

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

С. В. Микушев, А. С. Сахацкий

ОПРЕДЕЛЕНИЕ
УДЕЛЬНОЙ ПЛОЩАДИ
ПОВЕРХНОСТИ КОРУНДА Al_2O_3
МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ ГАЗА
НА ПРИБОРЕ «QUADRASORB SI»

Учебно-методическое пособие



ИЗДАТЕЛЬСТВО САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 533.15
ББК 22.36
М59

Рецензенты:

канд. физ.-мат. наук, доц. *А. Ю. Серов* (С.-Петербург. гос. ун-т);
д-р физ.-мат. наук, проф. *Н. В. Цветков* (С.-Петербург. гос. ун-т)

*Рекомендовано к изданию Учебно-методической комиссией
по УГСН 03.00.00 «Физика и астрономия» и УГСН 14.00.00
«Ядерная энергетика и технологии»
Санкт-Петербургского государственного университета*

Микушев С. В., Сахацкий А. С.

М59 Определение удельной площади поверхности корунда Al_2O_3 методом адсорбции газа на приборе «Quadrasorb SI»: учебн.-метод. пособие. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2023. — 16 с.
ISBN 978-5-288-06330-5

Учебно-методическое пособие представляет собой описание и методические указания к выполнению лабораторной работы, рассчитанной на два занятия общей продолжительностью 4 академических часа. В теоретической части пособия рассматриваются основные понятия и определения в области сорбции газов, краткое описание уравнения БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) в рамках теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции, описание установки по измерению адсорбции «Quadrasorb SI». Пособие содержит подробную инструкцию по выполнению практической части и обработке экспериментальных данных, а также требования к оформлению отчета и вопросы для самоконтроля. Лабораторная работа выполняется на оборудовании Ресурсного центра «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Рекомендуется обучающимся по направлению 03.04.02 «Физика» уровня магистратуры в рамках дисциплин физического факультета СПбГУ по дисциплинам «Экспериментальные методы в акустике и радиоспектроскопии» и «Импеданс спектроскопия конденсированных сред».

УДК 533.15
ББК 22.36

ISBN 978-5-288-06330-5

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2023

Содержание

Введение.....	4
Явление адсорбции	5
Природа адсорбции	5
Изотермы адсорбции-десорбции.....	6
Расчет удельной поверхности методом БЭТ	8
Описание экспериментальной установки по измерению адсорбции «Quadrasorb SI».....	9
Порядок выполнения работы	10
Порядок обработки полученных результатов	11
Требования к отчету	15
Контрольные вопросы.....	15
Литература	15

Введение

За счет способности пористых материалов (сорбентов) поглощать газы (сорбаты), объем которых в несколько раз превышает объем сорбента, пористые материалы нашли широкое распространение в различных областях промышленности, науки, техники и в быту. Адсорбционная способность твердого тела зависит от площади его доступной поверхности, и чем больше эта поверхность, тем лучше адсорбционные характеристики. Очень широко распространено использование адсорбции для процессов очистки. Например, широкое применение в этом направлении получил активированный уголь: он используется в фильтрах для очистки газов или жидкостей; в средствах индивидуальной защиты органов дыхания; в качестве энтеросорбента для поглощения токсинов. Нашли широкое применение композитные материалы на основе керамических, полимерных или металлических пористых матриц. После заполнения пор наполнителем, данные композиты проявляют улучшенные эксплуатационные характеристики, становятся сверхпрочными, сверхлегкими, более жаропрочными. В таблице в качестве примера приведены значения удельной поверхности некоторых сорбентов.

Значения удельной поверхности некоторых сорбентов

Материал	Удельная площадь поверхности, м ² /г
Активированные угли	500–1500
Силикагели	750–800
Металл-органические каркасные структуры (MOF)	1000–10000
Цеолиты	700–1000

Метод сорбции газов позволяет определять важнейшие характеристики твердых веществ, такие как удельная площадь поверхности, объем пор и распределение пор по размерам. Площадь поверхности может быть рассчитана при помощи классической модели БЕТ (Брунауэр, Эммет и Теллер).

В данной работе в качестве прибора для определения удельной поверхности используется анализатор «Quadrasorb SI». Данный прибор позволяет измерить изотермы адсорбции/десорбции твердых и сыпучих материалов, а программное обеспечение может быть использовано для обработки данных.

Целью данной работы является изучение основ адсорбционного метода измерения удельной поверхности твердых тел.

Явление адсорбции

Слово *адсорбция* образовано из латинского слова *sorbeo* — «поглощение» и приставки *ad* — т. е. «над». Адсорбция как явление — это изменение концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с концентрацией в объемной фазе.

Поглощаемое вещество, еще находящееся в объеме фазы, называют *адсорбтив*, поглощенное — *адсорбат*. Твердое тело, способное к поглощению газа или жидкости, называется *адсорбентом*. Процесс, обратный адсорбции, то есть перенос вещества с поверхности раздела фаз в объем фазы, называется *десорбция*.

Более общий термин *сорбция*, означающий адсорбцию на поверхности, или *абсорбцию* путем проникновения молекул в решетку твердого тела, не получил широкого распространения.

Механизм адсорбции газа твердым телом схематично показан на рисунке 1.

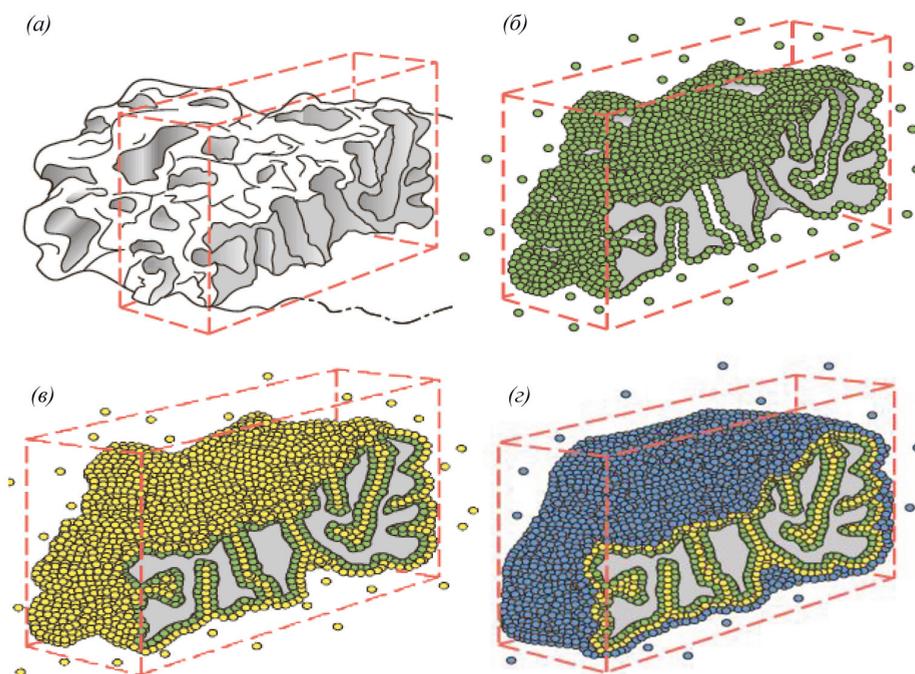


Рис. 1. Схематичное изображение процесса адсорбции газа твердым веществом: (а) — сечение увеличенной частицы твердого тела; (б) — образование монослоя адсорбированных молекул (насыщение 15–20%); (в) образование полислоев — стадия многослойной капиллярной конденсации (насыщение порядка 70%); (г) — полное заполнение всего объема пор (насыщение 100%)

Природа адсорбции

Рассмотрим систему газ — твердое тело. Атомы и молекулы, образующие твердое тело, связаны между собой силами взаимодействия химической и физической природы. Это электростатические или кулоновские связи, типичные для ионных решеток (NaCl, KCl и др.), возникающие в результате передачи

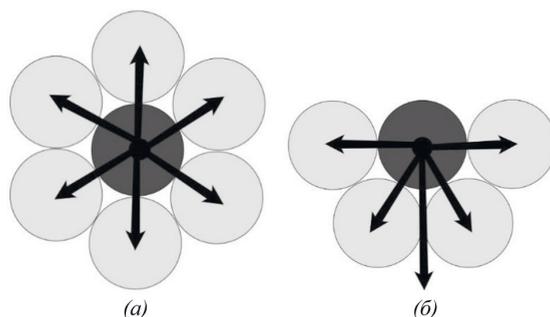


Рис. 2. Взаимодействие частицы твердого тела (темный круг) с соседними частицами: (а) в его объеме и (б) на поверхности

электронов от донора к акцептору; ковалентные связи, возникающие при обмене электронов (атомные решетки алмаза, графита); металлические связи, обусловленные обобществлением электронов в решетке металла; вандерваальсовы связи между молекулами в кристаллах органических соединений. Какова бы ни была природа этих сил, частицы, расположенные внутри твердого тела, подвергаются действию одинаковых сил по всем направлениям, и равнодействующая этих сил равна нулю (рис. 2 (а)). Частицы же, расположенные на поверхности, находятся под действием неуравновешенных сил, причем их равнодействующая направлена внутрь твердого тела (рис. 2 (б)) и поверхность тела стремится к сокращению. Поэтому твердые тела, как и жидкие, имеют поверхностное натяжение, причем величина его у твердых тел больше, чем у жидких. В результате неуравновешенности сил у поверхности возникает силовое поле. Молекулы газа, ударяясь о поверхность, удерживаются некоторое время в этом силовом поле, что и приводит к явлению адсорбции.

Силы, участвующие в адсорбции, бывают двух основных типов: физические и химические. В первом случае действуют молекулярные вандерваальсовы силы. Во втором образуется химическая связь (хемосорбция) между адсорбированными атомами или молекулами и частицами твердого тела. Можно сказать, что в процессе хемосорбции участвуют валентные силы.

Изотермы адсорбции-десорбции

Когда твердое тело (пористое или высокодисперсное) помещают в замкнутое пространство, заполненное газом при некотором давлении, твердое тело начинает адсорбировать газ. Это выражается в постепенном уменьшении давления газа и возрастании массы тела. Спустя некоторое время давление становится постоянным и равным P , а 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.

Количество поглощенного твердым телом газа пропорционально массе образца и зависит также от температуры T , давления газа P и природы как твер-

дого тела, так и газа. Если n — количество адсорбированного газа, выраженное в молях на грамм вещества, то

$$n = f(P, T, \text{газ, твердое тело}). \quad (1)$$

Для конкретного газа, адсорбированного на определенном твердом теле при какой-либо фиксированной температуре, уравнение (1) принимает следующий вид:

$$n = f(P)_{T, \text{газ, твердое тело}}. \quad (2)$$

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

$$n = f(P/P_0)_{T, \text{газ, твердое тело}}. \quad (3)$$

где P_0 — давление насыщенных паров адсорбтива. Уравнения (2) и (3) называются уравнениями изотерм адсорбции, выражающих соотношение между количеством адсорбата и давлением при постоянной температуре.

Из вида изотермы адсорбции можно сделать вывод о площади поверхности, пористости адсорбирующего тела и характере взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом. Все изотермы адсорбции можно разделить на пять разновидностей, показанных на рис. 3.

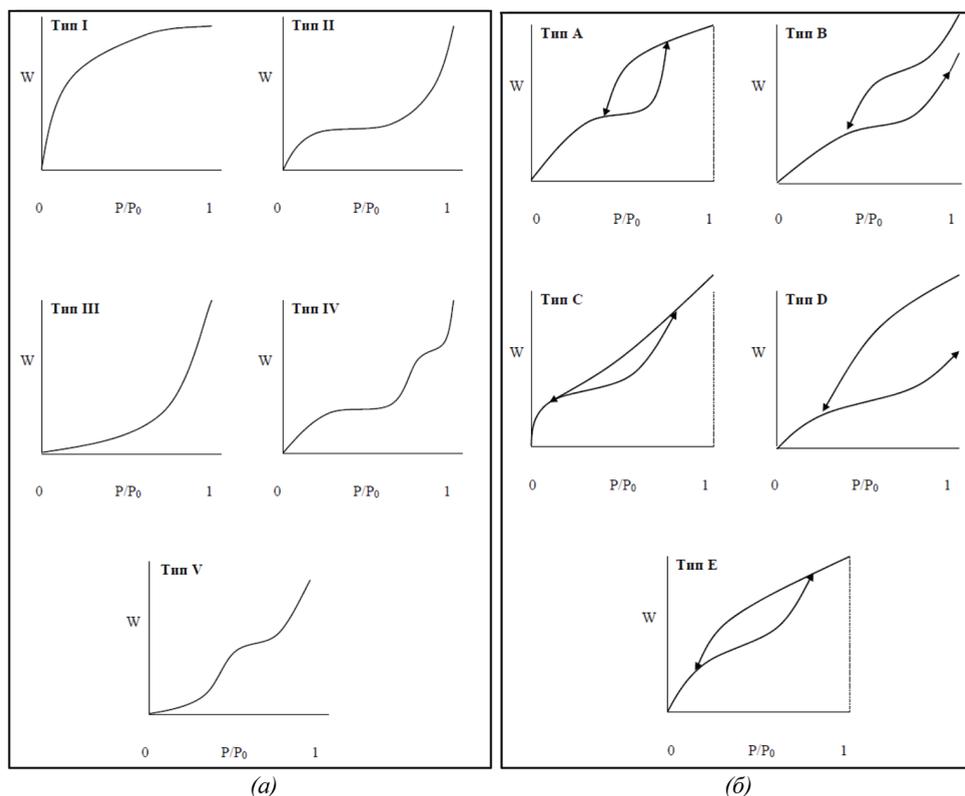


Рис. 3. Типы изотерм адсорбции (а) и петель гистерезиса адсорбции-десорбции (б)

Изотерма типа I присуща микропористым образцам (цеолиты, силикагели). Ширина микропор не превышает нескольких диаметров молекулы адсорбата. Изотерма типа II присуща непористым либо макропористым адсорбентам. Изотермы типа III и V характерны для систем, в которых дисперсионное взаимодействие газ — твердое тело меньше взаимодействия молекул адсорбата друг с другом. Изотермы типа III наблюдаются при адсорбции на непористых и макропористых твердых телах, а изотермы типа V — при адсорбции на мезопористых и микропористых. Изотерма типа IV ассоциируется с капиллярной конденсацией в мезопорах.

Дэ Бэр выделил пять типов петель гистерезиса, которые он соотнес с различными типами пор. Гистерезис типа A относится к порам цилиндрической формы; тип B — к щелевидным порам; тип C — к клиновидным порам с открытыми концами; тип D — также к клиновидным порам с сужением в одном или обоих концах; тип E — к глухим порам.

По виду получаемой изотермы адсорбции выбирают и применяют тот или иной метод расчета, описанный в рекомендуемых Международных стандартах союза по чистой и прикладной химии (IUPAC).

Расчет удельной поверхности методом БЭТ

Метод БЭТ — метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции.

Метод предложен Брунауэром, Эмметом и Теллером. В нем используются следующие допущения: поверхность адсорбента однородна; взаимодействие адсорбент — адсорбат сильнее, чем адсорбат — адсорбат; взаимодействие адсорбированных молекул учитывается только в направлении, перпендикулярном поверхности, и рассматривается как конденсация.

Наиболее удобная форма уравнения БЭТ для его применения к экспериментальным данным имеет вид

$$\frac{1}{W((p_0/p)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} (p/p_0). \quad (4)$$

Где W величина адсорбции — масса газа, адсорбированного при относительном давлении (p/p_0) , p — давление газа, p_0 — давление насыщенных паров газа, W_m — вес (объем) монослоя адсорбированного газа на поверхности твердого тела, C — константа БЭТ. С выводом уравнения БЭТ можно ознакомиться в [1, 2].

Уравнение БЭТ носит линейный характер, зависимость $1/W((p_0/p)-1)$ от (p/p_0) должна иметь вид прямой линии, отсекающей на оси ординат отрезок $1/(W_m C)$, а тангенс угла ее наклона к оси абсцисс равен $(C-1)/(W_m C)$ (рис. 4).

Из этих данных можно определить вес монослоя W_m . Общая площадь поверхности определяется по уравнению

$$S_t = \frac{W_m N_A A_{cs}}{M}, \quad (5)$$

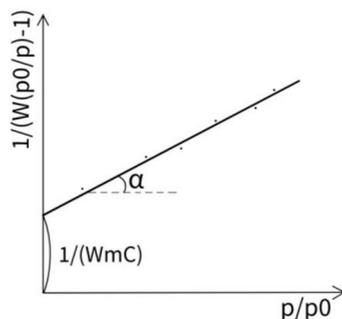


Рис. 4. Изотерма адсорбции БЭТ

где N_A — число Авогадро, M — молярная масса адсорбата, A_{cs} — площадь поперечного сечения молекулы адсорбата.

Удельную поверхность S можно рассчитать из общей площади поверхности и массы образца:

$$S = \frac{S_t}{m}. \quad (6)$$

Принято считать, что метод БЭТ можно использовать для определения площади поверхности с точностью 5–10% в интервале значений относительного давления (p/p_0) 0,05–0,35.

Описание экспериментальной установки по измерению адсорбции «Quadrasorb SI»

Рассмотрим схему измерительной части прибора (рис. 5). На ней представлены:

- He — баллон с гелием;
- Ads — баллон с газом адсорбатом;
- Vent — выход на атмосферное давление;
- Vac — турбомолекулярный насос;
- Manifold — калиброванный коллектор;
- Cell P0 — ячейка для измерения атмосферного давления P_0 ;
- Sample cell — ячейка с измеряемым образцом;
- Dewar N2 — сосуд Дьюара с хладагентом;
- V1–V15 — клапаны (работают в автоматическом режиме).

В технологии измерений прибора «Quadrasorb SI» используется предварительная процедура определения «мертвого» объема ячейки с образцом, без которого невозможен расчет суммарного объема адсорбированного образцом газа. Под этим термином понимается не занятый образцом, т.е. оставшийся свободным, объем измерительной ячейки. Свободный объем измеряется с помощью неадсорбирующего газа гелия.

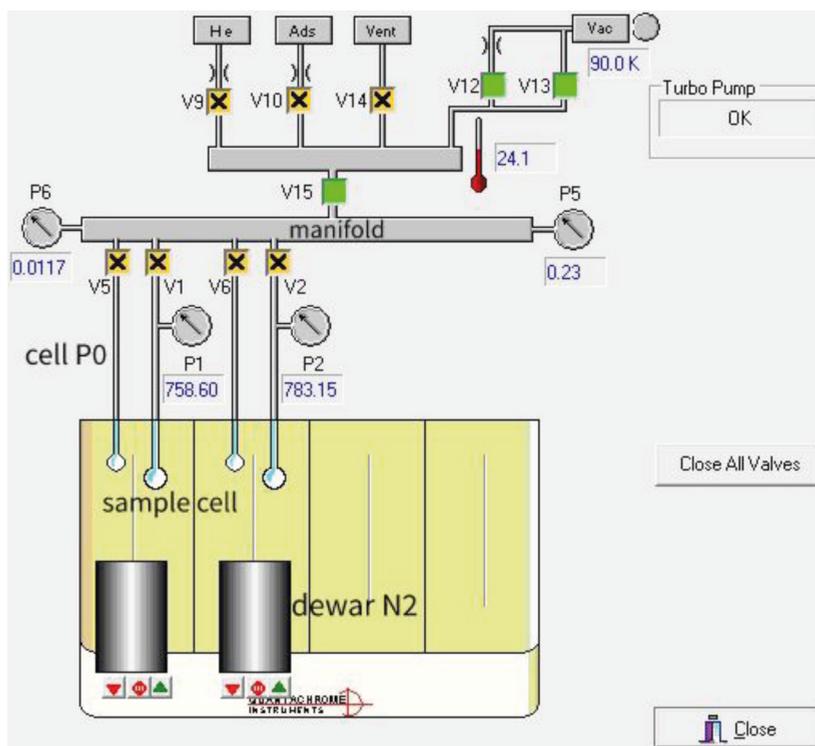


Рис. 5. Схема измерительной части прибора «Quadrasorb SI»

Порядок выполнения работы

Исследуемый образец корунда представляет собой белые цилиндрические гранулы с удельной площадью поверхности $105,77 \pm 6,70 \text{ м}^2/\text{г}$.

Перед выполнением сорбционных измерений образец необходимо дегазировать (высушить под вакуумом), т. е. отчистить его поры от газов, жидкостей или масел, которые образец адсорбировал, находясь на открытом воздухе. Также для расчета удельной поверхности необходимо знать массу высушенного образца. Для этого необходимо:

- взвесить пустую измерительную кювету;
- поместить 2–3 гранулы корунда в кювету и присоединить ее к станции дегазации «FlowVac Degasser». Дегазировать образец необходимо в вакууме 18–25 мТор при температуре 300 °С в течение 3 часов;
- отсоединить кювету от дегазатора и дождаться ее остывания;
- взвесить кювету, определить массу высушенного образца (оптимальная масса порядка 0,15–0,20 г).

После проведения процедуры дегазации и взвешивания необходимо присоединить кювету с образцом к измерительной станции прибора «Quadrasorb SI» и установить Дьюар с хладагентом на измерительную станцию.

Следующим этапом является задание условий эксперимента в программе «QuadraWin». Для этого необходимо:

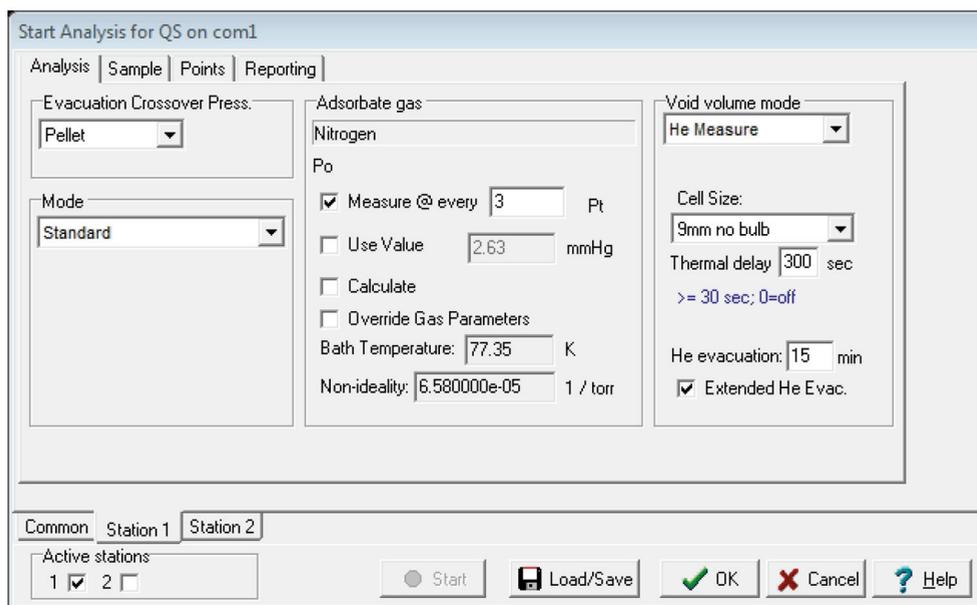


Рис. 6. Окно «Start Analysis for QS on com1», вкладка «Station 1»

- на рабочем компьютере запустить программу «QuadraWin»;
- открыть окно «QS on com1» → «Start Analysis».

В открывшемся окне «Start Analysis for QS on com1» выбрать «Station 1» (рис. 6). Во вкладке «Analysis» задается: тип образца, это может быть гранула (pellet) или порошок (powder); вид измерительной кюветы (6/9/12 мм, с шариком или без); метод измерения P_0 . Установить следующие параметры:

- Evacuation Crossover Press. — pellet;
- Cell Size — 9 mm no bulb;
- измерение P_0 — установить чекбокс «Calculate».

Во вкладке «Sample» (рис. 7) указывается название образца и его масса. Необходимо заполнить поля:

- ID — название образца;
- Weight — масса образца.

Во вкладке «Points» (рис. 8) необходимо установить диапазон измеряемых давлений (p/p_0). Установить следующие точки: 0,05, 0,075, 0,1, 0,125, 0,15, 0,175, 0,2, 0,225, 0,25, 0,275, 0,3. Нажать на кнопку «Start».

Порядок обработки полученных результатов

По завершении измерений кликнуть правой кнопкой мыши в окне с изотермой адсорбции (рис. 9) и выбрать «Edit data tags».

В открывшемся окне (рис. 10) необходимо присвоить прямолинейному участку изотермы тэги «M». Это можно сделать как в ручном режиме, так и в автоматическом, используя функцию «Micropore BET Assistant». Нажать «Ок».

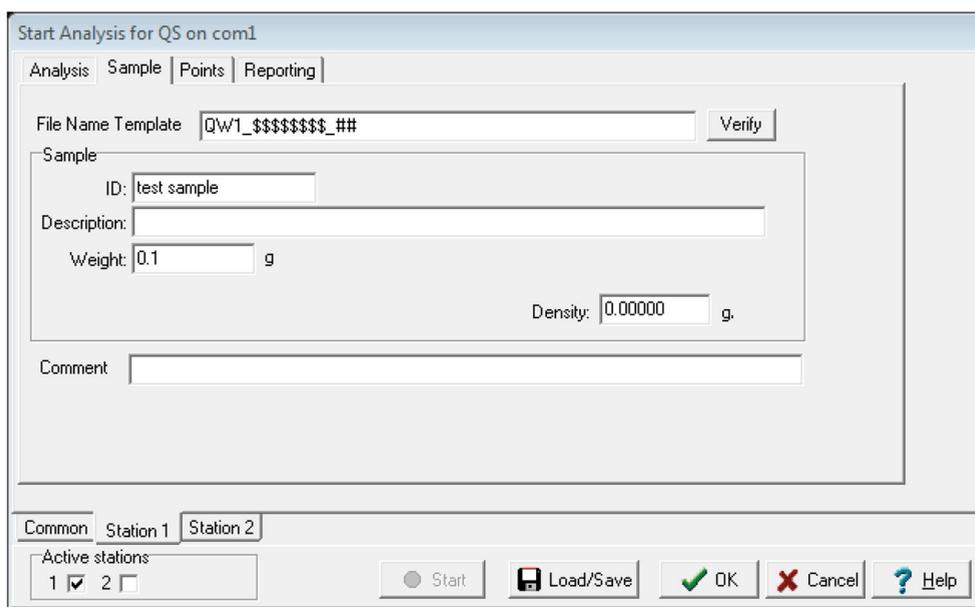


Рис. 7. Окно «Start Analysis for QS on com1», вкладка «Sample»

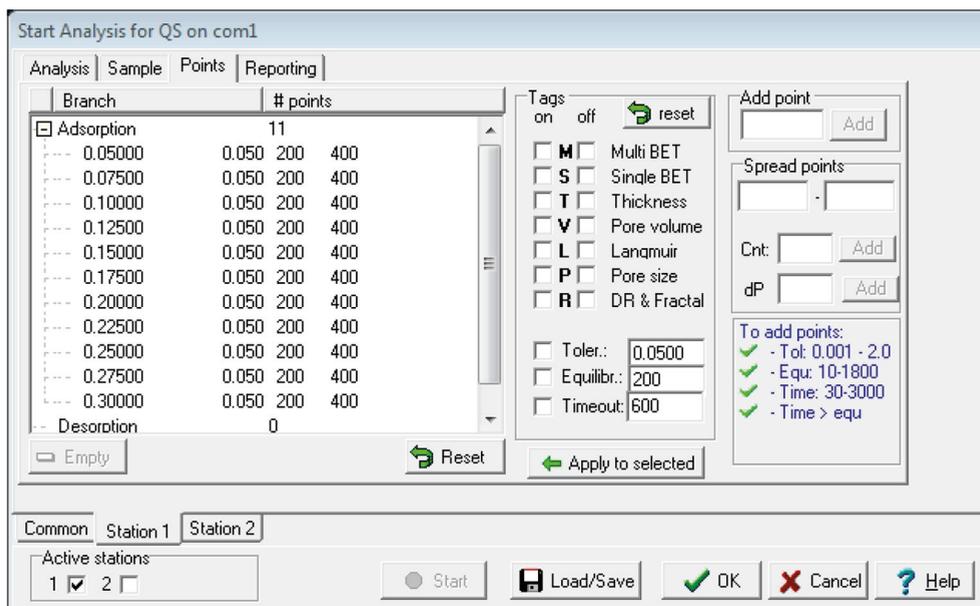


Рис. 8. Окно «Start Analysis for QS on com1», вкладка «Points»

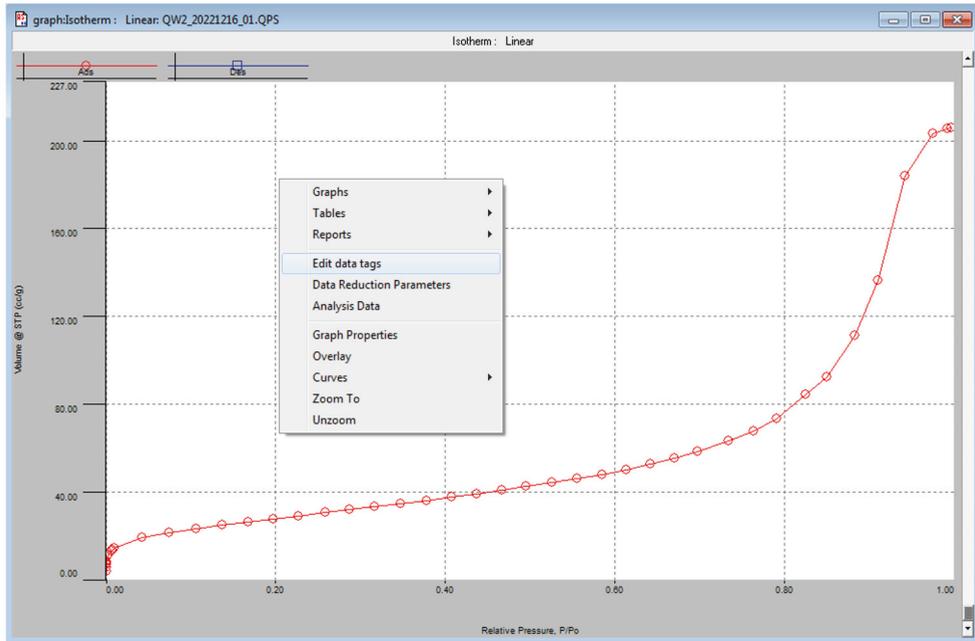


Рис. 9. Окно с изотермой адсорбции

P/Po	volume	Tags
0.01017	14.19226	A
0.04285	18.97924	A
0.07433	21.33482	A
0.10657	23.24529	A M
0.13756	24.87064	A M
0.16823	26.35301	A M
0.19716	27.70767	A M
0.22722	29.06902	A M
0.25855	30.49255	A M
0.28757	31.82089	A M
0.31634	33.14054	A
0.34811	34.63472	A
0.37801	36.05863	A

- M** Multi point BET
- S** Single point BET
- T** Statistical thickness
- V** Pore volume
- L** Langmuir data
- P** Pore size distribution
- R** DR and Fractal

Рис. 10. Окно «Edit data tags»

Для просмотра графика БЭТ кликнуть правой кнопкой мыши в окне с изотермой адсорбции (рис. 11) и выбрать «Graphs» → «BET» → «Multi-Point BET Plot».

Появляется окно с графиком БЭТ (рис. 12), где указано значение удельной площади поверхности «Surface Area» исследуемого образца.

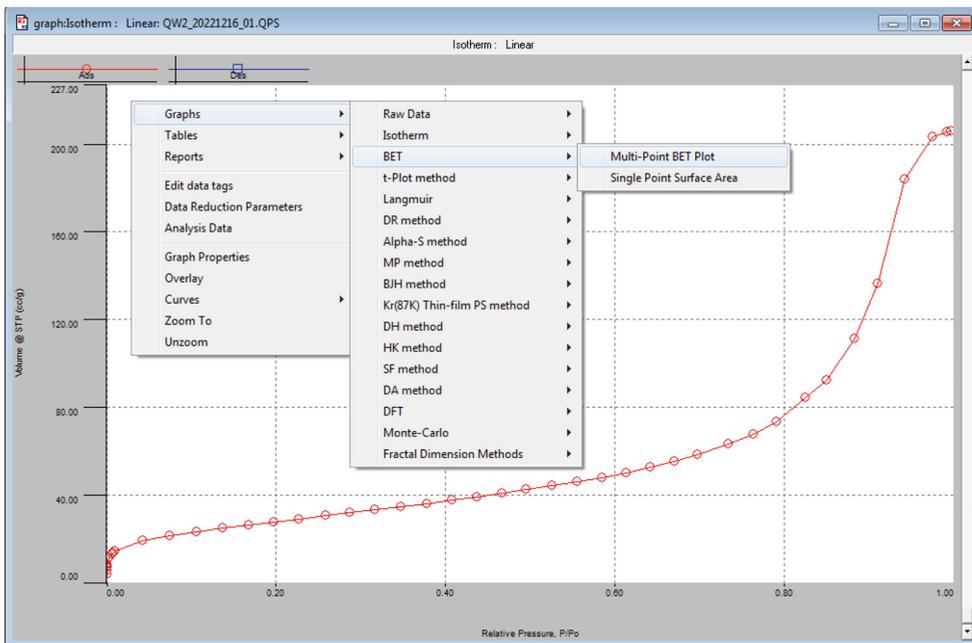


Рис. 11. Окно с изотермой адсорбции

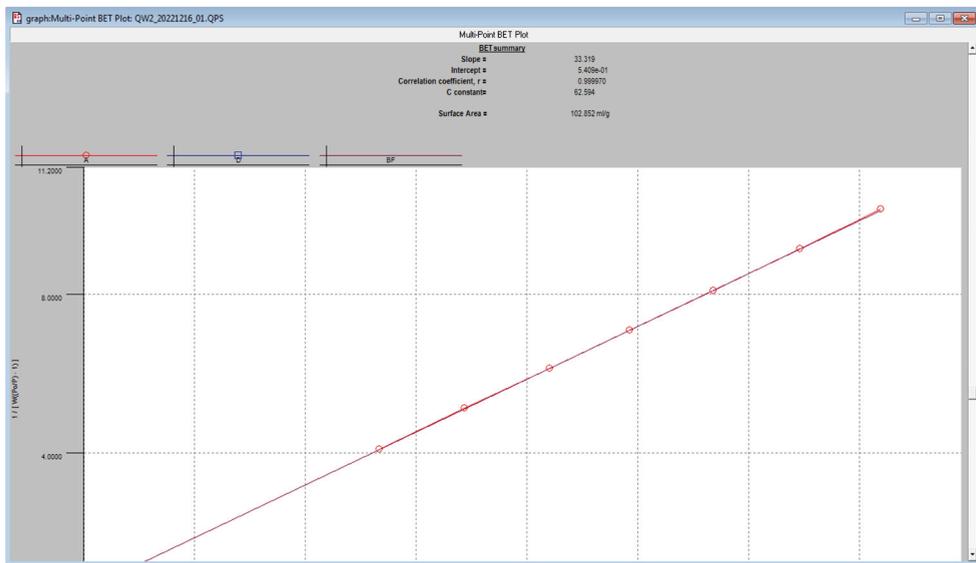


Рис. 12. Окно с графиком БЭТ

Для экспорта графических данных в формат .pdf необходимо в измерительной программе выбрать «File» → «Print». В имени принтера выбрать «PDF Complete».

Требования к отчету

Отчет должен содержать:

название работы и дата выполнения;

- ФИО, факультет и номер группы студента, выполнившего работу;
- схему измерительной части прибора;
- описание процедуры пробоподготовки;
- график изотермы адсорбции;
- формулу БЭТ с описанием всех входящих в нее величин;
- график БЭТ;
- значение измеренной удельной площади поверхности исследуемого ко- рунда;
- выводы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называют адсорбатом, а что адсорбентом?
2. С какой целью измеряют удельную поверхность?
3. Изобразите характерный вид изотерм адсорбции.
4. Если не провести процедуру дегазации образца, отразится ли это на результатах измерений? Если да, то почему?
5. Приведите примеры применения адсорбционных явлений в технике, в быту?
6. В каких единицах измеряется удельная поверхность?
7. Что такое десорбция?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Карнаухов А. П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1999. 470 с.
2. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 408 с.
3. QUADROSORB SI. Руководство по эксплуатации / пер. с англ., Part Number 05088Rev P, Version 5.1, © Quantachrome Instruments, 2009–2012, 117.

Учебное издание

МИКУШЕВ С. В., САХАЦКИЙ А. С.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ КОРУНДА Al_2O_3
МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ ГАЗА НА ПРИБОРЕ «QUADRASORB SI»

Редактор

Корректор *А. С. Фомина*

Компьютерная верстка *Е. М. Воронковой*

Обложка *Е. Р. Куныгина*

Подписано в печать 10.04.2023. Формат $70 \times 100 \frac{1}{16}$.

Усл. печ. л. 1,3. Тираж 300 экз. Print-on-Demand. Заказ № .

Издательство Санкт-Петербургского университета.

199004, С.-Петербург, В. О., 6-я линия, 11.

Тел./факс +7(812)328-44-22 publishing@spbu.ru



publishing.spbu.ru

Типография Издательства СПбГУ. 199034, С.-Петербург, Менделеевская линия, д. 5.