

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

А.А. Белогорлов И.В. Тронин

Лабораторная работа

**«ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ
АДСОРБЦИИ»**

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений*

Москва 2008

УДК 538.971 (076.5)

ББК 22.37я7

Б 43

Белогорлов А.А., Тронин И.В. Исследование пористых систем методом адсорбции: Лабораторная работа. М.: МИФИ, 2008. – 28 с.

Даны общие представления об адсорбционном методе исследования структуры пористых веществ и определения их удельной площади поверхности, удельного объема и размера пор. Описана экспериментальная установка, методика получения и анализа адсорбционных зависимостей.

Лабораторная работа предназначена для студентов, обучающихся по специальности «Физика кинетических явлений».

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы МИФИ.

Рецензент канд. физ.-мат. наук А.В. Зенкевич

ISBN 978-5-7262-0993-7

© Московский инженерно-физический институт
(государственный университет), 2008

Цель: ознакомление с адсорбционным методом анализа структуры пористых веществ; получение и анализ адсорбционных зависимостей; определение удельной поверхности, удельного объёма и среднего размера пор.

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция* имеет важное значение во многих процессах, где существенную роль играют поверхностные явления, и активно используется, например, для разделения сложных газовых и жидких смесей (хроматография), смесей электролитов (ионообменная хроматография), в гетерогенно-каталитических химических реакциях и многих биологических процессах. Причина данного явления – некомпенсированные силы межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз, в связи, с чем пограничный слой обладает избытком энергии – свободной поверхностной энергией. В результате притяжения поверхностью раздела фаз находящихся вблизи неё молекул адсорбата свободная поверхностная энергия уменьшается, т.е. процессы адсорбции энергетически выгодны.

В зависимости от характера взаимодействия адсорбата и адсорбента различают физическую и химическую адсорбцию. Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия и не сопровождается существенным изменением электронной структуры молекул адсорбата. Физическая адсорбция может быть как монослойной (с образованием мономолекулярного слоя), так и полимолекулярной (многослойной). При химической адсорбции между атомами (молекулами) адсорбента и адсорбата происходит обмен электронами и образуется химическая связь, т.е. химическую адсорбцию можно рассматривать как химическую реакцию, область протекания которой ограничена поверхностным слоем. Как и любые химические реакции, процессы химической адсорбции носят специфичный характер (т.е. адсорбент хемосорбирует не лю-

* Адсорбция (от лат. ad – на, при и sorbeo - поглощаю) – преимущественное концентрирование молекул газа или растворенного в жидкости вещества (адсорбата) на поверхности жидкости или твердого тела (адсорбента), а также растворенного в жидкости вещества на границе её раздела с газовой фазой [1].

бые молекулы, а лишь те, которые вступают в реакцию с атомами поверхности).

Основной экспериментальной характеристикой явления адсорбции является изотерма адсорбции, представляющая собой зависимость количества адсорбированного на поверхность вещества (W) от давления (P) (относительного давления P/P_0 , где P_0 – давление насыщенного пара адсорбата или концентрации) адсорбата при постоянной температуре. Получаемые в эксперименте изотермы адсорбции можно разделить на пять разновидностей [2] (рис. 1).

Тип I или изотерма Ленгмюра (Langmuir) – выпукла относительно оси приведенного давления P/P_0 и количество адсорбата приближается к пределу при возрастании P/P_0 . Такого типа изотермы присущи, в основном, микропористым образцам с относительно небольшой внешней поверхностью, например, активированный уголь или молекулярные цеолиты. Предельное количество адсорбата зависит больше от доступного объема микропор, чем от площади внутренней поверхности.

Тип II. Такая изотерма присуща непористым или макропористым адсорбентам. Этот тип изотерм представляет свободную монополислойную адсорбцию. Точка начала прямолинейного среднего участка изотермы обычно используется для определения относительного давления, при котором завершается адсорбция монослоя.

Тип III. Такая изотерма вогнута относительно оси P/P_0 на всем своем протяжении. Это редкий тип изотермы. Хорошо известным примером является адсорбция водного пара на непористом углероде. Отсутствие точки перегиба обусловлено повышенным взаимодействием адсорбат-адсорбат по сравнению с адсорбат-адсорбент.

Тип IV. Такая изотерма ассоциируется с капиллярной конденсацией в мезопорах, что характеризуется увеличенной крутизной при повышенном относительном давлении. Начальный участок этой изотермы аналогичен изотерме типа II.

Тип V. Изотермы такого типа встречаются чрезвычайно редко. Они являются разновидностью типа III в присутствии мезопор.

Необходимо отметить, что, под микро-, макро- и мезопорами подразумевается следующая классификация по размерам:

- а) поры, диаметр которых превышает 500 \AA – «макропоры».
- б) поры диаметром менее 20 \AA – «микропоры».
- в) поры промежуточных размеров называются «мезопорами».

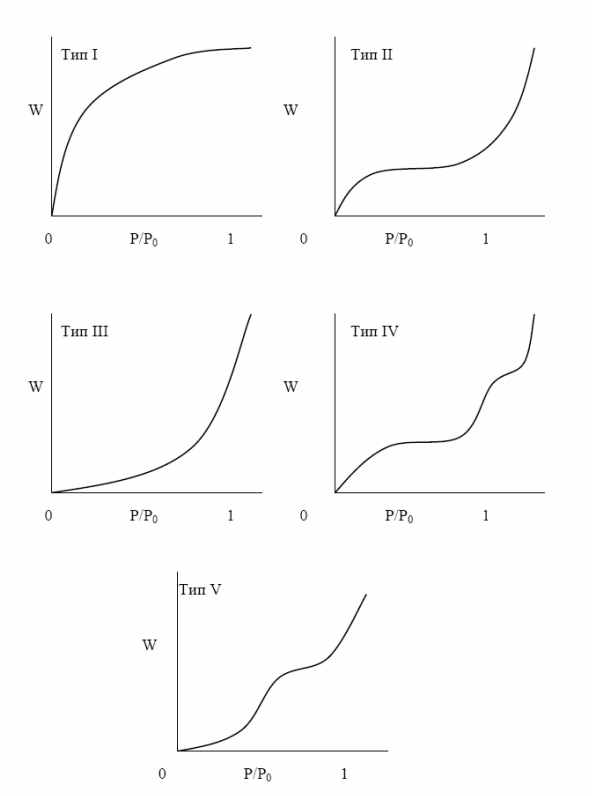


Рис. 1. Типы изотерм адсорбции (классификация по [2]), W – концентрация адсорбированного вещества на поверхности адсорбата, P/P_0 – относительное давление

Теоретическое описание явления адсорбции сводится, как правило, к получению изотермы адсорбции. Основная трудность при получении такого соотношения состоит в учете взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом и между молекулами адсорбата на поверхности адсорбента. Для этого существуют два физически различных подхода. В том случае, если граница раздела адсорбат – адсорбент сформирована (т.е. адсорбент представляет собой отдельную фазу), существует возможность использовать термодина-

мические соотношения для каждой из фаз и для межфазной границы. Основными уравнениями для вывода изотермы адсорбции в таком подходе являются термодинамические соотношения по обе стороны межфазной границы раздела и уравнение адсорбции Гиббса

$$\Gamma = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu} \right)_T, \text{ где } \Gamma \text{ – гиббсовская адсорбция (концентрация}$$

адсорбата на единицу поверхности межфазной границы раздела), σ – поверхностное натяжение на границе раздела адсорбат – адсорбент, μ – химический потенциал адсорбата.

Другой подход основан на микроскопическом описании взаимодействия между молекулами адсорбата и фазой адсорбента. Преимущество такого подхода заключается в том, что он может быть использован для описания начальных фаз адсорбции, когда концентрация адсорбата на поверхности адсорбента мала (т.е. молекулы адсорбата на поверхности не представляет собой фазу) и межфазная граница раздела не сформирована. В этом случае уравнение изотермы адсорбции может быть получено методами статистической физики, если известны энергия взаимодействия между молекулами адсорбата и энергия связи молекулы адсорбата с поверхностью адсорбента (энергия адсорбции). В простейшем случае физической адсорбции идеального однокомпонентного газа на однородную поверхность твердого тела молекулы адсорбата на поверхности можно считать «твердыми шарами». Это приводит к тому, что на поверхности в один и тот же узел может сорбироваться только одна молекула. Полученная таким образом изотерма носит название изотермы Ленгмюра:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{K \cdot (P/P_0)}{(1 + K \cdot P/P_0)}, \quad (1)$$

где W – вес газа, адсорбированного при относительном давлении P/P_0 , W_m – вес адсорбированного вещества, образующего покрывающий всю поверхность монослой, K – константа, зависящая от температуры и энергии взаимодействия адсорбат – адсорбент.

В случае заполнения поверхности $\theta \sim 1$ необходимо учесть возможность полимолекулярной адсорбции. Если допустить, что заполненные узлы первого слоя действуют как узлы при формировании второго слоя, а также предполагая, что в отношении испарения

и конденсации второй и последующий слои обладают такими же характеристиками, как и объемный конденсированный адсорбат, получим наиболее часто применяемую для описания экспериментальных данных изотерму Брунауэра – Эммета – Теллера (Brunauer – Emmett – Teller) или BET [3]. Уравнение изотермы BET имеет вид:

$$\frac{1}{W \cdot \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C - 1}{W_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right), \quad (2)$$

где C – константа BET, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое и, следовательно, ее значение является показателем степени взаимодействия адсорбент/адсорбат. Замечателен тот факт, что при малых относительных давлениях $P/P_0 \ll 1$ изотерма BET (2) переходит в изотерму Ленгмюра (1).

На основе принципов физической адсорбции газов были разработаны установки для определения характеристик пористых веществ, таких как удельная площадь поверхности, удельный объем пор, распределение пор по размерам. Вычисление данных характеристик проводится по экспериментально измеряемым изотермам адсорбции и десорбции. Принцип действия стандартных адсорбционных порометров заключается в измерении количества адсорбированного или десорбированного вещества в зависимости от относительного давления в ячейке с образцом.

Точность измерений зависит от многих факторов как технического, так и подготовительного характера. К техническим факторам можно отнести точность датчиков измеряющих давление и количество вещества, качество материалов и сборки. К подготовительным – степень чистоты поверхности анализируемого образца, под чистотой поверхности образца подразумевается отсутствие на поверхности образца сорбированных веществ искажающих картину адсорбции. Для получения чистой поверхности в большинстве случаев образец подвергают предварительной дегазации заключающейся в вакуумировании с прогревом и постоянной откачкой образца. Однако в некоторых случаях, когда прогрев и/или вакуумирование невозможны, применяют дегазацию образца в потоке газа. После очистки образца его помещают в предварительно откалиброванную измерительную ячейку. Калибровка ячейки необходима для полу-

чения чистой изотермы сорбции без сорбированного на стенках ячейки газа адсорбата. В процессе измерения в предварительно вакуумированной ячейке с образцом поддерживают температуру ниже или равной переходу газ – жидкость используемого адсорбата для ускорения конденсации адсорбата на поверхности образца. Содержание адсорбата в используемой газовой смеси должно быть не менее 99,99%. В ячейку начинают добавлять адсорбат, причем повышение давления в ячейке происходит до тех пор, пока давление не будет превышать давление измерения на заданную величину. Избыточный газ сорбируется на поверхности, что приводит к понижению давления в ячейке. Если давление в процессе сорбции упало ниже требуемого, процедуру повторяют до установления равновесия между процессами сорбции и десорбции при данном давлении. Данные о количестве адсорбированного вещества при данном давлении сохраняются в памяти компьютера или записываются.

Измерения проводят для относительных давлений в диапазоне от 0.025 до 0.9975. Шаг по шкале давлений зависит от целей исследования. При десорбции измеряют количество адсорбата десорбированного с поверхности образца. Для этого после достижения относительного давления при адсорбции близком к единице начинают откачивать ячейку с образцом до заданного давления. Соответственно при установлении равновесия давление в ячейке будет расти за счёт десорбции адсорбата. Процедуру повторяют до установления равновесия для заданного давления. Данные о количестве десорбированного вещества при данном давлении сохраняются в памяти компьютера или записываются. Измерения проводят до нижней границы относительного давления порядка 0.0025. Для автоматических поромеров важную роль в точности измерений играют параметры установления равновесия. К ним относятся допуск колебаний значения давления равновесия при измерении адсорбции (десорбции), время, в течение которого следует поддерживать равновесие по давлению перед измерением адсорбции (десорбции) для данной точки, и время установления равновесия, т.е. время, в течение которого давление в ячейке не выходит за заданные пределы допуска колебаний значения давления равновесия. Полученные зависимости в дальнейшем анализируются и обсчитываются.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Выполнение лабораторной работы осуществляется на высокоскоростном анализаторе площади поверхности и размеров пор Nova 1200e («Any gas») [4] производства фирмы Quantachrome позволяющий измерять удельную поверхность пор от $0,01 \text{ м}^2/\text{г}$ и выше, размер пор (диаметр) от $3,5$ до 2000 \AA , объем пор с пределом обнаружения $0,0001 \text{ см}^3/\text{г}$. Позволяет использовать широкий диапазон некорродирующих газов: CO , CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_6H_{14} , C_7H_{16} , CFC-TF, CFC-12, CFC-113, CH_4 , N_2 , O_2 , Ar , He , Kr , H_2O и др. Может осуществлять снятие многоточечных изотерм адсорбции и десорбции. Проводить параллельный анализ одного образца с одновременной пробоподготовкой на двух встроенных станциях дегазации. Осуществляет вакуумную дегазацию образца и дегазацию образца в потоке. В процессе дегазации возможен прогрев образцов до 300° C . Откачка осуществляется внешним комбинированным форвакуумно-диффузионным насосом Pfeiffer DUO 2.5 обеспечивающим предельный вакуум $6 \cdot 10^{-3}$ мбар ($6 \cdot 10^{-6}$ атм.). Управление анализом, обработка и визуализация осуществляется с помощью компьютера. Блок-схема установки представлена на рис. 2.

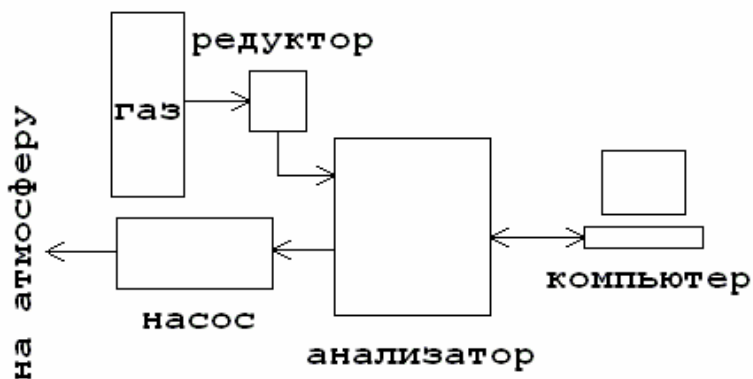


Рис. 2. Блок-схема установки

Общий вид анализатора представлен на рис. 3. Работа на установке ведется в двух основных отсеках: дегазации 1 и анализа образца 2. В процессе работы дверцы отсеков дегазации 3 и анализа образца 4 закрыты. Управление установкой осуществляется с панели управления состоящей из консоли 5 и жидкокристаллического дисплея 6. Сосуд Дьюара с жидким азотом 7 расположен в отсеке анализа образца на подвижной платформе 8, которая по мере испарения азота поднимается, обеспечивая постоянную температуру при анализе. В отсеке 1 расположены два узла крепления ячеек 9 и 10, которые, как и узел крепления 11 в отсеке 2, перед включением должны быть закрыты заглушками из нержавеющей стали 12. Регуляторы температуры 13 и 14 с дисплеями для каждой дегазационной станции располагаются на панели управления. Нагрев оболочки 15 включается только после включения соответствующего выключателя и присоединения термопары.

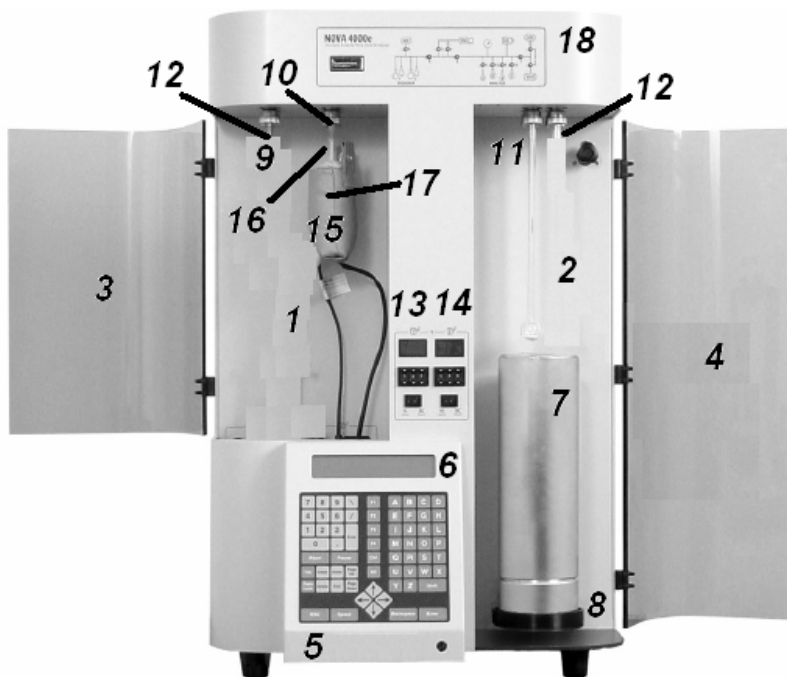


Рис. 3. Общий вид анализатора
10

Температура оболочки на дисплее показывается даже после отключения нагревателя, что позволяет отслеживать состояние всех дегазационных станций. Максимальная температура нагрева со стандартной нагревательной оболочкой не выше 300°C. **Внимание: необходимо проверять правильность подключения штепселя питания и штепселя термодпары нагревательной оболочки в гнездо станции дегазации.** Дегазация и анализ проводятся в ячейках 16 с внешним диаметром 6, 9 и 12 мм (внутренний диаметр 4, 7 и 10 мм соответственно). Каждую ячейку следует использовать с соответствующим стеклянным присадочным стержнем. Узел крепления станций дегазации и анализа рассчитан на крепление ячеек любого диаметра (6, 9 или 12 мм). При закреплении ячейки подбираются соответствующие переходники и прокладки. При сборке крепления следует использовать только одну прокладку. Попытка установки двух прокладок приведет к ошибочным результатам анализа. Нагревательная оболочка одевается снизу на ячейку 16 и закрепляется зажимом 17. Мнемосхема потоков газа в приборе 18 расположена на лицевой панели (рис. 4). Состояние клапанов индицируется свечением индикаторов. Если индикатор горит, соответствующий клапан открыт, индикатор не горит – клапан закрыт. Если индикатор двухходового клапана V7 горит – адсорбат поступает в прибор (на клапан V1), если индикатор клапана V7 не горит – адсорбат сбрасывается в атмосферу.

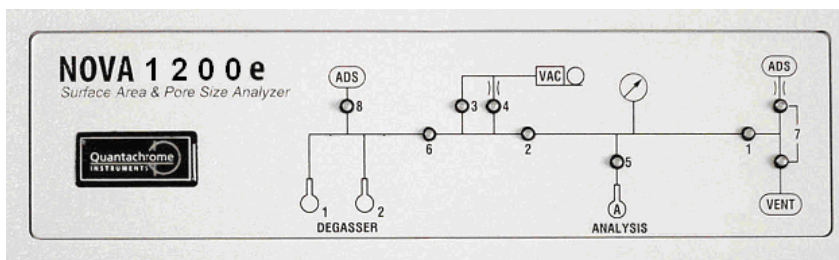


Рис. 4. Мнемосхема потоков газа

Предварительная откачка образца при дегазации и при анализе осуществляется в автоматическом режиме с помощью насоса. Подача анализирующего газа из магистрали или из баллона осуществ-

ляется через редуктор (единицы измерения давления редуктора (psi или psig означающие фунт умножить на ускорение свободного падения и разделить на квадратный дюйм), что соответствует $1 \text{ psi} \approx 7 \text{ кПа}$), также автоматически в соответствии с программой работы. Процесс предварительной дегазации образца может быть осуществлен только с консоли анализатора. Управление анализом образца может осуществляться как с помощью компьютера, так и с консоли анализатора.

РАБОЧЕЕ ЗАДАНИЕ

1. Ознакомиться с установкой для анализа площади поверхности и размеров пор Nova 1200e и методикой получения изотерм сорбции газа.
2. Подготовить образец для анализа
3. Снять изотерму адсорбции и определить удельную площадь поверхности, удельный объём и средний размер пор анализируемого образца.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Открыть вентиль на болоне с адсорбатом и по манометру на редукторе определить остаточное давление. Оно должно составлять не менее 50 psi.
2. Вращая вентиль редуктора выставить по выходному манометру давление на значение 10 psi.
3. Включить насос.
4. Проверить заглушены ли узлы крепления ячеек.
5. Включить анализатор. Дождаться окончания самотестирования анализатора.
6. Взвесить пустую ячейку. (Записать номер ячейки)
7. Поместить в неё пробу массой от 50 до 150 мг.
8. Вынуть заглушку из соответствующего узла крепления станции дегазации предварительно ослабив фиксирующее кольцо.
9. Вставить ячейку с пробой в карман нагревательной оболочки и закрепить нагревательную оболочку с помощью зажима
10. Вставить ячейку с нагревателем в узел крепления соответствующей станции дегазации закрепите ее, затянув фиксирующее

кольцо. (Проверить степень крепления во избежание падения ячейки).

11. Подключить питание и термопару нагревателя к соответствующему разъёму.

12. Установить переключатель температуры дегазации на нужное значение (в зависимости от исследуемого образца).

13. «Включить» дегазацию включением нагрева оболочки.

14. На консоли в «MAIN MENU» (Основное меню) выбрать режим ** (3) «CONTROL PANEL MENU» (Меню управления)-> (2) «DEGAS STATION» (Станция дегазации)-> На вопрос о подключении «Load the Degasser? (1) Yes (2) No» ответить (1) «YES» -> (1) «Vacuum Degass» (Вакуумная дегазация)-> Нажать любую клавишу.

15. По истечении времени (20 – 30 мин), достаточного для дегазации образца, отключить нагрев оболочки.

16. Дождаться охлаждения ячейки с образцом до комнатной температуры.

17. На консоли выбрать режим (3) CONTROL PANEL MENU (Меню управления) -> (2) DEGAS STATION (Станция дегазации) -> На вопрос о прекращении дегазации «Vacuum Degassing in Progress Unload the Degasser? (1) Yes (2) No» ответить (1) YES -> Нажать любую клавишу.

18. Отсоединить ячейку от узла крепления станции дегазации, предварительно ослабив фиксирующее кольцо.

19. Вставить обратно заглушку и затянуть фиксирующее кольцо.

20. Снять с ячейки нагреватель и взвесить ее, чтобы получить чистый вес высушенного и дегазированного образца. Записать вес образца.

21. Вынуть заглушку из соответствующего узла крепления станции анализа предварительно ослабив фиксирующее кольцо.

22. Вставить в ячейку стержень, уменьшающий её внутренний объём.

23. Вставить ячейку в узел крепления станции анализа и закрепить ее, затянув фиксирующее кольцо. (Проверить степень крепления во избежание падения ячейки).

** Здесь и далее в скобках указана цифра, нажатие которой на консоли управления приведет к выбору соответствующего пункта меню.

24. Наполнить сосуд Дьюара жидким азотом до контрольного уровня и поставить его на подвижную платформу под ячейкой.

25. Управление анализом образца может быть выполнено как с компьютера, так и с консоли. В случае работы без компьютера продолжить выполнение со следующего пункта, при работе с компьютером начать выполнение с п. 34.

26. В разделе «Main menu» (Основное меню) выбрать (1) «Analysis menu» (Меню анализа).

27. **Задать точки для анализа.** Для этого в разделе «Analysis menu» (Меню анализа) выбрать (7) «Setup» (Установки) -> (1) «Point criteria» (Характеристики точек)-> (1) «Adsorption» (Адсорбция)-> (2) «Spread BET Points» (Диапазон точек БЭТ) -> на запрос о верхнем пределе относительного давления для данного диапазона точек БЭТ «Enter Limit of P/P0 (P/Pmax) for this Spread of BET Points (0.0025 .. 0.9950):» ввести 0.3 и нажать «Enter» -> на запрос о количестве точек для данного диапазона «Enter Number of BET Points for this Spread (1 .. 100):» ввести 5 и нажать «Enter» -> (3) «Finish BET Points» (Завершение работы с точками БЭТ) -> (2) «Spread Adsorption Points» (Диапазон адсорбционных точек) -> на запрос «Enter Limit of P/P0 (P/Pmax) for this Spread of Adsorption Points (0.0025 .. 0.9950):» ввести 0.9950 -> «Enter» -> на запрос о количестве точек для данного диапазона «Enter Number of Adsorption Points for this Spread (1 .. 100):» ввести 15 и нажать «Enter» -> (3) «Finish Adsorption Points» (Завершение работы с адсорбционными точками)-> и, наконец, 2 раза «ESC» для выхода в «Analysis menu» (Меню анализа).

28. **Ввести значения параметров равновесия при анализе образца** следующим образом. В разделе «Analysis menu» (Меню анализа) выбрать (7) «Setup» (Установки) -> (2) «Equilibrium» (Равновесие)-> (1) «Adsorption» (Адсорбция)-> на запрос о погрешности измерения давления равновесия «Enter Equilibrium Pressure Tolerance (0.05 .. 2.00 mm Hg):» ввести 0.1 и нажать «Enter» -> на запрос о времени в равновесии «Enter Min Time to Remain in Tolerance (12 .. 1800 secs):» ввести 90 и нажать «Enter» -> на запрос о времени ожидания равновесия «Enter Max Time to Check for Equilibrium (24 .. 5400 secs):» ввести 180 и нажать «Enter» -> и, наконец, 2 раза «ESC» для выхода в «Analysis menu».

29. **Выбрать адсорбат.** В разделе «Analysis menu» (Меню анализа) выбрать (7) «Setup» (Установки) -> (3) «Gas Parameters» (Параметры газа) -> (1) «Nitrogen» (Азот) -> (1) «Measure P₀» (Измерение P₀) -> 2 раза «ESC» для выхода в «Analysis menu» (Меню анализа).

30. **Ввести время для установления температурного равновесия.** В разделе «Analysis menu» (Меню анализа) выбрать (7) «Setup» (Установки) -> (5) «Thermal Delay» (Температурное ожидание)-> на запрос «Please Enter Time for the Sample to Reach Thermal Equilibrium. (30 .. 1200 sec):» ввести 180 и нажать «Enter» -> 2 раза «ESC» для выхода в «Analysis menu» (Меню анализа).

31. Начало анализа осуществляется выбором в разделе «Analysis menu» (Меню анализа) пункта (1) «Run» (Запуск). После выбора данного пункта появится запрос о вводе имени пользователя «Enter User ID:» ввести TS и нажать «Enter» далее на вопрос «Place Cell and Rod Set(s) Containing Degassed Sample(s) in the Analysis Station(s). Check Dewar's Level of Coolant. Continue? (1) Yes (2) No» (Установить ячейку с вставкой в станцию для анализа. Проверить уровень хладагента в сосуде Дьюара. Продолжить? Да/Нет) выбрать (1) «Yes». В следующем пункте «SELECT STATIONS FOR ANALYSIS» (Выбор станции для анализа) выбрать (1) «Station A:» далее нажать «Enter». На вопрос о выборе ячейки «Select Cell for Station A:» ввести номер ячейки (см. п. 6) и нажать «Enter». Ввести «Test» и номер образца на запрос «Enter Sample ID for Station A:» далее нажать «Enter». На вопрос о вводе комментариев «Enter Comments for Station A? (1) Yes (2) No» отвечаем (2) «No». Ввести вес образца (см п. 20) в граммах на запрос «Enter Sample Weight [g] for Station A:» далее «Enter». В меню «NOVA Correction for Sample Volume» выбрать (2) «Measure Sample Volume» (Измерение объёма образца) и на последний вопрос о начале анализа «Data Entry Complete! Proceed with Analysis? (1) Yes (2) No» (Ввод данных завершён. Продолжить анализ?) ответить (1) «Yes». Дождаться окончания анализа.

32. Вывести результаты анализа на печать (принтер должен быть подключен к анализатору). Для этого в разделе «Analysis menu» (Меню анализа) выбрать (4) «Print» (Печать) -> (2) «Detailed Analysis Report» (Подробный отчёт о анализе)-> на вопрос о выводе на печать подробного отчёта «Would You Like a Detailed Printout

from Station A? (1) Yes (2) No» ответить (1) «Yes». Дождаться окончания печати.

33. Продолжить выполнение работы с п. 46.

34. На консоли клавишей ESC выйти в режим титульной заставки.

35. На компьютере запустить программу «NovaWin.exe» [5]. Начальный вид программы представлен на рис. 5.

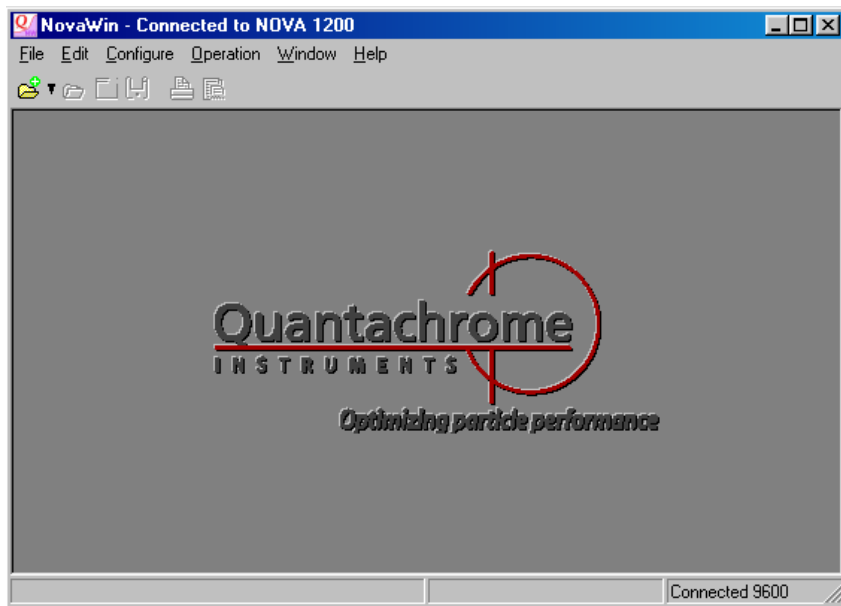


Рис. 5. Основное окно программы NowaWin после запуска

36. В меню «Operations» (Действия) выбрать «Start Analysis» (Начало анализа), как показано на рис. 6.

37. В появившемся диалоговом окне «Common» (Общее) заполнить поля и отметить режимы, как показано на рис. 7.

38. Перейти к диалоговому окну «Stations» (Станции) рис.8.

39. В диалоговом окне «Stations»(Станции) в разделе «Sample» (Образец) в поле «File Name» (Имя файла) ввести фамилию, инициалы и номер группы (латиницей). В поле «ID» - «Test» и номер образца.

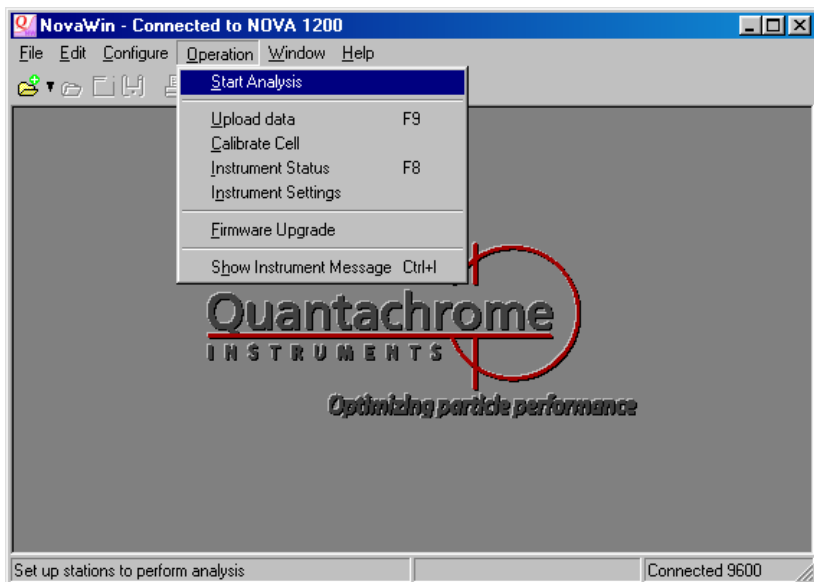


Рис. 6. Вид программы NovaWin при выборе меню анализа

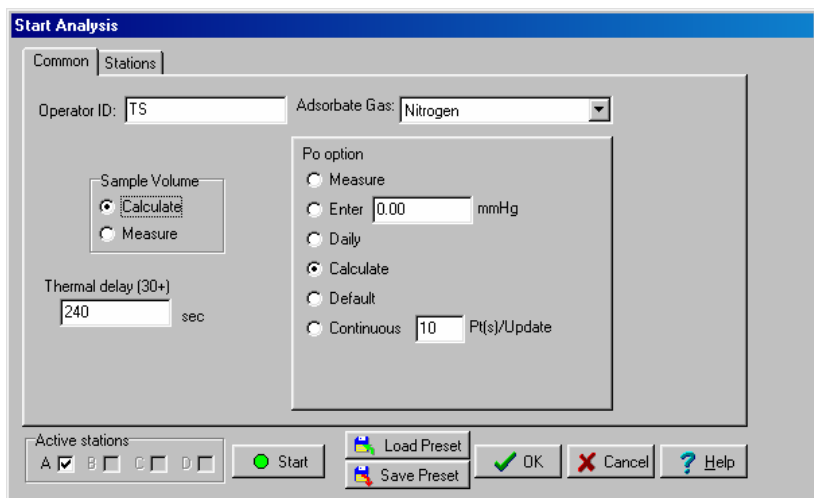


Рис. 7. Диалоговое окно раздела «Common» (Общее)

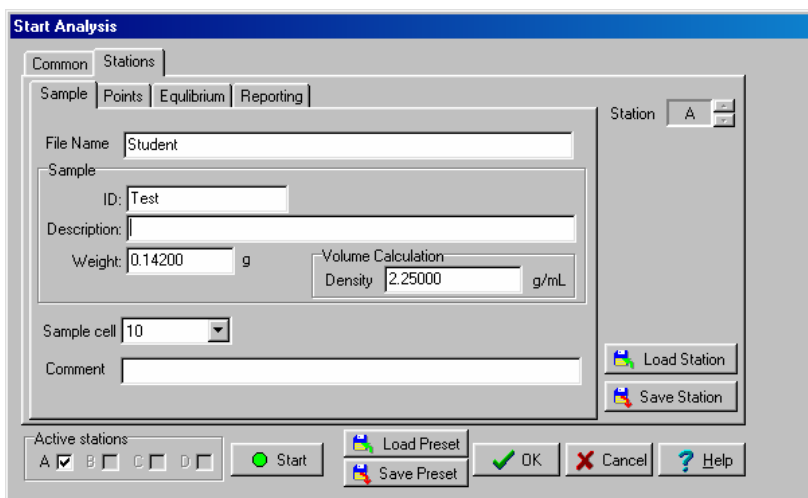


Рис. 8. Диалоговое окно «Stations» (Станции)

Соответственно заполнить поля «Weight» (Вес образца) измеренным значением (см. п. 20), «Density» (Плотность образца) данными для образца и «Sample cell» (Номер ячейки) (см. п. 6).

40. В разделе «Points» (Точки) (рис. 9) ввести значения относительного давления P/P_0 . Для этого в полях «Spread points» (Диапазон точек) ввести начало диапазона 0.025, окончание 0.9975, в поле «Cnt» (количество точек) ввести от 10 до 25. В поле «Tags» (Отметки) поставить галочки в колонке «On» для строки «Adsorption» (Адсорбция) и «Multi BET» (Многоточечная BET). Далее нажать кнопку «Add» (Добавить). После выполнения вышеперечисленных действий вид диалогового окна должен соответствовать рис. 9.

41. В разделе «Equilibrium» рис. 10 ввести значения для погрешности измерения давления равновесия «Pressure tolerance» в указанном диапазоне (рекомендуемое значение 0.1 мм рт.ст), времени равновесия «Equilibration time» (рекомендуемое значение от 90 до 120 с) и время ожидания равновесия «Equilibration timeout» (рекомендуемое значение от удвоенного значения времени равновесия до утроенного значения времени равновесия).

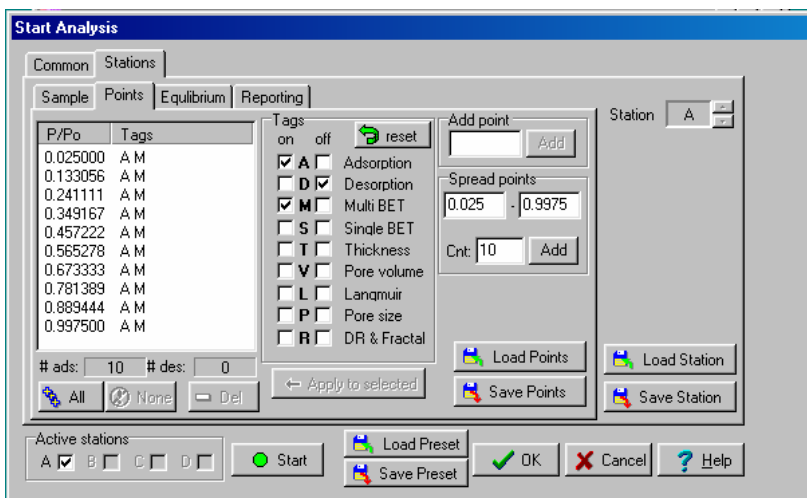


Рис. 9. Диалоговое окно «Points» (Точки)

42. В разделе «Reporting» (Сообщения) рис. 11 ввести условия подготовки образца: «Outgas temperature» (Температура дегазации) и время дегазации «Outgas time» в соответствии с условиями дегазации п. 12, 15. Также ввести температуру окружающей среды «Ambient temperature». При вводе данных обратите внимание на единицы измерения.

43. После ввода всех данных нажмите кнопку «Start», после чего подтвердите запросы об установке ячейки и наличии жидкого азота в сосуде Дьюара, выбрав «Yes» (рис. 12). На рис. 13 представлен вид окна программы во время анализа.

44. По окончании анализа, сохранить полученные данные и выйти из программы.

45. Удалить сосуд Дьюара с остатками азота из отсека для анализа.

46. Утилизировать оставшийся в сосуде азот.

47. Дождаться прогрева ячейки и удалить её из узла крепления предварительно ослабив фиксирующее кольцо.

48. Вставить обратно заглушку и затянуть фиксирующее кольцо.

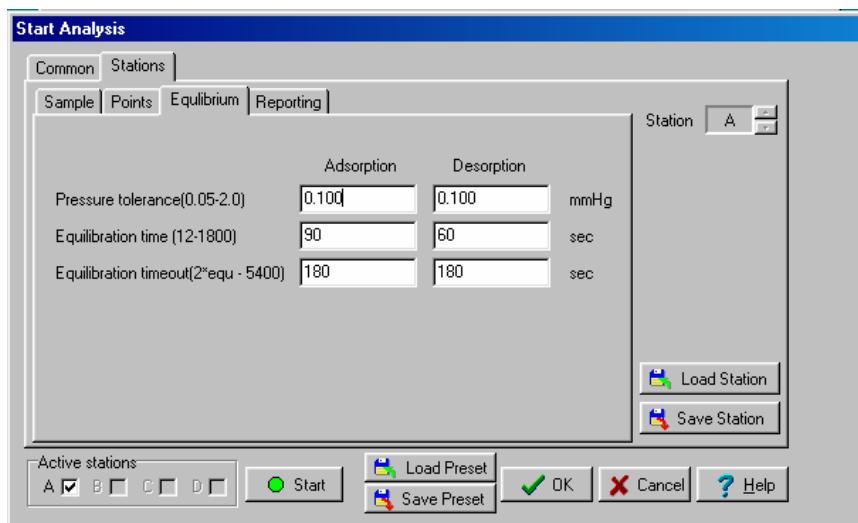


Рис. 10. Диалоговое окно «Equilibrium» (Равновесие)

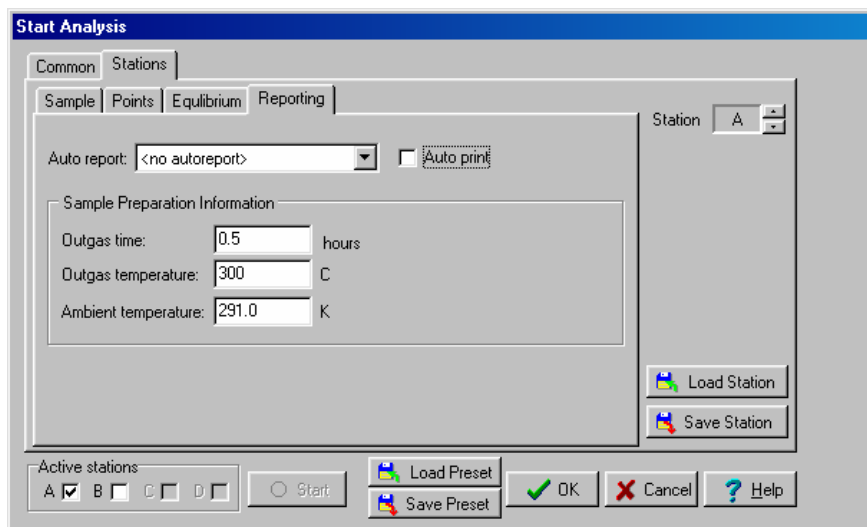


Рис. 11. Диалоговое окно «Reporting» (Сообщения)

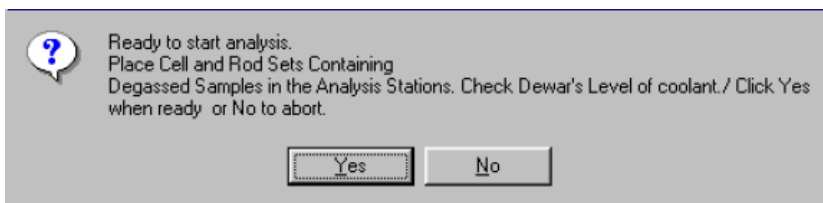


Рис. 12. Сообщение о подтверждении готовности к анализу

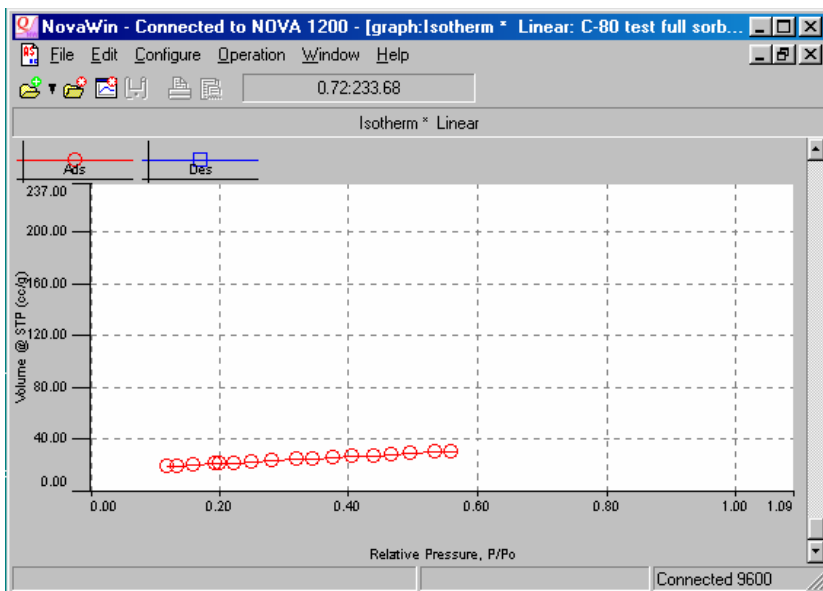


Рис. 13. Типичный вид программы NovaWin в процессе анализа образца

49. Выключить анализатор, насос и перекрыть вентили на редукторе и болоне с газом.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Используя полученные экспериментальные значения величины адсорбированного вещества при данном парциальном давлении газа, построить изотерму сорбции.

2. Определить по построенной зависимости тип изотермы и дать характеристику исследованному пористому веществу.

3. Провести расчет удельной площади поверхности пор. Для этого рассмотрим уравнение (2) и запишем его в следующем виде:

$$\frac{1}{W \cdot \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = A + B \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right), \quad (3)$$

где $A = \frac{1}{W_m \cdot C}$, $B = \frac{C-1}{W_m \cdot C} = A \cdot (C-1)$. Видно, что правая часть

есть не что иное, как линейное уравнение с соответствующими коэффициентами A и B . Левая же часть есть экспериментальные данные. Следовательно, при построении левой части уравнения (2) как функции от относительного давления P/P_0 в области относительных давлений от 0 до 0.3 соответствующей монослойной адсорбции на поверхности должны получить линейную зависимость. По экспериментальным данным построить зависимость

$$\frac{1}{W \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)}$$

как функцию $\left(\frac{P}{P_0} \right)$ и определить коэффициенты A и B . Из системы

уравнений для A и B можно выразить величину W_m как:

$$W_m = \frac{1}{A + B}. \quad (4)$$

Зная количество вещества в монослойе определим площадь поверхности образца:

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

где N_A – число Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23}$ молекул/моль), A_{cs} – площадь поперечного сечения молекулы адсорбата (для гексагонального плотного монослоя при 77° К площадь поперечного сечения A_{cs} для азота составляет 16.2 \AA^2), M – молекулярный вес адсорбата. Таким образом, удельная площадь поверхности пор будет равна

$$S_{por} = \frac{S}{w}, \quad (6)$$

где w – вес образца после дегазации.

4. Провести расчет удельного объема пор. Общий объем пор получается из количества пара, адсорбированного при относительном давлении, близком к единице, в предположении, что поры затем будут заполнены жидким адсорбатом. Если твердое вещество не содержит макропор, изотерма остается почти горизонтальной в диапазоне P/P_0 , приближающемся к 1, и объем пор в этом случае определяется хорошо. Однако при наличии макропор вблизи $P/P_0 = 1$ изотерма круто поднимается и может даже получить почти вертикальное направление. В этом случае истинный объем пор определить не удастся. Объем адсорбированного азота V_{ads} можно преобразовать в объем содержащегося в порах жидкого азота V_{liq} :

$$V_{liq} = \frac{P_a \cdot V_{ads} \cdot V_m}{R \cdot T}, \quad (7)$$

где P_a и T – давление и температура окружающей среды, V_m – молярный объем жидкого адсорбата (для азота $V_m = 34,7$ см³/моль). Соответственно, удельный объем пор будет определен из выражения:

$$V_{por} = \frac{V_{liq}}{w}. \quad (8)$$

5. Оценить средний радиус пор r в приближении их цилиндрической формы. Считая, что длина цилиндров l постоянна, для объема и площади поверхности можно записать следующие выражения:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot l, \quad S = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot l \quad (9)$$

Выражая и приравнивая из (9) l , получим выражение для r :

$$r = \frac{2 \cdot V}{S} = \frac{2 \cdot V_{por}}{S_{por}}. \quad (10)$$

6. По табл. 1 определить пористое вещество.

Таблица 1

Пористое вещество	V_{por} , см ³ /г	S_{por} , м ² /г	r , нм
CX-1	1.0-1.5	13-26	90-180
CX-1.5	1.35-1.85	27-43	65-130
CX-2	1.40-1.90	45-59	50-80
CX-3	1.5-2.10	90-115	26-42
C-80	1.22-1.44	~80	20-25
C-120	1.22-1.44	~120	10-15

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каково назначение элементов установки для исследования площади поверхности и размеров пор?
2. Назовите виды адсорбции и их основные признаки.
3. Какие модели используются для описания адсорбционных изотерм?
4. Опишите принцип работы адсорбционной установки.
5. Какие факторы могут влиять на точность измерений?

МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ НА УСТАНОВКЕ

1. К работе допускается только персонал, прошедший инструктаж по работе с электроустановками.
2. При заливке жидкого азота следует принимать соответствующие меры предосторожности: использовать защитный экран, надевать защитные очки или маску, фартук, перчатки.
3. При заполнении сосуда Дьюара жидким азотом необходимо тщательно следить за тем, чтобы жидкий азот не попал между колбой и оболочкой сосуда, так как это может привести к разрыву колбы.
4. Не прикасайтесь голыми руками к горячей оболочке, ячейке и хомутам крепления в случае работы дегазатора с прогревом образца.

5. Соблюдайте правила безопасности, касающиеся анализируемых проб и используемых газов.

6. Запрещается самостоятельно производить какие-либо изменения в конструкции прибора и его электронной схеме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая энциклопедия/ Под ред. А.М. Прохорова. Т. 1, — М.: Советская энциклопедия. 1988.

2. Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S., Teller E.// J. Amer. Chem. Soc., 1940 v. 62. p. 1723.

3. Brunauer S., Emmett P., E. Teller// J. Amer. Chem. Soc. 1938. v. 60. p. 309.

4. Nova operational manual, Quantachrome Instruments, 2007.

5. NovaWin & NovaWin-P operational manual, Quantachrome Instruments, 2007.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Описание лабораторной установки	9
Рабочее задание	12
Порядок выполнения работ	12
Обработка результатов	21
Контрольные вопросы	24
Список литературы	25

Антон Анатольевич Белогорлов
Иван Владимирович Тронин

Лабораторная работа

**«ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ
АДСОРБЦИИ»**

Редактор Т.В. Волвенкова

Подписано в печать 12.11.08. Формат 60x84 1/16
Печ. л. 1,75. Уч.-изд. л. 2,0. Тираж 120 экз.
Изд. № 3/64 Заказ №

Московский инженерно-физический институт
(государственный университет)
115409, Москва. Каширское ш. 31.

Типография издательства «Тривант»
г. Троицк

