Типы H2 и H3 являются промежуточными.

Как указывалось ранее (разд. 3.5), каждый тип петли гистерезиса связан с определенным типом пористой структуры. Так, петли типа H1 часто получают для агломератов или таблеток глобул, достаточно одинаковых по размеру и однородно упакованных. Для некоторых корпускулярных систем, например определенных силикагелей, характерен тип H2, однако в этом случае распределение пор по размерам и их форму определить трудно. Типы H3 и H4 получены для адсорбентов, имеющих щелевидные поры или (H3) состоящих из плоскопараллельных частиц. I тип изотерм связан с типом H4 петли и указывает на наличие микропористости.

- Адсорбаты**  
 классификация 23  
 определение 14  
 подвижность 22
- Адсорбенты**  
 классификация 23  
 определение 14
- Адсорбтивы**  
 выбор 83, 113, 296  
 определение 14
- Адсорбция**  
 дифференциальная молярная, работа 232  
 изостера 29  
 изостерическая теплота 29  
 определение 14  
 потенциал 18, 132, 232  
 термодинамика 25  
 энергия 25  
 энтальпия 25  
 энтропия 25
- Адсорбционные методы, применение** 47
- Адсорбционные силы** 16  
 дисперсионные 16  
 полярные 19  
 отталкивания 17
- Адсорбция** 13  
 кооперативная 221, 255, 262, 278  
 локализованная 21, 22, 79, 80, 286, 289  
 нелокализованная 22, 280, 289  
 неспецифическая 23  
 специфическая 23
- Агломерат, определение** 49
- Агрегат, определение** 49
- Азота**  
 адсорбция 24, 60, 62—70, 103—105, 111, 112, 124, 125, 141, 224, 225, 228, 231, 234, 242, 244, 251, 253, 279, 280
- молекулы минимальный размер** 244  
 — площадь 71, 76, 82, 95  
 толщина пленки 145  
 удельная поверхность по адсорбции 62, 71, 74, 75, 82, 95, 200, 224, 251, 270
- Активированная диффузия молекул в поры** 241
- Алканы**  
 адсорбция 90  
 площадь молекулы 91
- Алюминия оксид, адсорбция на** 24, 63, 86, 289, 293
- Аммиак, адсорбция** 250
- Аммония фосфомолибдат, адсорбция на** 208, 253, 254
- Анатаз, удельная поверхность** 75
- Аргон**  
 адсорбция 21, 22, 24, 63, 65, 66, 69, 98, 99, 124  
 определение удельной поверхности 84—88, 113  
 площадь молекулы 85  
 ступенчатые изотермы адсорбции 97—99
- Бария сульфат, адсорбция на** 80
- Бензол**  
 адсорбция 92, 141, 208, 217, 234, 248, 264, 265, 273, 280  
 молекулы площадь 92  
 — размеры 92, 245  
 удельная поверхность по адсорбции 92
- Бутан**  
 адсорбция 61, 124, 167, 242—244,

- 249, 265, 266, 269  
 площадь молекулы 78  
 Бутанол, адсорбция 250  
 БЭТ  
 анализ методом 298  
 модель 53  
 — критика 59  
 поверхность по 52, 70—76, 83, 95, 113, 180, 201, 202, 224, 228, 251, 270  
 уравнение  
 — интервал выполнимости 60—63  
 — математическая основа 56  
 — модификации 64  
 — приложение к II типу изотерм 59  
 — приложение к III типу изотерм 267  
 — приложение к IV типу изотерм 180  
 — приложение к экспериментальным данным 59  
 — статистико-механический вывод 55  
 — параметр  $C$  55  
 — — величина для адсорбции криптона 89  
 — — влияние микропористости на 223, 224  
 — — форма изотермы и 56, 62, 65, 66, 80, 267  
 Ван-дер-Ваальса силы 14  
 Вдавливания давление, влияние на структуру пор 193—196  
 Вейбула распределение степени заполнения микропор 235  
 Взаимодействия энергия 16—25  
 в очень тонких порах 219—267  
 тип III изотерм и 261—267  
 тип V изотерм и 261  
 Взаимосвязь пор  
 капиллярная конденсация и 161  
 ртутная порометрия и 198  
 Водородная связь 262, 275, 281, 283, 284, 289, 292  
 Вода  
 адсорбция 246, 247, 250—252, 274—293  
 — на 80, 267  
 кластеров образование 281, 284  
 молярная энтальпия конденсации 262  
 особое поведение адсорбированной 274—294  
 хемосорбция 286, 289—291  
 Вторичные частицы 33  
 Вуда сплав 192  
 Гаусса распределение  
 степени заполнения микропор 232  
 частиц по размерам 39  
 Гаркина—Юры метод 75  
 Гелля адсорбция 20, 22  
 Генри закон 241  
 Гексан, адсорбция 68, 253, 263, 266, 275  
 Гептан, адсорбция 68  
 Гидроксильных групп поверхностная концентрация 282, 286, 287, 289  
 Гистерезис 126, 161, 165, 196, 300  
 бутылкообразные поры и 137  
 в области низких давлений 167, 209, 243, 245—252, 280, 284—286  
 поры в глобулярных системах и 138, 140  
 ртутно-порометрических кривых 196  
 тип I изотерм и 209  
 тип V изотерм и 280, 284  
 цилиндрические поры и 136  
 Графики  
 $\alpha_s$  107, 108, 172, 222, 226, 270  
 $f$  112  
 $f$  105, 107, 222, 223  
 Графит, адсорбция на 90, 167, 270  
 Графитированная сажа, адсорбция на 24, 66—70, 74, 81, 91, 95—102, 111, 275, 277, 278  
 Дефекты 30, 31  
 Деформация решетки 30

- Дислокации 30  
 Дисперсионные силы 16, 20, 23  
 Диффузия молекул адсорбата в микропоры 241  
 Диэтилового эфира адсорбция 24  
 Дубинина—Астахова уравнение 235  
 Дубинина—Радушкевича  
 график 233  
 уравнение 232  
 — модификация 235, 239  
 — проверка 233—235  
 Дубинина—Радушкевича—Казанера уравнение 240  
 Железа оксид, адсорбция на 89, 123, 288—290  
 Изостера 29  
 Изотерма адсорбции  
 анализ 105  
 классификация 15  
 стандартная 102—105  
 ступенчатая 88, 95, 265  
 суммарная 102, 203  
 Ионные кристаллы, адсорбция на 22  
 Исландский шпат, адсорбция на 265  
 Кадмия бромид, адсорбция на 96  
 Калия хлорид, адсорбция на 19, 22  
 Кальцит, адсорбция на 251, 266  
 Кальция карбонат, адсорбция на 267  
 Кальция сульфат, адсорбция на 266, 267  
 Капиллярная конденсация 122  
 без гистерезиса 135, 138, 171—176  
 в порах бутылкообразных 137  
 — — клиновидных 138  
 — — конусных 138  
 — — цилиндрических 135, 136  
 — — шелевидных 140  
 в промежутках между глобулами 138  
 и Кельвина уравнение 127—130, 134  
 и взаимосвязь пор 161—164  
 Капиллярное испарение 136  
 Квадрупольный момент 19  
 Кварц, адсорбция на 47, 272  
 Кельвина уравнение 129, 130, 176, 178  
 вывод 129  
 интервал применимости 164—171  
 распределение пор по размерам и 124—164  
 Киселева метод определения удельной поверхности 182  
 Кислород  
 адсорбция 63, 65, 69, 93, 141  
 площадь молекулы 93  
 хемосорбированный 275—281  
 Кластеры, образование 281, 284  
 Контурные диаграммы 20  
 Кооперативная адсорбция 221, 255, 262, 278  
 Кóры радиус 130, 131, 144, 158, 159  
 Краевой угол 130—134, 142  
 макроскопический 132  
 микроскопический 132  
 ртути 187, 189, 193, 199  
 Кремнезем  
 адсорбция на 24, 60, 63, 75, 80, 84, 92, 94, 104, 112, 172, 173, 247, 264, 269, 271—274, 281—286  
 ртути вдавливание в 195  
 Кривизны  
 зависимость поверхностного натяжения от 164  
 радиус 122, 127, 128  
 Криптон  
 адсорбция 22, 65, 66, 88, 96, 98, 264  
 площадь молекулы 88  
 ступенчатые изотермы адсорбции 96  
 удельная поверхность по адсорбции 88  
 Ксенон  
 адсорбция 22, 65, 90  
 — на 20  
 площадь молекулы 90  
 удельная поверхность по адсорбции 90  
 Кумулятивная поверхность 181

Леннарда—Джонса потенциал 17, 19  
Ленгмюра  
графики 210, 211  
изотерма адсорбции 53, 210

Магния оксид, адсорбция на 173  
Макропоры, определение 36, 37  
Марганца диоксид, адсорбция на 231  
Медь, адсорбция на 72  
Мезопоры, определение 36, 37  
Мезопористые твердые тела 121—  
127, 149, 161—164, 165, 171—  
176, 201

Мениски, образование 130—142  
Металлов оксиды, адсорбция на  
287—294

Метанол, адсорбция 250  
Микрокалориметрические исследова-  
ния 75, 293

Микропоры  
активированная диффузия в 241  
объем 48, 213—215, 201, 233, 237,  
239, 240  
определение 36, 37  
подразделение 254—257  
повышение потенциала в 219—221  
сужения в 241  
теория адсорбции в 232  
теплота адсорбции в 218

Микропористость,  
влияние на изотермы 222, 223  
определение 221, 226, 230, 299

Микропористые тела, теплота погру-  
жения 244

Молекулярно-ситовый эффект 213,  
244, 252

Монослой 52, 100, 268  
емкость 52, 58, 65, 88  
проверка надежности определения  
66—70

упаковка в 71, 76—83, 95

Монтмориллонит, адсорбция на 141,  
250

Набухание частиц 246—250

Натрия хлорид, адсорбция на 22

Неоднородная поверхность 66, 67,  
262

Неоднородность энергетическая 30,  
31, 59, 97

Неон, адсорбция 21, 22

Неопентан, молекулярный диаметр  
245

Никеля оксид, адсорбция криптона  
89

Нонан, преадсорбция 223, 227—  
231, 252—254

Объем адсорбированный 15

Объемно-поверхностный средний диа-  
метр 46

Октан, адсорбция 68, 263

Олова оксид, адсорбция на 246  
Откачка адсорбентов 297

Первичные частицы 33

Петли гистерезиса

нижняя точка 165

сканирование 161, 196

типы 126, 300

Пиридин, адсорбция 250

Плато на изотермах адсорбции 208,  
214

Плотность 49, 213, 215

Площадь молекулы 52, 70, 71, 76, 79  
и сл.

азота 71, 76

зависимость от природы поверхно-  
сти 81

Поверхность

внешняя 34, 224, 227, 229

внутренняя 34

высоко- и низкоэнергетическая 67  
гидроксильная 281—286, 290,  
292

модифицирование 81, 262—267

неоднородность 66, 67, 262

площадь

— геометрическая 41—49, 71

— микроскопическая твердых тел  
240

— определенная по БЭТ 52, 70

— стенок пор 146, 149

удельная

— методы определения 52, 70, 72,  
73, 75, 76, 82, 113—116, 182, 200,  
296

— — — адсорбтивы для 82, 83 и  
сл., 270

— — —  $\alpha$ -графики для 109, 270

— — — размер частиц и 32, 37, 41

— — — стандартные образцы для  
114

— — —  $t$ -графики для 105

— — — точность 114

Поверхностное натяжение  
зависимость от кривизны 164  
ртути 188

Подвижность молекул адсорбата 21,  
80

Поликарбонат, адсорбция на 263

Полиметилметакрилат, адсорбция на  
263

Полимолекулярная область 100—102  
уравнение БЭТ и 64

— Френкеля—Хелси—Хилла и 100

Полипропилен, адсорбция на 24

Полисилои 22, 95

Политетрафторэтилен, адсорбция на  
263

Поляни теория 232

Пустоты в пористом теле, определе-  
ние 49

Рабочие таблицы для расчета распре-  
деления пор по размерам 147,  
152, 155, 156

Радмус

гидравлический 158

кривизны 128, 130

— влияние на поверхностное натя-  
жение 164

— размер кор и 131

— — — пор и 130

— средний 128

— эффективный микропор 240

Растягивающие силы

влияние 165

20 Заказ № 124

гипотеза 168—171

Ртутная порометрия 186—203 и сл.  
взаимосвязь пор и 198

влияние на структуру пор 193  
гистерезис и 196

определение размеров пор 190

Ртуть

краевой угол 189, 193, 199

поверхностное натяжение 188

Сажа, адсорбция на 24, 62, 66—70,  
74, 80, 81, 85, 95—100, 111, 224,  
225

Сера, адсорбция на 22

Серебряная фольга, адсорбция на 61,  
77

Силы

дисперсионные 16, 19, 23

отталкивания 17, 23

электростатические 16, 19

Сканирование гистерезисной петли  
161, 196

Смачивания теплота 75, 76, 245

Сорбция, определение 14

Средний диаметр частиц 46, 47

Средний радиус кривизны 128  
соотношение с радиусом кор 130—  
134

— — — пор 130—134

Спайности ступени 30

Сравнительные графики 105, 110, 113,  
230, 231

Стандартные изотермы 102—105  
выбор эталонных образцов для 104,  
105, 227—229

различные величины  $C$  и 104, 229

Старение низкотемпературное 293

Стекло, адсорбция на 72, 77, 79, 124,  
246, 272

Ступенчатые изотермы 89, 95, 265

оценка емкости монослоя из 100

Сужения в микропорах 241

преадсорбция нонана и 252

Супермикропоры 37, 257



2.8. Факторы, определяющие величины молекулярной площади . . .	76
2.9. Другие адсорбтивы . . .	83
Аргон . . .	84
Криптон . . .	88
Ксенон . . .	90
Алканы . . .	90
Бензол . . .	92
Кислород . . .	93
Диоксид углерода . . .	93
Заклучение . . .	95
2.10. Ступенчатые изотермы адсорбции . . .	95
2.11. Область полимолекулярной адсорбции. Уравнение Френкеля—Хелси—Хилла . . .	100
2.12. Стандартные изотермы адсорбции . . .	102
2.13. Анализ изотерм адсорбции: $t$ -графики, $\alpha_s$ -графики, сравнительные графики и $f$ -графики . . .	105
$t$ -Графики . . .	105
$\alpha_s$ -Графики . . .	108
Сравнительные графики . . .	110
$f$ -Графики . . .	112
2.14. Общее заключение: определение удельной поверхности по изотермам адсорбции . . .	113
Точность . . .	114
Литература . . .	116
Дополнительная литература . . .	120

### Глава 3. Физическая адсорбция газов мезопористыми твердыми телами. Изотермы адсорбции IV типа . . .

3.1. Введение . . .	121
3.2. Типы петель гистерезиса . . .	126
3.3. Капиллярная конденсация и уравнение Кельвина . . .	127
Уравнение Юнга—Лапласа . . .	127
Уравнения Кельвина . . .	129
3.4. Соотношение между $r_m$ и размером пор . . .	130
3.5. Капиллярно-конденсационный гистерезис . . .	134
3.6. Использование уравнения Кельвина для вычисления распределения пор по размерам . . .	142
Методы, основанные на использовании величины поверхности стенок пор . . .	146
Методы, основанные на использовании длины пор и величины поверхности их стенок . . .	149
Метод, в котором не используются ни длина пор, ни величина поверхности их стенок . . .	151
Безмодельный метод Брунауэра, Миханла и Бодора . . .	158
Модель упакованных глобул . . .	160
Влияние взаимосвязи пор . . .	161
3.7. Интервал применимости уравнения Кельвина . . .	164
Влияние кривизны . . .	164
Влияние сил растяжения . . .	165
Капиллярная конденсация, не сопровождаемая гистерезисом . . .	171
Верхний предел размеров пор . . .	176
Другие адсорбтивы . . .	177
3.8. Определение удельной поверхности из изотерм IV типа . . .	180
Применение метода БЭТ . . .	180
Кумулятивная удельная поверхность, вычисляемая из распределения пор по размерам . . .	181
Метод Киселева . . .	182

3.9. Ртутная порометрия . . .	186
Поверхностное натяжение и краевой угол . . .	188
Распределение пор по размерам: сравнение метода ртутной порометрии и адсорбционного метода . . .	190
Влияние давления на структуру пор . . .	193
Гистерезис . . .	196
Определение объема пор вытеснением ртути или другого жидкого или газообразного вещества . . .	199
Определение удельной поверхности по данным ртутной порометрии . . .	200
Заклучение . . .	202
Литература . . .	203
Дополнительная литература . . .	207

### Глава 4. Физическая адсорбция газов микропористыми твердыми телами. Изотермы адсорбции I типа . . .

4.1. Введение . . .	208
4.2. Изотермы адсорбции I типа . . .	208
Классическая интерпретация . . .	209
4.3. Силовое поле в очень тонких порах . . .	219
4.4. Оценка микропористости . . .	221
Преадасорбция . . .	223
$t$ - и $\alpha_s$ -графики . . .	226
Сравнительный график . . .	230
Основы теории адсорбции в микропорах . . .	232
Уравнение ДРК . . .	240
4.5. Сужения в микропорах . . .	241
4.6. Гистерезис при низких давлениях . . .	245
4.7. Сужения в порах и метод преадасорбции нонана . . .	252
4.8. Другие замечания относительно узких пор . . .	254
Литература . . .	257
Дополнительная литература . . .	260

### Глава 5. Изотермы адсорбции III и V типов. Особое поведение адсорбированной воды . . .

5.1. Изотермы адсорбции III типа . . .	261
5.2. Применимость метода БЭТ к изотермам адсорбции III типа . . .	267
5.3. Использование $\alpha_s$ -графиков для определения удельной поверхности из изотерм адсорбции III типа . . .	270
5.4. Влияние пористости . . .	271
Мезопористость . . .	271
Микропористость . . .	273
5.5. Особое поведение адсорбированной воды . . .	274
На углеродных адсорбентах . . .	274
На кремнеземе . . .	281
На оксидах металлов . . .	287
На оксиде титана . . .	290
Литература . . .	294

### Глава 6. Использование адсорбции газов для определения удельной поверхности и распределения пор по размерам . . .

Общие рекомендации . . .	296
6.1. Выбор адсорбтива . . .	296
6.2. Выбор экспериментального метода . . .	296
6.3. Откачка адсорбента . . .	297

6.4. Условия измерения изотермы адсорбции . . . . .	297
6.5. Обратимость и воспроизводимость изотерм . . . . .	298
6.6. Тип изотермы и тип петли гистерезиса . . . . .	298
6.7. Анализ методом БЭТ . . . . .	298
6.8. Оценка распределения мезопор по размерам . . . . .	299
6.9. Оценка микропористости . . . . .	299
Дополнительная литература . . . . .	299
Приложение . . . . .	300
Предметный указатель . . . . .	301

Уважаемый читатель!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва. И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».



Грег С., Синг К.

**АДСОРБЦИЯ, УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ, ПОРИСТОСТЬ**

Старший научный редактор Р. И. Краснова  
Младший научный редактор Н. Н. Устьянова  
Художник О. Г. Дмитриева  
Художественный редактор М. И. Кузьмина  
Технический редактор Л. П. Бирюкова  
Корректор В. И. Постнова

ИБ № 3923

Сдано в набор 26.03.84. Подписано к печати 24.07.84. Формат  
60×90<sup>1/16</sup>. Бумага типографская № 2. Гарнитура литератур.  
Печать высокая. Объем 9,75 бум. л. Усл. печ. л. 19,50. Усл.  
кр.-отт. 19,50. Уч.-изд. л. 19,10. Изд. № 3/2898. Тираж 3500 экз.

Зак. 124. Цена 3 р. 20 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

129820, Москва, ГСП, И-110, 1-й Рижский пер., 2.

Ленинградская типография № 8 ордена Трудового Красного  
Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга»  
им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государ-  
ственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии  
и книжной торговли.

190000, г. Ленинград, Прачечный переулок, 6.