Д6. Арнайы беттік аудан мен кеуектілікті анықтау әдістері

Академиялық дәріс | Физика-химиялық талдау

Негізгі әдістер: N_2/Ar адсорбциясы, BET, t-plot, BJH, DFT, сынап порометриясы

Ғылыми негіз: IUPAC (2015), ISO 9277:2022

Дәрістің мақсаты мен құрылымы

Мақсат

Қатты адсорбенттердің арнайы беттік ауданын, кеуек көлемін және кеуек өлшемдерінің таралуын анықтайтын негізгі әдістердің физикалық негіздерін, есептеу алгоритмдерін және шектеулерін меңгеру.

1. Негізгі шамалар

S_{sp}, V_p, ε, d_p және олардың өлшем бірліктері

2. Газ сорбциясы

Өлшеу принципі, изотермалар, үлгіні дайындау

3. BET талдауы

Моноқабат сыйымдылығы және SBET есептеу

4. Кеуек талдауы

t-plot, BJH, DFT/NLDFT, сынап порометриясы

5. Салыстыру және QA

Қателік көздері және нәтижелерді рәсімдеу

Негіз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

Арнайы беттік аудан және кеуектілік: негізгі терминдер

Арнайы беттік аудан, S_{sp}

Газ молекулаларына қолжетімді жалпы беттік ауданның үлгінің массасына қатынасы. Өлшем бірлігі — м²/г.

Кеуектің меншікті көлемі, V_p

Кеуектердің үлгі массасына шаққандағы көлемі. Өлшем бірлігі — см³/г.

$$S_{sp} = A / m$$

$$\varepsilon = V_p,bulk / Vbulk$$

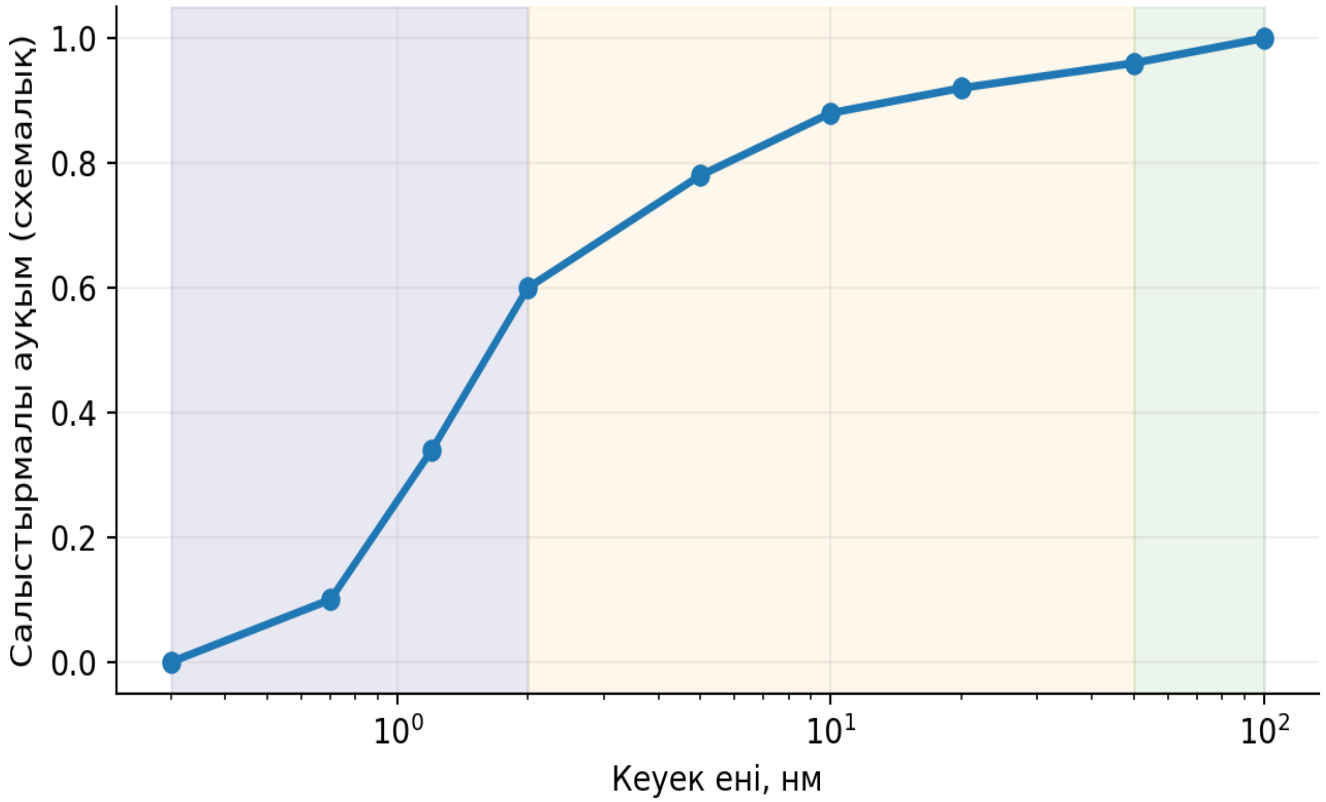
Кеуектілік, ε

Үлгінің жалпы (көлемдік) көлеміндегі қуыстар үлесі; өлшемсіз шама немесе %. Кеуектің меншікті көлемімен шатастыруға болмайды.

Маңызды: газ сорбциясы тек таңдалған газ молекулаларына қолжетімді кеуектерді сипаттайды.

Негіз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

IUPAC жіктелуі: қандай кеуектер өлшенеді?



Микрокеуек

Ені < 2 нм. Микрокеуектердің толуы төмен салыстырмалы қысымда байқалады.

Мезокеуек

Ені 2–50 нм. Капиллярлық конденсация және гистерезис тән болуы мүмкін.

Макрокеуек

Ені > 50 нм. Газ тасымалына және жалпы өткізгіштікке әсер етеді.

График — тек жіктеуді көрсетуге арналған схемалық иллюстрация.

Газдық физикалық адсорбция: өлшеу принципі

1. Газсыздандыру

Ылғал мен бұрын адсорбцияланған компоненттерді шығару; температура материалға сай таңдалады.

2. Изотерманы өлшеу

Белгілі температурада қысым өзгергенде адсорбцияланған газ мөлшерін анықтау.

3. Деректерді өңдеу

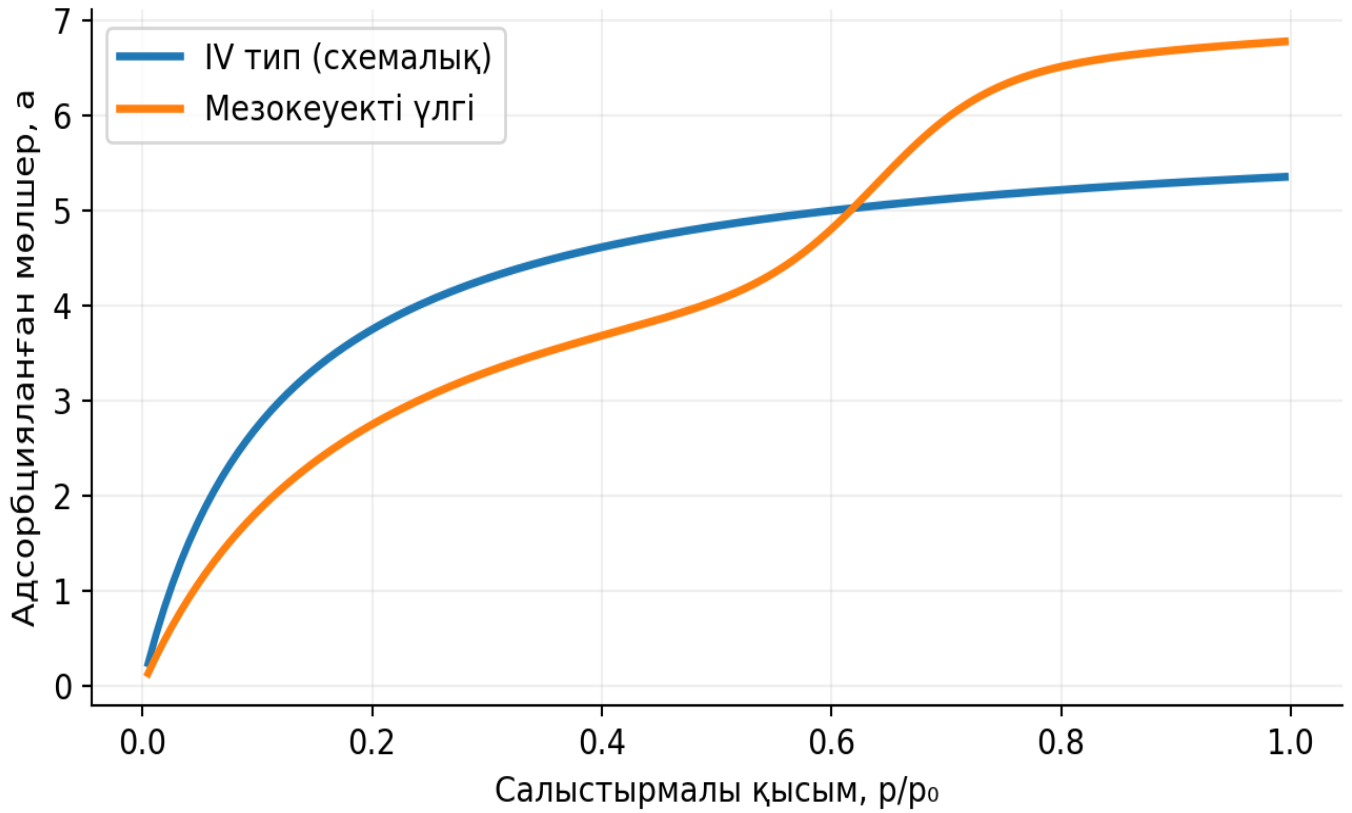
Изотермаға сәйкес BET, t-plot, BJH немесе DFT/NLDFT моделін қолдану.

Газ мөлшері → адсорбциялық изотерма → S_{sp} және кеуек параметрлері

Кең таралған адсорбтивтер: N_2 (77 K), Ar (87 K), CO_2 (273 K, кейбір микрокеуектер үшін).

Негіз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

Адсорбциялық изотерма және оның ақпараттық мүмкіндігі



Изотерманың пішіні

Қысымға байланысты газ сіңірілуінің өзгеруі: моно-/көпқабатты адсорбция, микрокеуектің толуы, капиллярлық конденсация.

Талдау стратегиясы

Изотерманың IUPAC типі және гистерезис ілмегі анықталған соң ғана сәйкес есептеу моделі таңдалады.

График — шартты, өлшенген деректер емес.

BET теориясы: физикалық негіз және теңдеу

BET болжамдары

Көпқабатты физикалық адсорбция; бірінші қабаттың адсорбция энергиясы кейінгі қабаттардан өзгеше; белгілі жуықтаулар пайдаланылады.

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

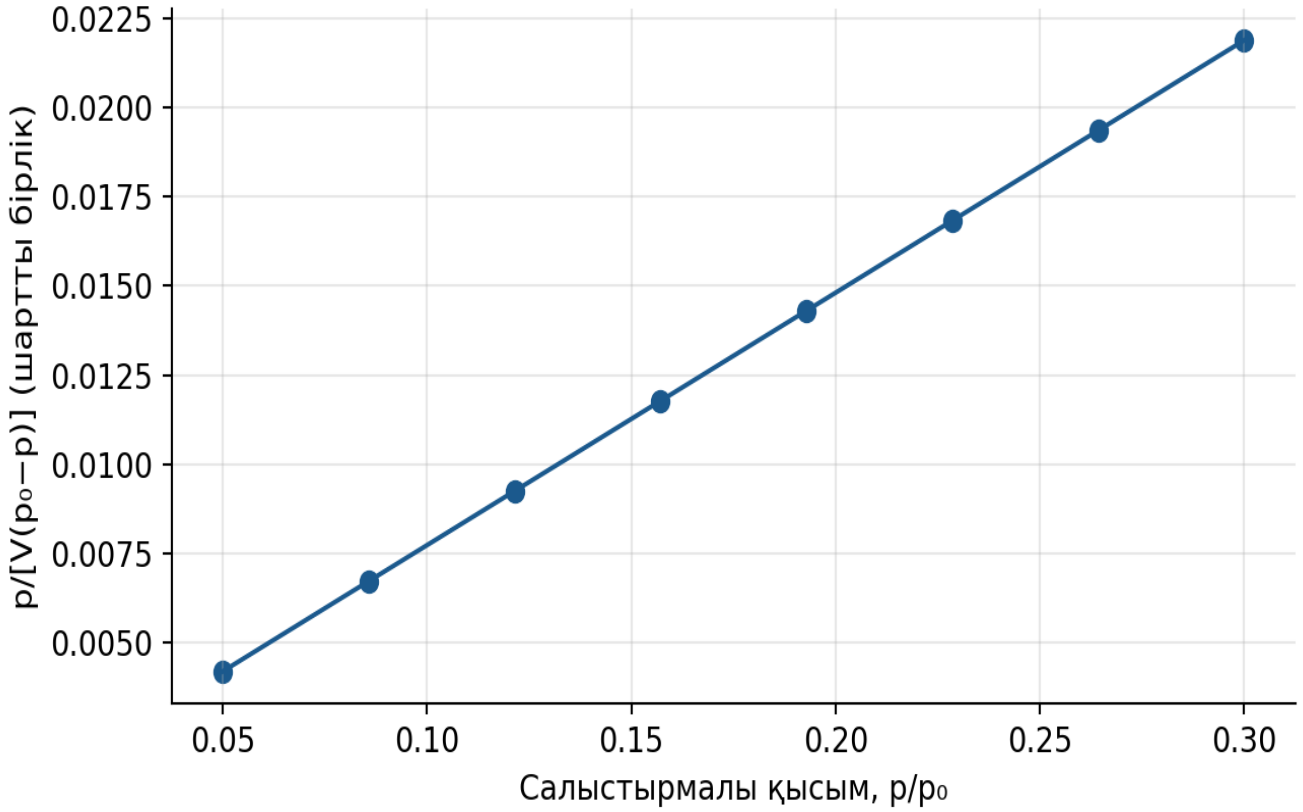
Негізгі айнымалылар

V — адсорбцияланған газ көлемі; V_m — моноқабат сыйымдылығы; C — BET константасы; p/p_0 — салыстырмалы қысым.

Ескерту: BET теңдеуінің сызықтық аралығы барлық үлгі үшін бірдей емес.

Brunauer, Emmett & Teller (1938); ISO 9277:2022

BET графигінен параметрлерді алу



$V_m = 1/(s+i)$ $C = 1+s/i$

Сызықтық регрессия

BET координаталарында: y = i + s·x. Мұнда i — ордината осімен қиылысу, s — көлбеулік.

Тексеру

Физикалық мағыналы C > 0, үйлесімді қысым диапазоны және моноқабатқа сәйкес таңдалған нүктелер тексеріледі.

Негіз: ISO 9277:2022; график — есептеу әдісін түсіндіретін шартты мысал

BET арнайы беттік ауданды есептеу

$$S^{BET} = n_m \cdot N_a \cdot \sigma / m$$

Айнымалылар

n_m — моноқабаттағы адсорбат мөлшері, моль; N_a — Авогадро тұрақтысы; σ — молекула қимасының ауданы, м²; m — үлгі массасы, г.

N_2 (77 K) үшін жиі қолданылатын σ

0,162 нм²/молекула. Бет химиясы мен молекуланың бағдарлануына байланысты бұл мәннің қолданылуы шектелуі мүмкін.

Thommes et al. (2015), §5.2; ISO 9277:2022

BET әдісінде қысым диапазонын таңдау

Дұрыс тәсіл

BET нүктелері қолданылатын қысым диапазонын эмпирикалық түрде таңдау; C параметрін және моноқабатқа сәйкестігін тексеру; таңдалған диапазонды жариялау.

Жиі жіберілетін қателік

Барлық материал үшін p/p_0 = 0,05–0,30 аралығын автоматты қолдану. Әсіресе микрокеуекті материалдарда алынған аудан жалған немесе жаңылыстыратын болуы мүмкін.

BET ауданы — өлшемге және модельге тәуелді есептік сипаттама.

IUPAC ұсынымы: BET қолданылуын талдаусыз тек R^2 мәніне сүйеніп бағаламау.

Негіз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

Кеуектің жалпы көлемін анықтау

Әдістің мәні

$p/p_0 \approx 1$ маңындағы газ сіңірілуін сұйық адсорбаттың тығыздығына сәйкес кеуек көлеміне жуықтап түрлендіру.

$$V_p \approx n_a d_s \cdot M / \rho_l$$

Қолданылу шарты

Кеуектер сұйық адсорбатқа толады деген жуықтау. Макрокеуектер немесе қолжетімсіз қуыстар болғанда «жалпы көлем» барлық кеуекті толық қамтымауы мүмкін.

Негіз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

Микрокеуектілікті анықтау: t-plot және α_s

t-plot әдісі

Адсорбциялық қабықша қалыңдығы t пен адсорбцияланған көлем арасындағы тәуелділік салыстырылады. Сызықтық экстраполяция микрокеуек көлемі мен сыртқы беттің бағасын береді.

α_s әдісі

Зерттелетін материалдың изотермасын ұқсас беттік химиясы бар кеуексіз эталонның изотермасымен салыстырады. Эталон таңдауы нәтиженің дұрыстығына тікелей әсер етеді.

t-plot / α_s нәтижесі модельге, эталонға және таңдалған аралыққа тәуелді.

Негіз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

Мезокеуектер: Кельвин теңдеуі және BJH әдісі

$$\ln(p/p_0) = -2\gamma V_l \cos\theta / (r_k RT)$$

Кельвин теңдеуі

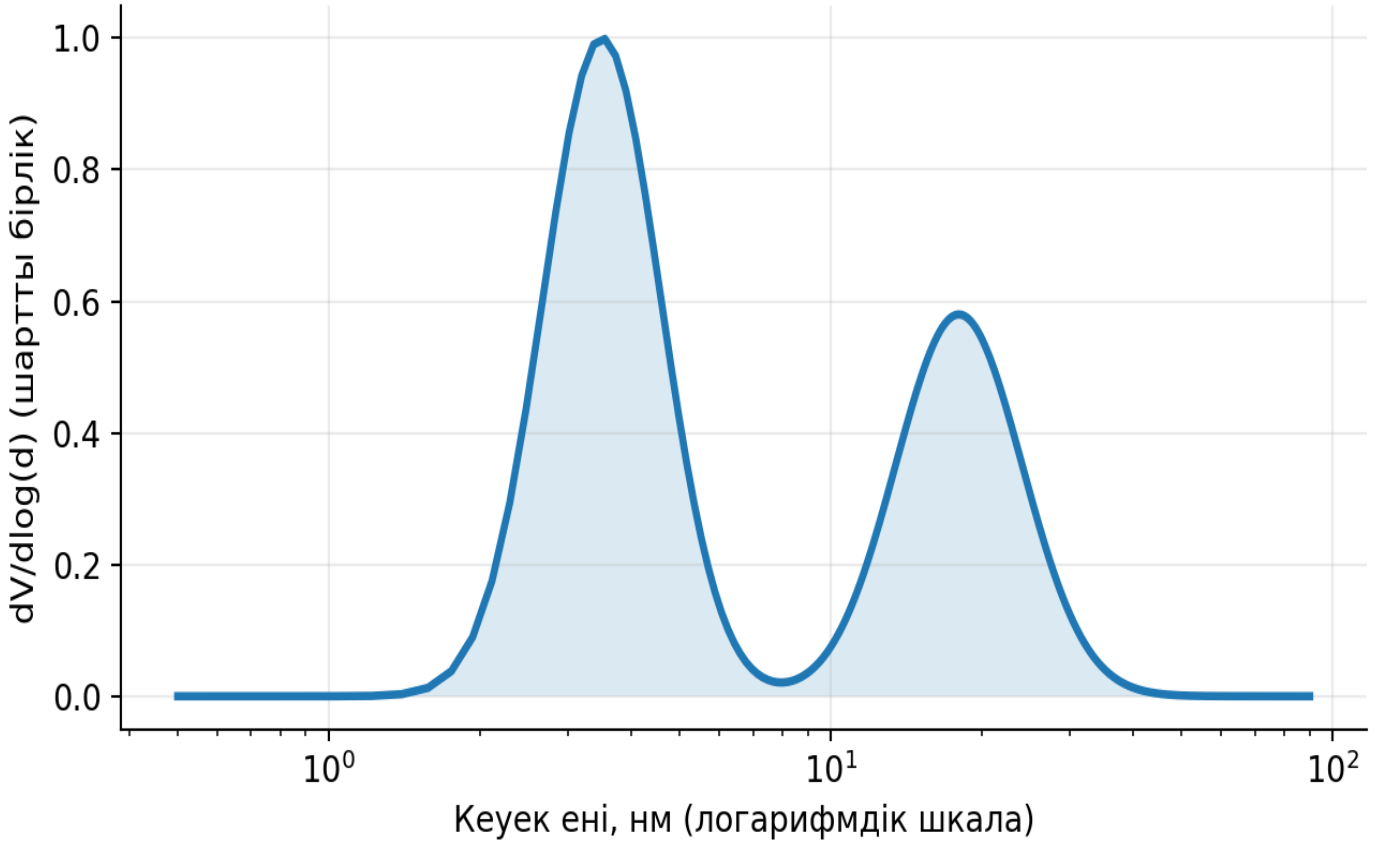
Капиллярлық конденсация кезіндегі салыстырмалы қысым мен мениск қисықтығының байланысы. r_k — Кельвин радиусы.

BJH есептеуі

Кельвин радиусына адсорбциялық қабықша қалыңдығын қосып, кеуек өлшемдерінің таралуын бағалайды. Өте ұсақ мезокеуектерде дәлдігі шектеледі.

Маңызды: BJH моделі цилиндрлік кеуекке қатысты жуықтауларға сүйенеді; десорбция тармағында артефакт болуы мүмкін.

DFT / NLDFT әдістері: кеуек өлшемдерінің таралуы



Физикалық негіз

Теориялық кеуек модельдері үшін есептелген адсорбциялық изотермалар кітапханасы (kernel) эксперименттік изотермаға сәйкестендіріледі.

Нәтиже және шектеу

Кеуек өлшемдерінің таралуы; адсорбат, температура, кеуек пішіні және бет моделі дұрыс таңдалуы қажет.

График — екі максимумды шартты таралу; нақты материалдың өлшеу нәтижесі емес.

Газ сорбциясынан тыс: сынап порометриясы

$$r = -2\gamma \cos\theta / P$$

Негізгі принцип

Сынап суланбайтын сұйықтық болғандықтан кеуекке енуі үшін қысым қажет. Washburn теңдеуі қысымды кеуек тамағының тиімді өлшемімен байланыстырады.

Артықшылық және сақтық

Ірі мезокеуектер мен макрокеуектердің бір бөлігін зерттеу. Жоғары қысым үлгі құрылымын өзгертуі мүмкін; улы сынаппен жұмыс арнайы қауіпсіздік талаптарын қажет етеді.

Өлшенетін сипаттама көбіне кеуек денесінің емес, қолжетімді кеуек мойнының өлшемімен байланысты.

Негіз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

Қосымша әдістер: қай кезде пайдаланылады?

SEM / TEM

Морфология, кескіндегі қуыстар; статистика мен кескін сапасына тәуелді.

SAXS / SANS

Наноқұрылым мен интерфейстер туралы шашырау арқылы ақпарат.

Рентгендік КТ

Үшөлшемді қуыстар желісі; ажыратымдылық шектеулі.

Пикнометрия

Қаңқалық тығыздық; көлемдік тығыздықпен бірге жалпы кеуектілікті есептеу.

Негіз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

Кеуектілікті тығыздықтар арқылы анықтау

$$\varepsilon = (1 - \rho_{bulk} / \rho_{skeletal}) \times 100\%$$

Мысал — шартты дерек

ρ_{bulk} = 0,70 г/см³; $\rho_{skeletal}$ = 1,75 г/см³. $\varepsilon = (1 - 0{,}70/1{,}75) \times 100\% = 60\%$.

Әдістемелік ескерту

Қаңқалық және көлемдік тығыздықтар бірдей үлгі күйіне қатысты болуы қажет. Ашық/жабық кеуектер және бөлшектер арасындағы бос кеңістік анық ажыратылуы тиіс.

Негіз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

Әдістерді салыстыру және таңдау

Әдіс	Негізгі параметр	Негізгі шектеуі
BET (N_2/Ar)	Арнайы беттік аудан	Модельдік және қолжетімділік шектеулері
t-plot, α_s	Микрокеуек көлемі, сыртқы бет	Эталон/қабықша моделіне тәуелді
BJH	Мезокеуек өлшемдері	Кіші мезокеуектерде қателік
DFT / NLDFT	Кеуек ені мен таралуы	Kernel таңдауына тәуелді
Сынап порометриясы	Кеуек тамақтары, ірі қуыстар	Жоғары қысым және қауіпсіздік
Пикнометрия	Тығыздық және кеуектілік	Жабық қуыстар мен көлемді ажырату

Негіз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

Эксперименттi дайындау және қателік көздері

Үлгіні дұрыс дайындау

Газсыздандыру температурасын, уақытын, вакуумын тіркеу; термиялық тұрақтылықты тексеру.

Өлшеу сапасы

Газ тазалығы, температура тұрақтылығы, бос көлем мен массаны дәл анықтау.

Модельді тексеру

Изотерма типі, BET аралығы, кеуек пішіні, модель сәйкестігі.

Қайталау және есеп беру

Репликаттар, қателік бағасы, құрал және өңдеу нұсқалары, шикі дерек.

Негіз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

Есепті рәсімдеу: қандай мәлімет міндетті?

Өлшеу шарттары

Материал атауы және партиясы; үлгінің массасы; газсыздандыру шарты; адсорбтив түрі мен өлшеу температурасы; аппарат және әдіс.

Нәтижелер мен өңдеу

S^{BET}, V_p және үлестірімі; қолданылған модель; BET қысым аралығы; регрессия сапасы; өлшеу белгісіздігі мен шектеулер.

Әдісті атау ғана жеткіліксіз: есептеу шарттары мен бастапқы изотерма да берілуі тиіс.

Негіз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

Бақылау сұрақтары және есептеу тапсырмасы

Теориялық сұрақтар

1. Арнайы беттік аудан мен кеуектілік айырмасы қандай?
2. BET әдісін неге барлық қысым диапазонына қолдануға болмайды?
3. BJH және DFT модельдерінің негізгі айырмашылығы неде?

Практикалық тапсырма

Берілгені: BET түзуінің көлбеулігі s = 0,35, қиылысуы i = 0,005 (үйлесімді көлемдік бірліктерде). V_m және C параметрлерін есептеңіз; есептеудегі бірліктерге назар аударыңыз.

Негіз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

Қорытынды: негізгі ғылыми тұжырымдар

1. BET — қолжетімді арнайы беттік ауданның модельдік бағасы.
2. Кеуектердің көлемі мен таралуы бір ғана көрсеткішпен сипатталмайды.
3. Микрокеуектерде t-plot/DFT, мезокеуектерде BJH/DFT пайдалы.
4. Өлшеу әдісі мен оның шектеулері міндетті түрде бірге беріледі.
5. Сенімді қорытынды үшін әртүрлі әдістердің нәтижелерін салыстыру қажет.

Негіз: Thommes et al., Pure Appl. Chem. (2015), DOI:10.1515/pac-2014-1117

Пайдаланылған әдебиеттер және стандарттар

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

2. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60:309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.

3. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. J. Am. Chem. Soc. 73:373–380. DOI: 10.1021/ja01145a126.

4. ISO 9277:2022. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method.

5. Rouquerol J. et al. (2014). Adsorption by Powders and Porous Solids, 2nd ed. Academic Press.

6. IUPAC Recommendations (2015): изотермалардың жіктелуі, кеуектің геометриясы және әдістердің шектеулері.