Д8. Материалдарды зерттеудегі газоадсорбциялық әдістер

Академиялық дәріс

Газ адсорбциясы · беттік аудан · кеуек көлемі · өлшем таралуы

IUPAC ұсыныстары мен ISO стандарттары негізінде

Дәрістің мақсаты және күтілетін оқу нәтижелері

Мақсаты

Газдардың физикалық адсорбциясы арқылы қатты материалдардың меншікті беттік ауданын, кеуек көлемін және кеуек өлшемдерінің таралуын анықтау қағидаларын түсіндіру.

1

Газоадсорбциялық эксперименттің кезеңдерін сипаттау

2

Адсорбтивті және өлшеу шарттарын дәлелді таңдау

3

Изотермалар мен гистерезисті талдау

4

BET, t-plot, BJH және DFT әдістерін салыстыру

5

Нәтижелердің шектеулері мен қателіктерін бағалау

Газоадсорбциялық талдаудың физикалық негіздері

Адсорбция

Газ молекулаларының қатты дененің сыртқы және қолжетімді ішкі бетінде жиналуы. Физикалық адсорбция әлсіз молекулааралық әсерлесулерге негізделеді.

Тәжірибелік нәтиже

Тұрақты температурада тепе-теңдік қысымына сәйкес адсорбцияланған газ мөлшері өлшенеді; осы тәуелділік адсорбция изотермасын береді.

$$n_a = f(p) \quad (T = \text{const})$$

n_a — адсорбцияланған мөлшер; p — тепе-теңдік қысымы

Беттік аудан мен кеуек сипаттамалары тікелей өлшенбейді — газ адсорбциясының деректерінен модельдер арқылы есептеледі.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Адсорбцияны өлшейтін аспаптардың негізгі түрлері

Түрі	Өлшенетін шама	Артықшылықтары	Шектеулері
Статикалық көлемдік (манометриялық)	Қысым және берілген газ мөлшері	Кең диапазон; N_2/Ar/CO_2 талдауы	Өлі көлем, ағып кету, температура
Гравиметриялық	Үлгі массасының өзгерісі	Кинетика және бу сорбциясы	Қалқу күшіне түзету, шу
Ағындық / динамикалық	Газ қоспасының шығыс құрамы	Жылдам скрининг, хемосорбция	Толық изотерманы алу шектеулі

ISO 15901-2:2022 нанокеуектер үшін статикалық манометриялық әдісті негізгі әдіс ретінде сипаттайды.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Статикалық көлемдік эксперимент: өлшеу тізбегі

1. **Үлгіні өлшеу**
2. **Дегазация**
3. **Бос көлемді анықтау**
4. **Тұрақты T режимі**
5. **Газдың дозалануы**
6. **Тепе-теңдік және есептеу**

Негізгі түзетулер

Газдың нақты күйі, сорбциялық жүйенің бос көлемі, температура тұрақтылығы және тепе-теңдікке жету критерийі.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Үлгіні алдын ала дайындау: дегазация

Міндеті

Материалдың беті мен кеуектерінен ылғал, еріткіш қалдықтары және әлсіз байланысқан қоспаларды шығару.

Режимді таңдау

Дегазация температурасы, ұзақтығы, вакуум/инертті газ режимі материалдың термотұрақтылығына қарай негізделеді.

Сындарлы жағдайлар

Тым төмен температура → кеуек бітелуі және беттік ауданның төмен бағалануы. Тым жоғары температура → құрылымның өзгеруі, ыдырау немесе функционалдық топтардың жоғалуы.

Дегазация параметрлері әр үлгі үшін хаттамада міндетті түрде көрсетіледі.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

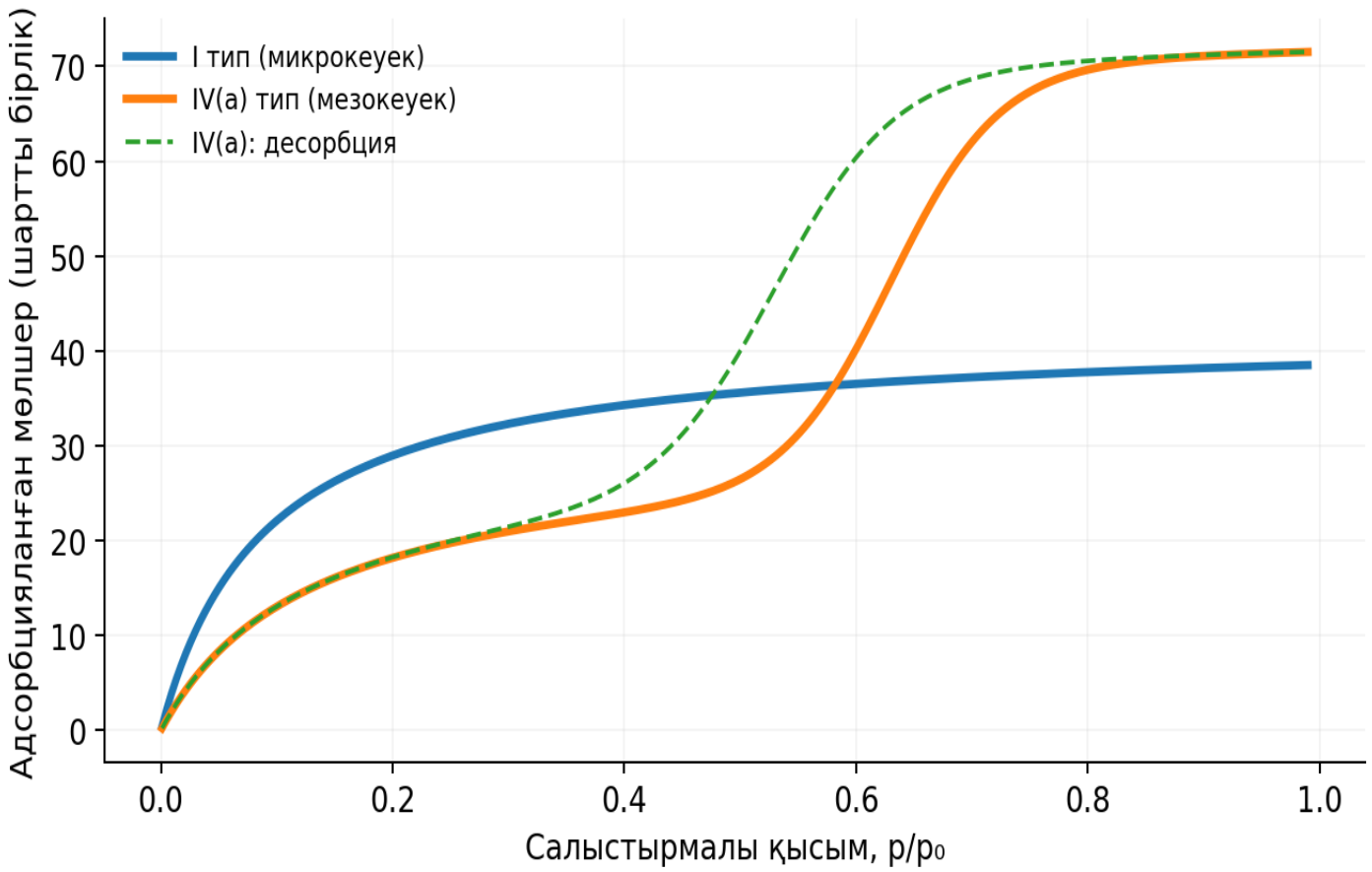
Адсорбтивті газды таңдау: N_2, Ar, CO_2

Адсорбтив	Әдеттегі температура	Негізгі міндет	Ескерту
Азот (N_2)	77 K	BET және мезокеуек талдауы	Кейбір өте тар кеуектерде диффузия шектеулі болуы мүмкін
Аргон (Ar)	87 K	Бет химиясының әсерін азайтып, микрокеуекті талдау	қымбатырақ; жабдық пен салқындату режимі қажет
Көмірқышқыл газы (CO_2)	273 K	Ультрамикрокеуектерге қолжетімділікті зерттеу	Барлық кеуектерді толық сипаттайтын әмбебап газ емес

Әртүрлі газдардың нәтижелері тікелей эквивалентті емес: кинетика, қолжетімділік және молекула–бет әсерлесуі өзгереді.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Газ адсорбциясының изотермалары: IUPAC жіктемесі



I тип

Микрокеуектердің толуы басым: төмен салыстырмалы қысымда адсорбция тез артады.

IV(a) тип

Мезокеуектерде капиллярлық конденсация; жиі гистерезис байқалады.

Сызбалар модельдік, нақты тәжірибелік изотермалар емес.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Гистерезис ілмектері және кеуек геометриясы

Гистерезистің физикалық себебі

Кеуектердегі конденсация мен буланудың жолдары әртүрлі болғандықтан адсорбция және десорбция тармақтары сәйкес келмеуі мүмкін.

H1

Ұқсас өлшемді арналар/агрегаттар

H2(a/b)

Кеуек бітелуі және перколяция

H3

Саңылау тәрізді кеуектер; шекті адсорбция жоқ болуы мүмкін

H4

Тар саңылау тәрізді микро- және мезокеуектер

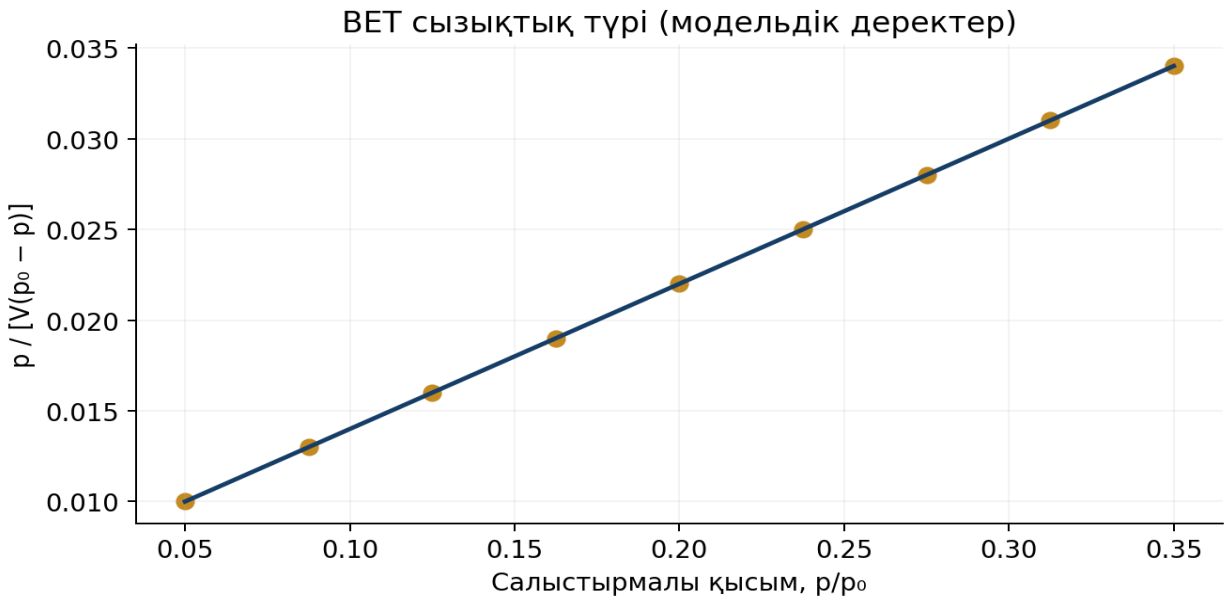
Ілмек пішіні құрылым туралы жанама ақпарат береді; оны жалғыз дәлел ретінде қолдануға болмайды.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

BET әдісі: арнайы беттік ауданды анықтау

$$p / [V(p_0 - p)] = 1/(V_m C) + [(C - 1)/(V_m C)] \cdot (p/p_0)$$

V_m — моноқабат сыйымдылығы; C — BET константасы



Есептелетін шамалар

Түзудің еңісі s және қиылысу нүктесі i бойынша: $V_m = 1/(s + i)$, $C = 1 + s/i$.

BET диапазоны автоматты түрде бекітілмейді — деректерге сүйеніп таңдалады.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

BET беттік ауданын есептеу және өлшем бірліктері

$$S_{(BET)} = n_m \cdot N_a \cdot \sigma / m$$

n_m — моноқабат моль саны, σ — молекула қимасының ауданы, m — үлгі массасы

Тәжірибелік мәнділік

Азоттың қималық ауданы жиі $\sigma(N_2) \approx 0{,}162$ нм² деп алынады; басқа адсорбтив үшін тиісті қима ауданы қажет.

Маңызды шектеу

Күшті микрокеуектілігі бар материалдарда BET ауданы геометриялық нақты бетке бірмәнді тең болмауы мүмкін; диапазон таңдауы шешуші.

Нәтиже: м²/г. Моноқабат сыйымдылығы STP шарттарымен берілсе, мольге түрлендіру керек.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

BET интервалын бағалау: Rouquerol критерийлері

1 $V(1 - p/p_0)$ функциясының таңдалған аралықта өсуін тексеру

2 Оң C мәні және физикалық қисынды V_m алу

3 Моноқабатқа сәйкес қысымның таңдалған аралықта болуы

4 Түзулікпен бірге физикалық негізділікті тексеру

Жоғары R^2 жеткіліксіз: физикалық жарамды қысым интервалын дәлелдеу қажет.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Жалпы кеуек көлемін бағалау

$$V_p \approx V_a \cdot (V_l / Vg)$$

V_a — адсорбцияланған газ көлемі; V_l/Vg — сұйық және газ фазаларының молярлық көлемдерінің қатынасы

Кең таралған тәсіл

N_2 (77 K) изотермасының $p/p_0 \approx 0{,}99$ маңындағы мөлшерін сұйық азот тығыздығы арқылы көлемге аудару.

Маңызды шектеулер

Ірі мезокеуек/макрокеуек шекаралары, бөлшектер арасындағы кеңістіктер және толық толмау жағдайлары нәтижені өзгерте алады.

Газоадсорбция барлық ашық және жабық кеуектердің абсолют көлемін міндетті түрде анықтамайды.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Кеуек өлшемдерінің таралуы: BJH және DFT

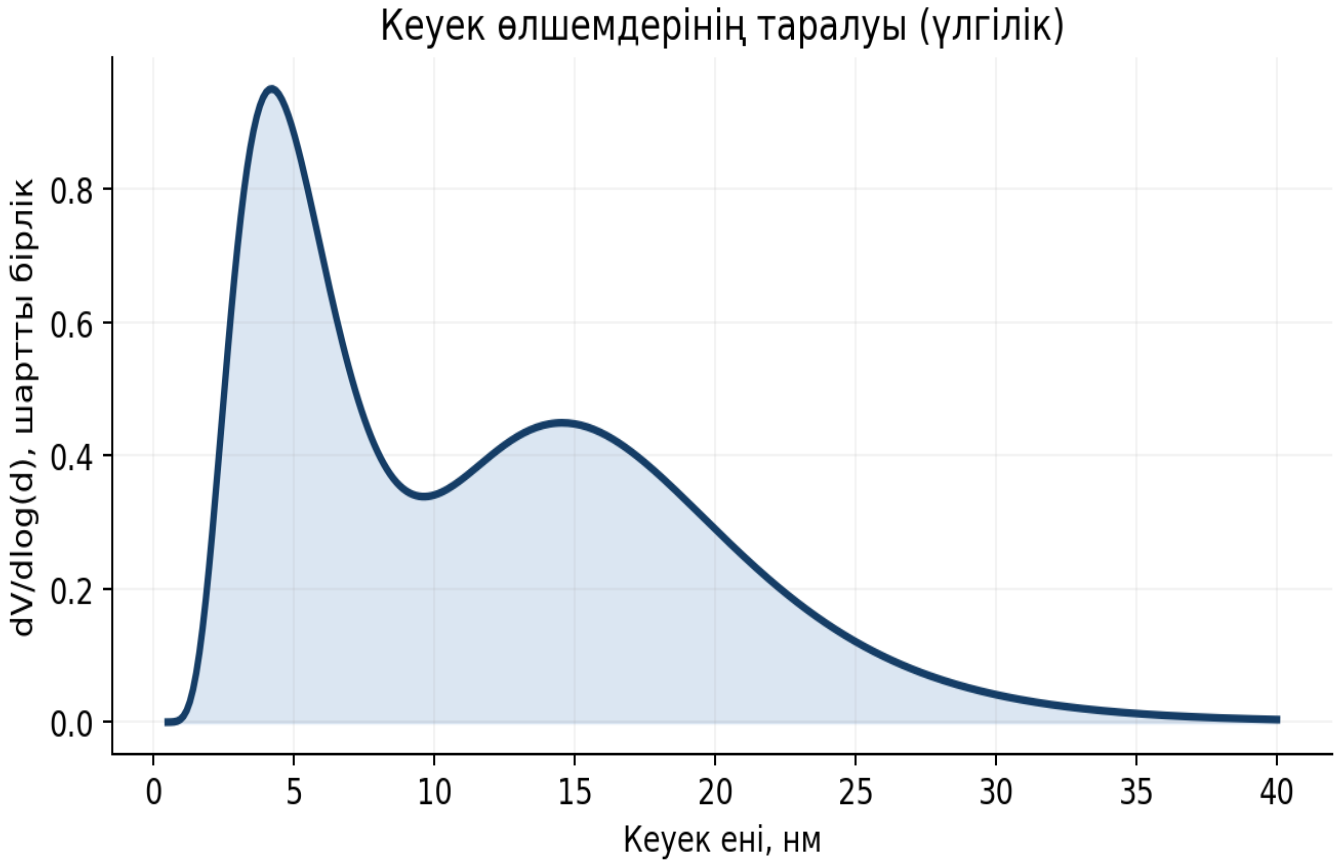


График — оқу үшін жасалған үлгілік таралу, нақты материал нәтижесі емес.

BJH әдісі

Кельвин теңдеуі және қабықша қалыңдығы моделіне сүйенеді; әсіресе тар мезокеуектерде жүйелі ауытқу туындауы мүмкін.

(N)LDFT әдістері

Статистикалық-механикалық модельдер мен кеуек геометриясының ядросын қолданады; модель түріне және адсорбтивке тәуелді.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Микрокеуектерді бағалау: t-plot, αs және CO_2

t-plot

Адсорбцияланған мөлшерді эталон қабықша қалыңдығымен салыстыру; микрокеуек көлемі мен сыртқы бетті шартты түрде ажырату.

αs әдісі

Эталон адсорбция изотермасымен салыстыру; белгілі бір материалдық топ үшін қолайлы эталон талап етеді.

CO_2, 273 K

77 K азот үшін баяу қолжетімді өте тар кеуектерді зерттеуге пайдалы; кинетика мен диффузия әлі де ескеріледі.

Микрокеуектер үшін бір ғана әдіс жеткіліксіз болуы мүмкін: комплементарлы газдар және модельдер қолдану орынды.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Материал түріне қарай әдісті таңдау

Материал	Басым құрылым	Ұсынылатын тәсіл	Назар аударатын мәселе
Белсендірілген көмір	Микрокеуекті	N_2 / Ar + CO_2, DFT	Өте тар кеуектерге қолжетімділік
Мезокеуекті SiO_2	Мезокеуекті	N_2, BET, DFT / BJH	Гистерезис және кеуек геометриясы
Цеолит	Өте тар микрокеуек	Ar / CO_2, тиісті DFT ядросы	Кинетикалық шектеу
Катализатор тасымалдағышы	Аралас кеуекті	BET + PSD + t-plot	Металл енгізгеннен кейінгі өзгеріс

Әдісті таңдау сорбенттің химиялық құрамына, тұрақтылығына және зерттеу мақсатына тәуелді.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Газоадсорбцияның ғылыми қолданылуы

Катализ	Тасымалдағыштың беті және реакциялық орталықтарға қолжетімділік
Сорбенттер	CO_2, VOC, су және басқа молекулаларға арналған кеуек архитектурасы
Мембраналар	Өткізгіштікке әсер ететін кеуек өлшемі мен тармақталуы
Аккумуляторлар	Электродтың меншікті беті және ион тасымалы
Құрылыс материалдары	Кеуек құрылымы мен ылғал/газ алмасуы

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Өлшеудің сенімділігі және жиі қателер

Қате көзі	Нәтижеге әсері	Алдын алу
Дегазация жеткіліксіз	Адсорбцияланған көлем төмендейді	T, уақыт, вакуум режимін бекіту
Температураның ауытқуы	Қысым және газ көлемін есептеу қатесі	Криостат және температура мониторингі
Ағып кету / бос көлем қатесі	Изотерма пішіні бұрмаланады	Герметиканы және калибрлеуді тексеру
BET интервалын еркін таңдау	S_BET жүйелі қате алуы мүмкін	Rouquerol тексерулері
Сәйкес емес DFT ядросы	Кеуек таралуында артефактілер	Геометрия мен газ моделін негіздеу

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Әдістерді салыстыру: қандай шаманы анықтаймыз?

Шама	Негізгі тәсіл	Дерек көзі / ескертпе
Меншікті беттік аудан, м²/г	BET	Таңдалған физикалық жарамды интервал
Жалпы кеуек көлемі, см³/г	Жоғары p/p_0 маңындағы N_2 адсорбциясы	Сұйық фазаға жуықтау
Микрокеуек көлемі	t-plot, αs, (N)LDFT	Эталон/ядро моделіне тәуелді
Мезокеуек өлшемі	(N)LDFT, BJH	Гистерезис және геометрияны бағалау
Өте тар кеуектер	CO_2, 273 K; Ar, 87 K	Адсорбтивтің қолжетімділігі маңызды

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Оқу есептеуі: BET түзуінен параметр алу

Берілгені (оқу мысалы)

BET теңдеуінің сызықтық түрі бойынша s = 0,080 және i = 0,006 (бірліктер өзара үйлесімді деп алынады).

$$V_m = 1/(s + i) = 11{,}63; \qquad C = 1 + s/i = 14{,}33$$

Бұл шартты BET координаттарындағы есептеу мысалы; нақты S_BET үшін көлемдік бірлік, STP және масса қажет

Талдау

C > 0 болғанымен, тек осы екі параметр BET интервалын растамайды; бастапқы изотерма мен Rouquerol критерийлері тексерілуі тиіс.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Зертханалық есепті рәсімдеу тәртібі

1. Материалдың құрамы, үлгі массасы және сынама коды
2. Дегазация температурасы, уақыты, қысымы/газ режимі
3. Газ түрі, өлшеу температурасы, тепе-теңдік критерийі
4. Толық адсорбция/десорбция изотермасы
5. BET таңдалған аралығы, C, V_m, S_BET, жарамдылық бағасы
6. Кеуек көлемі мен таралуы, есептеу моделі және параметрлері
7. Қайталау, қателік көздері, әдістің шектеулері

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Қорытынды: негізгі ғылыми тұжырымдар

1. Газ адсорбциясы — қолжетімді бетті және кеуек құрылымын сипаттаудың негізгі әдістерінің бірі.

2. Газ, температура және дегазация режимі эксперименттің сапасын анықтайды.

3. BET меншікті беттік ауданды бағалайды, ал PSD үшін кеуек моделін таңдау қажет.

4. Изотерма мен гистерезис пішіндері құрылым жөнінде ақпарат береді, бірақ бірмәнді диагноз емес.

5. Сенімді нәтиже үшін бастапқы дерек, модель жарамдылығы және өлшеу хаттамасы бірге ұсынылады.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022; ISO 15901-2:2022

Бақылау сұрақтары және өзіндік жұмыс

Бақылау сұрақтары

1. Манометриялық әдістің өлшеу принципі қандай?
2. N_2, Ar және CO_2 қандай жағдайда таңдалады?
3. BET теңдеуінің параметрлері нені білдіреді?
4. Гистерезис кеуек құрылымы жөнінде не көрсетеді?
5. BJH және (N)LDFT әдістерінің айырмашылығы қандай?

Өзіндік жұмыс

Белсендірілген көмір және мезокеуекті кремний диоксиді үшін қандай газ бен есептеу модельдерін таңдайтыныңызды ғылыми негіздеңіз; өлшеу хаттамасын жасаңыз.

Әдебиеттер мен нормативтік құжаттар

1. Thommes M. et al. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. Pure and Applied Chemistry, 87, 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

2. ISO 9277:2022. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method. https://www.iso.org/standard/71014.html

3. ISO 15901-2:2022. Pore size distribution and porosity of solid materials — Part 2: Analysis of nanopores by gas adsorption. https://www.iso.org/standard/67586.html

4. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60, 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.

5. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Journal of the American Chemical Society, 73, 373–380. DOI: 10.1021/ja01145a126.