

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» (НОВОСИБИРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ, НГУ)

Факультет Естественных наук
Кафедра Катализа и адсорбции

Направление подготовки 04.03.01 Химия

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

Крапивина Елена Алексеевна

Тема работы: Адсорбция N_2 при 77К на частично гидратированной
поверхности Al_2O_3

«К защите допущена»
Научный руководитель

Заведующий кафедрой,
в.н.с. ИК СО РАН

к.х.н.,

д.х.н., академик, директор ИК СО РАН

Бухтияров В. И. /.....

Мельгунов М. С./.....

«.....».....20...г.

«.....».....20...г.

Новосибирск, 2019

Содержание

| | |
|--|----|
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ..... | 3 |
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| 1.. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР..... | 6 |
| 1.1..... Методы синтеза Al_2O_3 | 7 |
| 1.2..Состояние хемосорбированных ОН-групп на поверхности Al_2O_3 | 9 |
| 1.3.....Адсорбция N_2 при 77 К на Al_2O_3 | 14 |
| 1.4. Расчет потенциала взаимодействия..... | 17 |
| 1.5. Заключение к Литературному обзору..... | 20 |
| 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ..... | 21 |
| 2.1..... Материалы | 21 |
| 2.2..... Методы характеристики | 21 |
| 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ..... | 25 |
| 3.1. Анализ результатов применения разных методов расчёта распределений пор по размеру на примере мезопористого γ - Al_2O_3 | 25 |
| 3.2.....Результаты исследования непористого образца α - Al_2O_3 | 27 |
| ВЫВОДЫ..... | 45 |
| БИБЛИОГРАФИЯ..... | 46 |

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

TGA - термогравиметрический анализ

Метод DBdV - метод Дерягина-Брукхоффа-де Бура

Метод VJH - метод Баррета-Джойнера-Халенды

Метод NLDFT - метод на основе молекулярно-статистической нелокальной теории плотности адсорбированных флюидов

Метод BET - метод Брунауэра - Эммета - Теллера

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry —
Международный союз теоретической и прикладной химии

JCPDS - Joint committee on powder diffraction standards -
Объединённый комитет по химическому анализу с
использованием порошковых дифракционных методов при
Национальном Бюро стандартов США

μ - химический потенциал

p/p_s - относительное давление пара

p_s - давление насыщенного пара над гладкой поверхностью

SARM-2005 - образец мезопористого γ - Al_2O_3

MCM-41 - материал с упорядоченными порами, структура которого характеризуется наличием полостей или каналов с диаметром в интервале 2-50 нм.

Байерит (БА), гидрагиллит (ГГ) - вещества с формулой $Al(OH)_3$.
Соединения оксида алюминия с водой, используемые для
получения Al_2O_3 .

ВВЕДЕНИЕ

Оксид алюминия Al_2O_3 широко распространен в технологической практике и доступен в большом разнообразии поверхностных, кристаллических и текстурных форм. Строение поверхности оксидов алюминия и высокие значения ее удельной поверхности играют ключевую роль при использовании в качестве носителей катализаторов, диэлектриков в микроэлектронике, связующего в композиционных материалах, керамике и в других приложениях. Высокая удельная поверхность обеспечивается малым размером частиц Al_2O_3 в диапазоне 3-30 нм. Частицы могут иметь различную форму от полиэдрической до игольчатой и, обычно, агрегируют в нерегулярные пространственные упаковки. Это приводит к формированию пористой структуры, характеристики которой представляют отдельный научный и практический интерес. С самого начала внедрения Al_2O_3 в технологическую практику были предприняты многочисленные попытки разработать подходящий метод для расчёта распределений объёма пор в таких материалах. В настоящее время широко используется классический метод Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН) [1], основанный на учете кривизны поверхности пор по модифицированному уравнению Кельвина, существенно реже – метод Дерягина-Брукхоффа-де Бура (DBdВ) [2]. В обоих методах используется референсная адсорбционная t -кривая, но метод DBdВ также учитывает потенциальное взаимодействие молекул адсорбата с адсорбентом.

В последних рекомендациях IUPAC по применению адсорбции газов для характеристики пористых материалов сделан вывод о том, что методы, основанные на модифицированном

уравнении Кельвина (прежде всего метод ВЈН), могут использоваться только для грубой оценки распределений пор. Данное уравнение не является точным в присутствии высокоградиентного потенциального поля, а концепция слоя конечной толщины теряет физический смысл в области, молекулярных размеров. Для более тщательного анализа IUPAC рекомендует применять усовершенствованные методы, например, методы, основанные на расчётных процедурах в рамках молекулярно-статистических подходов (NLDFТ, Monte Carlo и др.). Наиболее изучены в этом плане микро- и мезопористый углерод и оксид кремния, а для остальных кристаллических оксидов, включая Al_2O_3 , такие методы пока не разработаны. Ни один из перечисленных методов не учитывает гетерогенность поверхности, вызванную наличием поверхностных молекулярных групп, прежде всего воды в недиссоциированном виде и в виде гидроксильных групп. Это связано с существенным усложнением моделирования молекулярных взаимодействий с геометрически и химически неоднородными поверхностями и отсутствием в литературе надёжных экспериментальных адсорбционных данных даже для самых простых в этом отношении непористых материалов.

Цель данной работы состоит в получении надёжного экспериментального материала по адсорбции N_2 (77 К) на поверхности Al_2O_3 с различной степенью гидратирования, который в последствии может быть использован для разработки продвинутых методов характеристики пористой структуры Al_2O_3 .

Исходя из цели работы были выдвинуты **задачи**:

1. Провести прецизионные измерения адсорбции N_2 (77 К) на непористом оксиде алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), охарактеризованном набором физико-химических методов, с варьированием степени гидратирования его поверхности.

2. Рассчитать в рамках метода адсорбционного слоя конечной толщины потенциалы адсорбционного взаимодействия N_2 при 77 К с поверхностью $\alpha-Al_2O_3$ с различной степенью гидратирования.
3. Использовать полученные данные для корректировки классического метода Дерягина-Брукхоффа-де Бура для расчёта распределения мезопор по размерам в алюмооксидных адсорбентах и катализаторах.

В процессе выполнения квалификационной выпускной работы лично дипломником было выполнено:

1. Анализ и обобщение литературных данных по теме работы.
2. Участие в подготовке и проведении измерений различными методами по теме исследования.
3. Измерение изотерм адсорбции N_2 при 77 К с шагом дегазации 100 °С.
4. Обработка и интерпретация полученных экспериментальных данных.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В основе специфических адсорбционных и каталитических свойств оксида алюминия лежат ионность связи Al-O и малый размер (при средней плотности заряда катионов) катионов Al^{3+} , определяющие кислотные свойства материала [3]. Поверхностные анионы кислорода играют важную роль, обеспечивая также и основность. Считается, что кислотность катионов Al^{3+} доминирует над основностью оксидных анионов и гидроксидов. Реальными центрами некоторых каталитических превращений на оксидах алюминия, по всей видимости, являются легко гидроксидируемые катион-анионные пары, которые имеют очень высокую активность, например, в дегидратации спиртов, дегидрохлорировании алкилхлоридов и в изомеризации двойной связи в олефинах. Благодаря сильной льюисовской кислотности, некоторые промышленно-значимые реакции протекают на оксидах алюминия даже в условиях, когда поверхность катализатора в значительной степени гидратирована. Это возможно благодаря механизму замещения, когда взаимодействующие с поверхностью гостевые молекулы вытесняют с льюисовского центра молекулы воды, хемосорбированные в молекулярном или диссоциированном виде.

В литературе принято считать, что положительно заряженные поверхностные катионы алюминия и отрицательно заряженные поверхностные атомы кислорода образуют пары, проявляющие сильный поляризационный эффект. Другими словами, центры Al-O образуют поверхностные мультиполи, которые могут электростатически взаимодействовать с молекулами-гостями, например, с молекулами воды, которые неизбежно адсорбируются из окружающего воздуха.

Хемосорбированная вода влияет на свойства поверхности оксида алюминия по крайней мере двумя способами. Прежде всего, молекулы воды, диссоциированные в хемосорбированные гидроксилы нескольких разных типов, реструктурируют в некоторой степени положения атомов поверхности оксида алюминия; увеличение поверхностной концентрации гидроксильных групп сопровождается уменьшением длины связи Al-OH и изменением ее ориентации; уменьшение содержания гидроксильных групп и поверхностного содержания молекулярной воды приводит к открытию высокоактивных апротонных центров Льюиса. Кроме того, адсорбированная вода уменьшает общую поверхностную энергию, что приводит к уменьшению адсорбционного потенциала.

Все вышеперечисленное усложняет моделирование не только химической, но и физической адсорбции, которое, кроме всего прочего, осложнено существенным недостатком прецизионных экспериментальных адсорбционных данных для всесторонне охарактеризованного Al_2O_3 . Последнее особенно важно, поскольку способы приготовления и обработок оксида алюминия варьируются в широких пределах, что позволяет получать материалы с различными свойствами поверхности и пористой структуры. В частности, существенное влияние могут оказывать примеси, имеющиеся в исходных реагентах, либо вводимые в ходе обработок. Поэтому естественно, что получение прецизионных адсорбционных данных сопряжено с необходимостью контроля элементного и фазового состава материала.

1.1 Методы синтеза Al_2O_3

Свойства различных форм оксида алюминия определяются природой исходного гидроксида алюминия. Поэтому процесс получения той или иной формы требует получения соответствующего гидроксида.

Формулой $\text{Al}(\text{OH})_3$ описывают три различные кристаллические формы - гиббсит, или гидрагиллит (ГГ), байерит (БА) и нордстрандит. В промышленности используют ГГ и БА.

В основе всех методов получения гиббсита лежит процесс Байера, включающий следующие стадии:

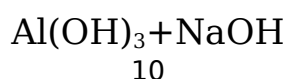
1. Растворение бокситовой руды в растворе щелочи или соды;
 - а. $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{NaOH} \rightarrow$
2. Отделение нерастворимых примесей;
3. Гидролиз щелочного раствора водой или углекислым газом и кристаллизация ГГ или гидрата Байера.

Получаемый на третьей стадии продукт не может использоваться при приготовлении «активных» форм оксида алюминия, так как при прокаливании в обычных условиях получается неактивная форма $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, в состав гиббсита обычно входит некоторое количество примесей.

Для получения активных форм оксида алюминия прибегают к различным методам переосаждения гиббсита. Существуют две основных технологии, различающихся по характеру протекающих реакций

Алюминантная технология:

а) растворение гиббсита в щелочи с образованием алюмината натрия NaAlO_2



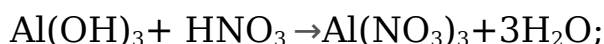
б) переосаждение NaAlO_2 кислотой



Меняя различные параметры осаждения, такие как показатель pH, температура и природа аниона, можно получать большое разнообразие структурных и текстурных характеристик осадка.

Нитратная технология:

а) растворение гиббсита в кислоте



б) осаждение щелочью или водным раствором аммиака



Нитратный метод также позволяет в зависимости от условий проведения процесса получать широкий набор продуктов.

Также для получения активных форм используют золь-гель-методы и малоотходные методы приготовления (метод термохимической активации дымовыми газами - ТХА, механохимической активацией - МХА).

Далее продукт осаждения прокаливают при разных температурах, что приводит к формированию различных форм Al_2O_3 оксида. Каждая из промежуточных форм содержит различное количество хемосорбированной воды, определяющее соотношение между брэндстедовской и льюисовской кислотностью материала. Финальная форма $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ малоактивна и

непосредственно после прокаливания практически не содержит гидроксильных групп. Однако известно, что для обратного полного гидроксирования поверхности чистого оксида алюминия (0001) достаточно контакта с водяным паром при давлении около 100 Па [4-6].

1.2 Состояние хемосорбированных ОН-групп на поверхности Al_2O_3

В ИК-спектрах Al_2O_3 наблюдается несколько полос поглощения, соответствующих различным типам гидроксильных групп. Эти группы связаны с поверхностными ионами Al^{3+} , координированными различным числом ионов кислорода. Существенным свойством Al_2O_3 , прокаленного при температуре выше 500 °С, является наличие на поверхности координационно-ненасыщенных ионов Al^{3+} , обладающих сильной Льюисовской кислотностью. При температурах ниже 500 °С вода прочно адсорбируется на этих центрах с образованием поверхностных групп, обладающих Бренстедовской кислотностью.

Наиболее популярная модель, используемая в литературе, основана на предположении, что поверхность кристаллитов образована смесью граней с низкими индексами. Обычно рассматриваются грани (111), (110) и (100) шпинельной решетки. При этом предполагается, что относительное содержание каждого вида граней для различных видов оксида алюминия может меняться. В соответствии с координацией ОН-групп и Al^{3+} – тетраэдрической, октаэдрической или их комбинации – выделяют пять различных типов ОН-групп (рисунок 1) [7].

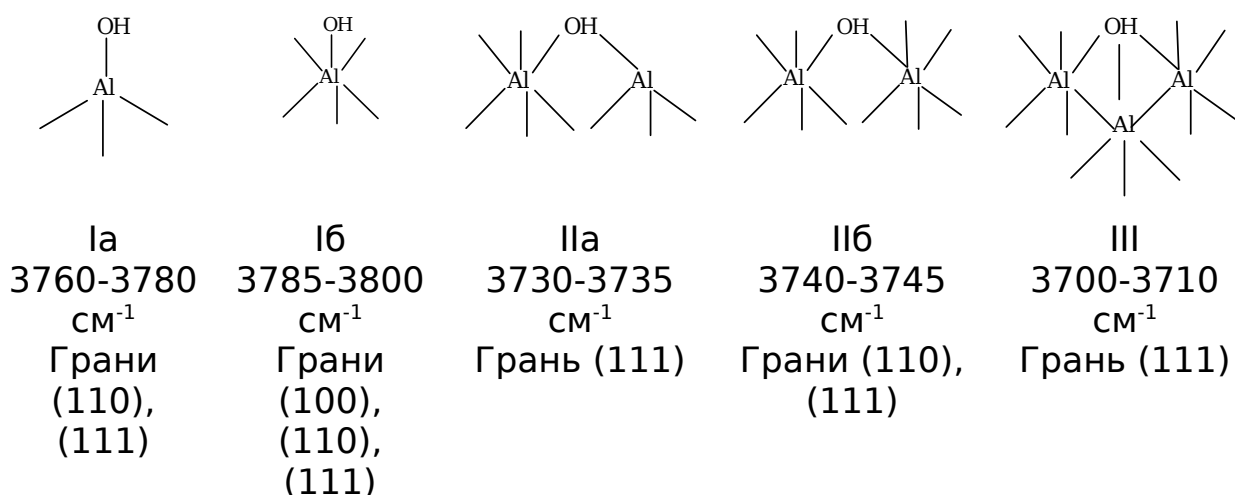


Рисунок 1 - Конфигурация ОН-групп на различных гранях оксида алюминия

Поверхность Al_2O_3 , предварительно подвергшаяся воздействию водяного пара (или влажного воздуха) при температурах выше 100 °С, покрыта монослоем гидроксильных групп. То, что это именно поверхностные гидроксильные группы, показано обменом на дейтерий и инфракрасной спектроскопией и химическими методами. Даже после термообработки в вакууме при 800 °С на поверхности все еще сохраняется около 2% общего содержания ОН-групп. При нагревании молекула воды десорбируется путем смешения соседних гидроксильных пар, оставляя на поверхности оксидный ион и кислородную вакансию. Пять видов гидроксидов были идентифицированы в зависимости от числа атомов алюминия, связанных с гидроксидом, и координационного числа атомов алюминия. Эти гидроксильные типы изображены на рисунке 1. Гидроксиды типа I, как известно, являются основными, а гидроксиды типов II и III проявляют кислотные свойства. Предполагается, что на грани (100) все гидроксиды эквивалентны. Однако с других граней молекулы воды обычно удаляются благодаря комбинации атомов водорода из кислотных гидроксидов с основными гидроксидными группами. Поэтому вероятно, что гидроксиды I типа присутствуют на гранях (100)

оксида алюминия, тогда как гидроксилы обоих типов I и II присутствуют на гранях (001) оксида алюминия.

Как отмечается многими авторами, большое количество возможных вариаций в промежуточных формах существенно осложняет анализ физических и физико-химических явлений, происходящих с участием Al_2O_3 . Поэтому, несмотря на малую активность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, связанную, прежде всего, с малой удельной поверхностью и малой концентрацией дефектов, именно её поверхность часто рассматривают, как модельную. Она легко гидроксيليруется, и, благодаря относительной простоте своего строения, является наиболее изученной различными физическими методами. По нашему мнению, как в гидроксильном, так и в дегидроксильном виде она также удобна для установления параметров межмолекулярного взаимодействия Al_2O_3 с гостевыми флюидами.

В качестве примера, на рисунке 2 представлена модель [8] полностью гидратированной поверхности (грань (0001)) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

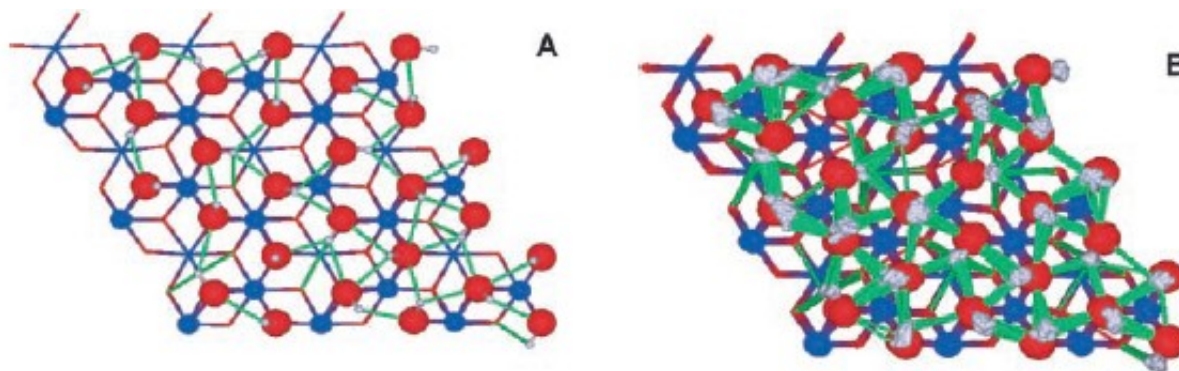


Рисунок 2 - Полностью гидроксильная поверхность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001). (А) - исходная конфигурация и (В) наложение нескольких конфигураций, выбранных через регулярные интервалы времени при моделировании [2]. Красным и синим цветом обозначены соответственно атомы О, Al, серым - H, зеленые линии соответствуют водородным связям. Большое количество этих связей иллюстрирует сложный динамический характер

Поверхность (0001) α - Al_2O_3 является самой простой из всевозможных форм и хемосорбированная вода присутствует на ней в трех основных формах (рисунок 3): молекулярный (А), в виде ассоциированных ОН-групп (В), изолированных ОН-групп (С).

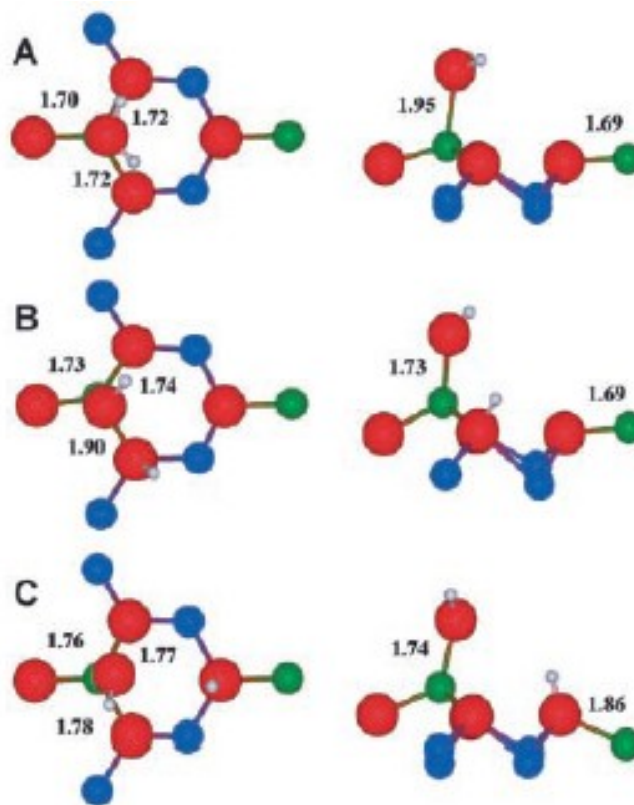


Рисунок 3 – Схематическое представление участка гидратированной поверхности оксида алюминия с (А) молекулярно адсорбированной водой, (В) ассоциированными ОН-группами и (С) изолированными ОН-группами . Показаны атомы около центра адсорбции; Атомы Al и O окрашены в синий и красный цвета, концевой-Al окрашен в зеленый, а атомы H - серые. Длина связи выражена в ангстремах

То что, что присутствие на поверхности хемосорбированной воды изменяет межатомные расстояния было показано экспериментально и теоретически [9]. В отличие от чистой поверхности, приготовленной в вакууме, которая, как сообщалось, является Al- [8,9] или Al / O-терминированной [10], гидратированная поверхность является O-терминированной, а

двойной приповерхностный слой атомов Al, сжимается на 53% по сравнению с дегидратированной формой. В эксперименте наблюдается разупорядоченный кислородный слой, находящийся на расстоянии около 0,23 нм над терминальным кислородным слоем, соответствующий адсорбированной воде (рисунок 4)

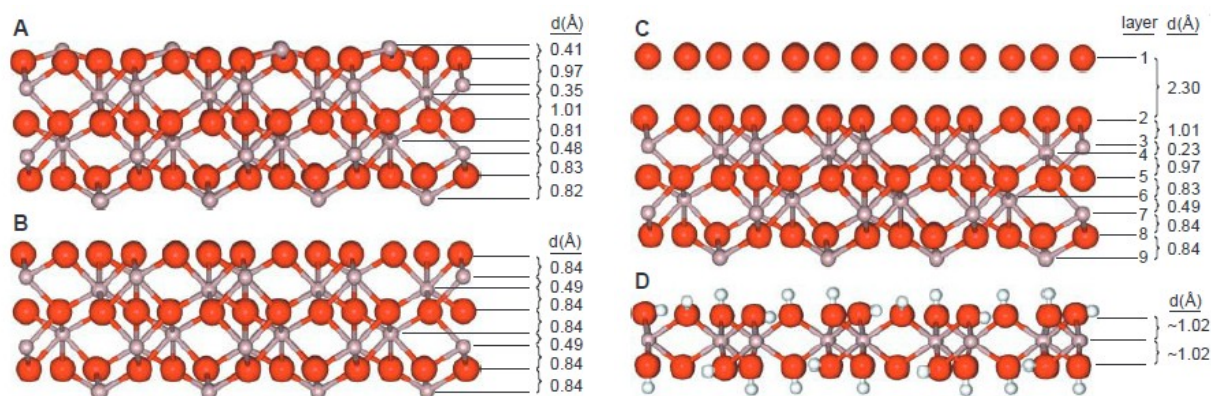


Рисунок 4 – (А-С) Последовательность атомных слоев и расстояния между ними для различных вариантов поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Красные, серебряные и серые сферы обозначают атомы О, Al и H соответственно. (А) Модель Al/O – терминированной поверхности [17.29]. (В) Идеальная релаксированная О – терминированная поверхность. (С) Релаксация О – терминированной поверхности при адсорбции воды (слой 1). (D) Аналогичный вид последовательности слоев из структуры гиббсита

Кроме того, дополнительно к монослою гидроксильных групп, в зависимости от относительной влажности на поверхности, может адсорбироваться до трех монослоев молекул воды [9,10].

Таким образом, степень гидроксирования поверхности Al_2O_3 существенным образом влияет на ее кислотно-основные свойства. Это, в свою очередь, отражается на адсорбционной способности Al_2O_3 по отношению к различным газам, в том числе к N_2 (77 К), который обычно используется для характеристики

пористой структуры различных адсорбентов и катализаторов, и рассматривается как инертный адсорбат. Так, например, Малышевым с соавторами [11] было показано, что N_2 при 77 К может использоваться для качественной идентификации Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров. Поэтому, можно предположить, что в зависимости от условий подготовки при адсорбции N_2 (77 К) могут проявляться не только дисперсионные взаимодействия, типичные для физической адсорбции, но и более дальнедействующие электростатические взаимодействия.

1.3 Адсорбция N_2 при 77 К на Al_2O_3

Адсорбция на непористом Al_2O_3

В литературе имеются прецизионные данные по адсорбции N_2 при 77 К в виде изотерм на $\alpha-Al_2O_3$ (рисунок 5). Однако, получившие их авторы не уделяли достаточно внимания чистоте исходного материала и степени гидратирования его поверхности. Насколько известно, Яронек и Фульвио получили свою изотерму [12] после дегазации образца под вакуумом при 200 °С в течение 2 ч, в то время как Чейка обрабатывали образец в вакууме в течение 24 ч при 350 °С [13]. Конечно, такая разница в условиях дегазации должна оказывать сильное влияние на содержание гидроксидов и воды на поверхности Al_2O_3 . Вероятнее всего, образец Чейки имел более низкое содержание воды и гидроксильных групп по сравнению с образцом Яронца. Но количественной информации об этом нет, а также как и о наличии или отсутствии других поверхностных примесей, например, щелочных металлов, которые могут присутствовать в виду различных возможных способов приготовления материалов.

Также известны изотермы адсорбции на непористом Al_2O_3 , опубликованные в табличном виде де Буром [14] (классическая референсная t-кривая) и Матвеевой [15]. Эти данные получены в существенно более узком диапазоне, в сравнении с данными работ [12,13]. Данные Матвеевой в целом совпадают с прецизионными данными, но данные де Бура существенно отличаются в сторону увеличения. Кроме того, данные работ [12,13] в области малых давлений (т.е. в области исследования микропор) существенно различаются между собой, и в сравнении с непористым SiO_2 , по которому параметризованы современные методы на основе NLDFT,. Это указывает на то, что последние могут использоваться в рекомендованных IUPAC расчётах распределений пор по размерам с осторожностью.

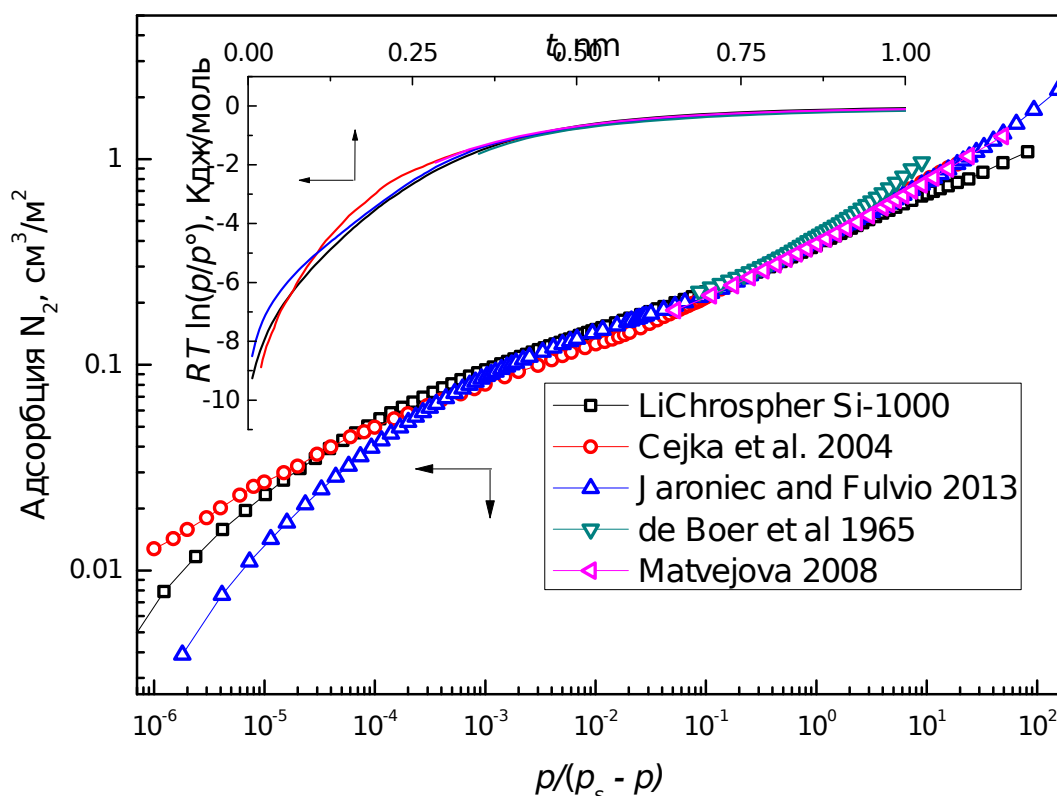


Рисунок 5 – Изотермы адсорбции N_2 при 77К на оксиде алюминия, литературные данные

Адсорбция на мезопористых Al_2O_3

В литературе имеются примеры использования рекомендованных IUPAC методов, вызывающие некоторые вопросы. В качестве примера на рисунке 6 приведено распределение мезопор по размерам по данным [16]. Нетрудно видеть странное отсутствие в представленном распределении для образцов 3 и 4 пор с радиусом менее 2 нм. Анализируя распределение для образца 3, можно предположить, что этот материал имеет очень узкое распределение мезопор по размерам. Однако этого не предполагает методика синтеза рассматриваемого материала (использовано бестемплатное разложение гидроксинитрата алюминия при 800 °С). По нашему мнению, такое несоответствие связано с некорректностью использования метода расчёта, параметризованного по данным для референсного материала другого химического состава (SiO_2). Другими словами, использование параметров межмолекулярного взаимодействия, рассчитанных из данных по адсорбции $N_2(77\text{ K})$ на SiO_2 , может приводить к появлению артефактов при исследовании других систем.

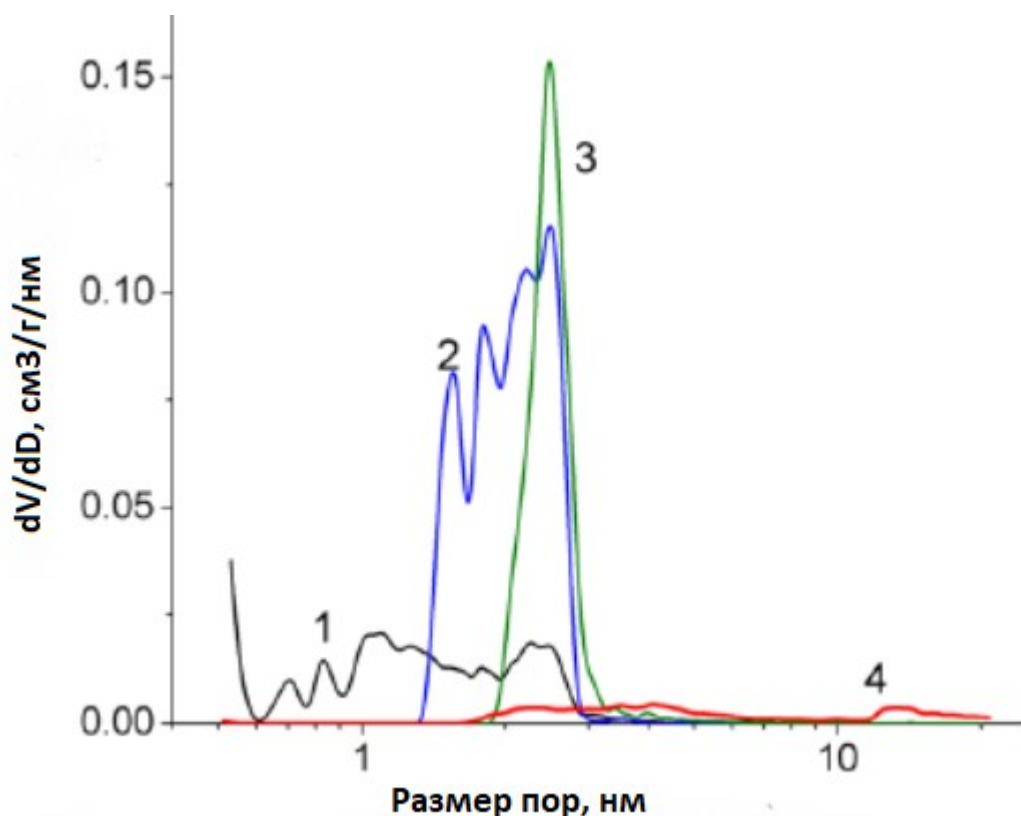


Рисунок 6 – Распределения мезопор по размерам на мезопористых $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16], рассчитанные с использованием модели NLDFT

Таким образом, можно сделать вывод о необходимости уточнения рекомендованных IUPAC методов для характеристики пористой структуры оксидов алюминия. Для этого, прежде всего, необходимо получить надёжные экспериментальные данные, которые позволили бы получить корректные зависимости потенциала взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью.

1.4. Расчет потенциала взаимодействия

В рамках классической термодинамики собственный химический потенциал $\mu_i(h)$ адсорбата на расстоянии h от

плоской поверхности адсорбента определяется следующим образом:

$$\mu_i(h) = \mu - u(h), \quad (1)$$

где μ — это общий химический потенциал системы при текущем давлении и температуре, а $u(h)$ — потенциальная энергия взаимодействия адсорбат-адсорбент, которая объединяет действие всех сил притяжения между адсорбатом и адсорбентом.

В рамках термодинамического метода адсорбированного слоя конечной толщины граница раздела адсорбат - адсорбент характеризуется химическим потенциалом жидкости в равновесии с ее парами при данной температуре, взятым как основной уровень химического потенциала в нашей задаче.

$$\mu^0 = 0 = \mu - u(h). \quad (2)$$

Другими словами, толщина слоя адсорбата t регулируется $u(h)$, когда она становится достаточно сильной для конденсации газа в жидкость при заданном μ .

Таким образом, адсорбционный потенциал, $u(t)$, на расстоянии t от поверхности адсорбента, т.е. на границе адсорбат-адсорбтив, равен химическому потенциалу адсорбтива, т.е. $RT \ln(p/p_s)$.

Классический метод расчёта толщины адсорбированного слоя

Шалл показал [17], что для ряда непористых тел твердых тел (адсорбция азота при 77 К на которых не сопровождается капиллярной конденсацией), отношение между общим объемом адсорбированного вещества V_a и его объемом в мономолекулярном

слое V_m может быть приближенно изображено единственной кривой, если это отношение нанести на график в виде зависимости от относительного давления. При помощи этой функции можно рассчитать зависимость толщины адсорбционного слоя от относительного давления, если толщина известна для одной точки этой универсальной кривой.

Было выдвинуто предположение, что толщина мономолекулярного слоя равна диаметру молекулы азота. Если принять плотнейшую упаковку шаров, то этот диаметр будет равен 0,43 нм. Согласно Шаллу, последующие слои полимолекулярной пленки формируются таким образом, что каждая молекула азота в последующем слое располагается точно над молекулой азота предыдущего слоя (как в модели БЭТ). Но это не соответствует плотнейшей упаковке, которую он предполагал при вычислении диаметра молекулы азота. В первом приближении, для расчета толщины t следует приписать адсорбционному слою такую же объемную плотность, какую имеет жидкий азот при температуре проведения эксперимента (т.е., обычно, при температуре его кипения при нормальных условиях). Следовательно, толщина адсорбированного слоя, точнее среднестатистической толщина, определяется выражением:

$$t = (X/S)10^3 \text{ нм} = (MV_{sp}/22414)V_a/S) 10^3 \text{ нм} \quad (3)$$

где t - статистическая толщина адсорбционного слоя, X - объем адсорбированного вещества в 1 см³ жидкого адсорбата, S - удельная поверхность адсорбента в м²/г, M - молекулярный вес адсорбата, V_{sp} - удельный объем адсорбата в см³/г и V_a - объем адсорбированного вещества в 1 см³ газа (н. т. д.) на 1 г адсорбента.

Для азота при 77 К получим:

$$t=1,547 (V_a/S) \text{ нм} \quad (4)$$

В этом уравнении в качестве S принята удельная поверхность $S_{БЭТ}$, измеренная методом БЭТ. Если предположить, что адсорбат образует плотноупакованную структуру, подобную структуре жидкого азота, то площадь, занимаемая молекулой азота в адсорбированном состоянии, может быть принята равной 0,1627 нм². Подставляя это значение в уравнение для нахождения $S_{БЭТ}$ получаем уравнение (5).

$$S_{БЭТ}=4,371 \cdot V_m. \quad (5)$$

Подставляя его в уравнение (4), найдем

$$t=0,354 (V_a/ V_m) \text{ нм} \quad (6)$$

Из последнего уравнения следует, что для мономолекулярного слоя $V_a = V_m$, толщина слоя t равна 0,354 нм.

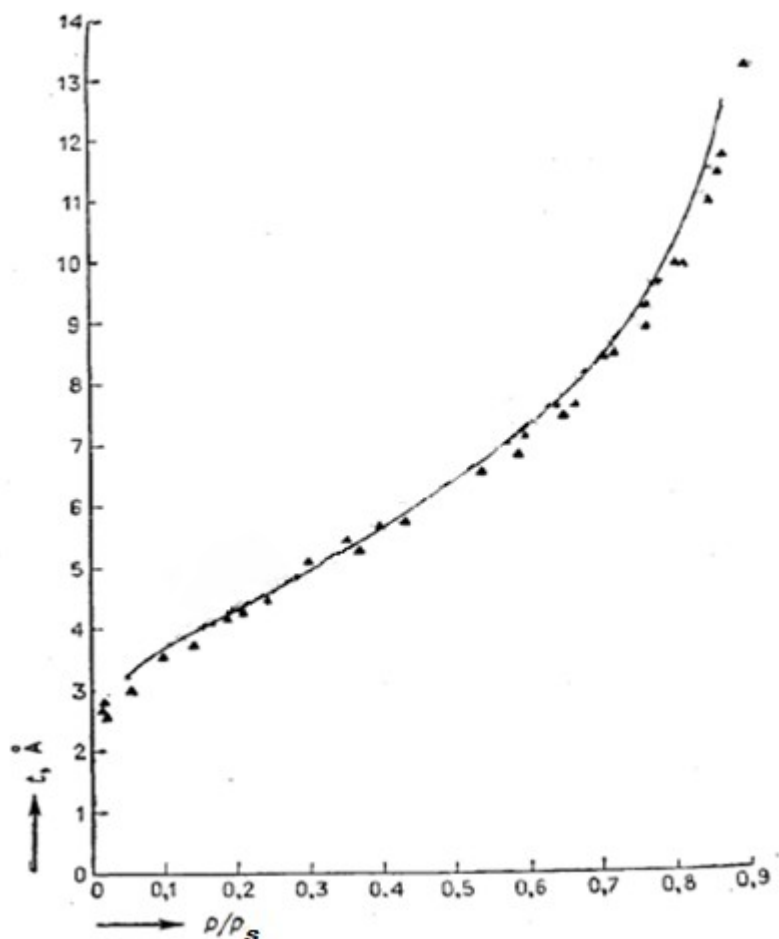


Рисунок 7 - Зависимость вычисленных значений t от относительного давления для Al_2O_3

Иоганном де Буром с соавторами были рассчитаны значения t для набора образцов гидроксiliрованного оксида алюминия, с помощью уравнения для t , соответствующие адсорбционным ветвям изотерм для ряда тщательно подобранных образцов гидроксида и оксида алюминия. Результаты представлены на рисунке 7. Видно, что в областях относительных давлений менее 0,2 и более 0,9 вычисленные значения t -кривой расходятся с экспериментальными точками.

1.5. Заключение к Литературному обзору

Физическая адсорбция N_2 при 77 К на алюмоксидных материалах может быть осложнена неоднородностью их поверхности и, по всей видимости, существенно отличается от адсорбции на материалах другой химической природы. В связи с этим актуальна корректировка и верификация существующих методов расчёта распределений пор по размерам, для чего необходимо получение надёжных экспериментальных адсорбционных данных для хорошо охарактеризованного непористого материала с учётом, прежде всего, степени гидратации его поверхности.

1 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы

Для проведения анализа возможностей различных методов расчёта распределений мезопор по размерам был исследован образец SARM-2005, поставляемый Quantachrome Instruments в качестве референсного. Образец представляет собой мезопористый γ - Al_2O_3 . Перед измерениями образец был подвергнут вакуумной термотренировке при 300 °С в течение 5 ч.

В качестве исходного материала для получения прецизионных адсорбционных данных использовали очищенный гиббсит производства Ачинского глиноземного завода (РУСАЛ), Россия. Его прокаливали на воздухе при 1350 °С в течение 6 ч для превращения в фазу α - Al_2O_3 . После охлаждения до комнатной температуры образец кипятили с обратным холодильником в 0,1 М HNO_3 при 100 °С в течение 5 ч для излечения изогнутых дефектов и для удаления возможных примесей. Затем образец отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили при 110 °С в течение 2 суток и повторно прокаливали при 1350 °С для спекания частиц, принадлежащие фазам Al_2O_3 , отличных от α - Al_2O_3 , образовавшихся в результате пептизации во время обработки кислотой. После охлаждения образец повторно кипятили с обратным холодильником в дистиллированной воде при 100 °С в течение 5 ч для обеспечения гидратации поверхности, затем отфильтровывали и сушили при 100 °С в течение 2 суток в вакууме, созданном диафрагменным вакуумных насосом (абсолютное давление 200-500 Па).

2.2 Методы характеристики

Для получения микрофотографий использован сканирующий электронный микроскоп JSM-6460 LV (JEOL, Япония). Энергия пучка около 20–25 кэВ. Прибор оснащен рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA Energy-350 (Oxford Instruments, Англия).

Термогравиметрический анализ (TGA) проводили на приборе NETZSCH STA 449 (Netzsch-Geratebau GmbH, Германия). Скорость повышения температуры между ступенями была установлена на 10 К/мин.

Для характеристики фазового состава использован дифрактометр Bruker D8, оснащенный катодом из меди (линия K_{α} , $\lambda = 0,154$ нм) и графитовым монохроматором с отбракованным пучком.

Инtruзия ртути измерялась с помощью автоматического ртутного порозиметра AutoPore-IV (Micromeritics Instruments Corp., США). Образец дегазировали перед анализом при 100 °С в вакууме 200–500 Па перед анализом. Каждую точку инtruзии уравнивали в течение 60 с. Использовали порошковый пенетрометр с держателем образца объемом 5 см³ и емкостью для измерения емкости 0,366 см³. На станции низкого давления в качестве газа, генерирующего давление, использовался гелий. Для расчетов по уравнению Васберна взяты контактный угол 130° и поверхностное натяжение ртути 485 мН/м.

Истинную (скелетную) плотность при 25 °С измеряли с помощью гелиевого пикнометра Ultrapyc-1200e (Quantachrome Instruments, США).

В качестве основного оборудования в работе использован автоматический волюмометрический адсорбционный анализатор Autosorb-iQ (Quantachrome Instruments, США), позволяющий измерять изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К в

диапазоне p/p_s от 10^{-7} до 0.9995. Прибор оснащён 2-мя независимыми измерительными портами с независимыми портами измерения p_s , блоком вакуумной термopодготовки образцов к измерениям. Приведенная погрешность датчиков давления: 0,11%.

Дополнительно использованы следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

- Весы аналитические BL 120S (Sartorius, Франция), диапазон измерений 0.005–120 г, дискретность 0.0001 г;
- Комплект измерительных ампул;
- Сушильный шкаф для сушки измерительных ампул и предварительной тренировки образцов катализаторов, допускающих контакт с воздухом;
- Персональный компьютер;
- Азот газообразный по азот газообразный особой чистоты 1 сорт ГОСТ 9293-74 99.999%;
- Гелий газообразный, марка 6.0, ТУ 51-940-80, чистота 99.9999%;
- Азот жидкий особой чистоты 1 сорт ГОСТ 9093-74.

Схема установки

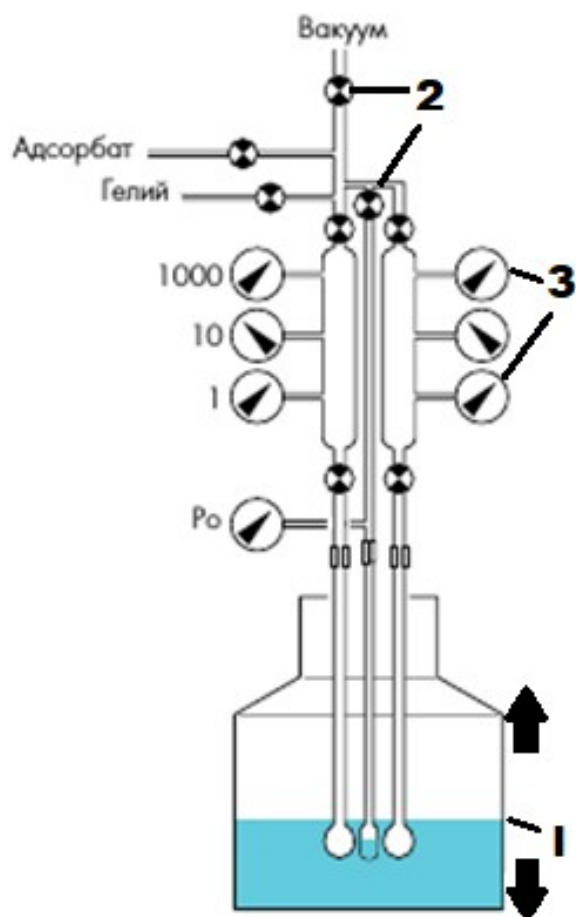


Рисунок 8 - Схема установки. 1 - подвижный дьюар с жидким азотом, 2 - вакуумные клапаны, 3 - манометры

Последовательность и содержание операций при подготовке к выполнению измерений изотерм адсорбции включают:

- Проверку подключения газов (азота и гелия) и наличие на входе в прибор (приборы) давления не менее значений рекомендованных производителем приборов;
- Обеспечение наличия сосудов Дьюара с жидким азотом, в количестве, достаточном для проведения измерений;
- Подготовку измерительных ячеек (ампул). Перед измерениями ампулы должны быть вымыты в дистиллированной воде и высушены;

- Отбор проб пористого материала в измерительные ампулы. Масса пробы должна попадать в диапазон, рекомендованный его производителем, либо из расчёта, рекомендованного производителем прибора, учитывающего оценку удельной поверхности пористого материала. Обычно масса пористого материала составляет 0.05 – 0.15 г. В случае низкоповерхностного α - Al_2O_3 использована проба массой 4.8 г.

- Установку измерительных ампул в блок подготовки и проведение операций в этом блоке.

Порядок выполнения измерений

После перемещения ампул с образцом в измерительный блок проводили следующие операции:

- в лабораторном журнале и в программе управления прибором создавали запись об измерении с указанием названия образца, его навески, даты измерения;

- выбирали условия измерений: таблицу давлений азота, при которых должна быть измерена адсорбция, параметры достижения равновесия, частоту измерений парциального давления азота, параметры измерения свободного объёма системы, объёма холодной и тёплой зоны. В программе указывали, что после измерения свободного объёма по гелию и перед измерением изотермы адсорбции необходимо проведение дегазации образца в нагретом до комнатной температуры состоянии в течение 30 мин;

- заливали жидкий азот до уровня, рекомендованного производителем прибора;

- запускали программу измерений и дождались её завершения.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Анализ результатов применения разных методов расчёта распределений пор по размеру на примере мезопористого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Как упоминалось во введении, IUPAC рекомендует применять усовершенствованные методы, основанные на молекулярно-статистической теории, например, такие как NLDFТ и моделирование большого канонического ансамбля методом Монте-Карло. На рисунке 9 показан результат попытки «подгонки» изотермы адсорбции N_2 при 77 К для SARM 2005 с помощью процедуры регуляризации с использованием модели NLDFТ в силикатных цилиндрических порах как для адсорбционной, так и для десорбционной ветвей, доступной в программе ASiQWin 5.20 (Quantachrome). Эта процедура удовлетворительно работает для мезопористых силикатов, позволяет получать приемлемые распределения и объемы пор для алюмосиликатов. Однако в случае мезопористого оксида алюминия возникает неоднозначность описания эксперимента. Рисунок 9 показывает заметное несовпадение расчётной (в рамках регуляризационной процедуры) и экспериментальной изотерм. Помимо плохой «подгонки», данный метод «обрезает» данные ниже 7 нм на соответствующем распределении пор по размерам (рисунок 10). Для метода DBdB и даже для метода VJH с универсальной t-образной кривой де Бура в качестве базовой t-образной кривой распределения пор по размерам гладкие и показывают наличие пор в диапазоне малых мезопор. Положение максимума на распределении VJH близко к таковому на распределении NLDFТ. Однако известно, что VJH даёт ошибки в тонких порах, и указанная близость положений максимумов не позволяет ни подтвердить, не опровергнуть точность расчёта распределений NLDFТ. Метод DBdB, который считается более

точным по сравнению с ВЈН, дает смещение на 25% к большим диаметрам. Это различие можно рассматривать, как нижний предел диапазона ошибок при оценке размера пор. Более того, по крайней мере для цилиндрической геометрии, погрешности могут возрастать в случае более узких пор из-за возрастающего эффекта кривизны поверхности. Следует отметить, что «отсечение» мелких мезопор и микропор, которое демонстрирует NLDFТ, существенно для характеристики катализаторов, поскольку для различных применений требуются катализаторы с порами в разных диапазонах диаметров.

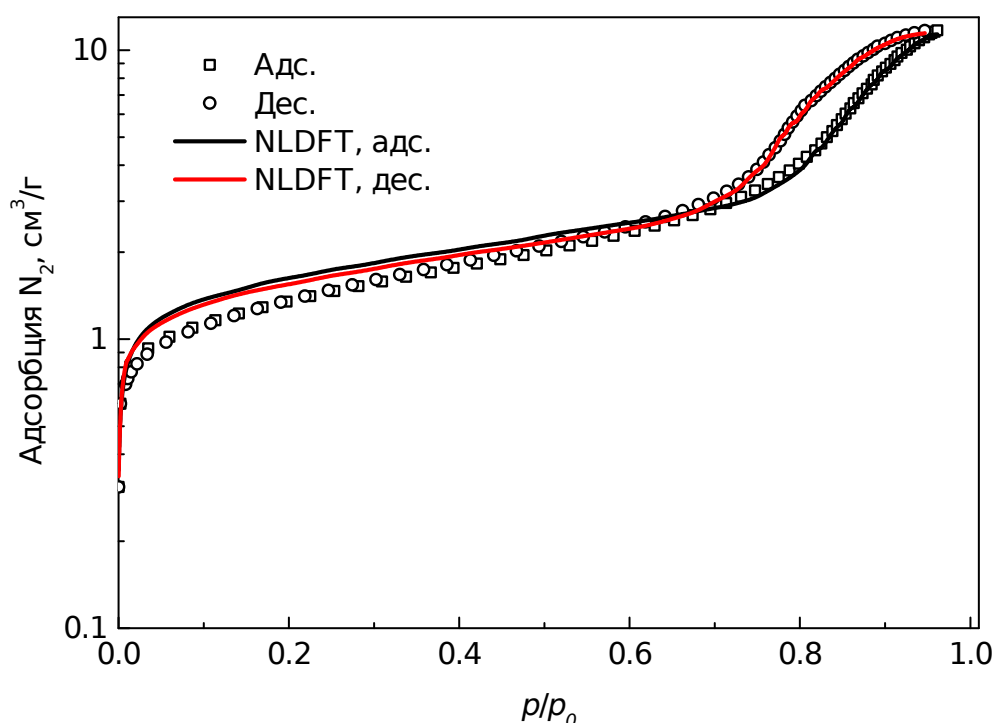


Рисунок 9 – Изотермы адсорбции N_2 при 77 К на мезопористом γ - Al_2O_3 (SARM-2005)

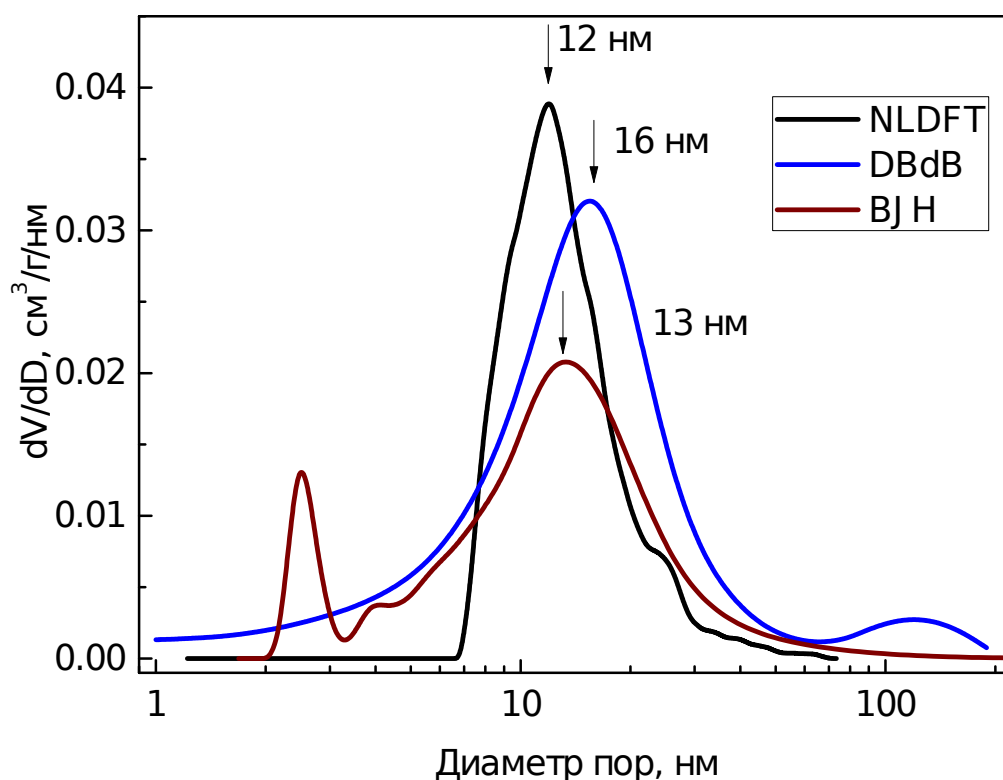


Рисунок 10 – Распределение пор по размеру для адсорбционной ветви изотермы адсорбции из рисунка 9

Показанный пример демонстрирует необходимость корректировки (параметризации) расчетов с использованием молекулярно-статистических подходов. Мы ожидаем, что соответствующий метод для оксида алюминия появятся в будущем. Для этого необходимо уточнить знания о взаимодействии молекул адсорбата с поверхностью оксида алюминия, учитывая его возможное переменное состояние (прежде всего, знание адсорбции на плоской поверхности, имеющей различную гидратацию или гидроксильное состояние). К настоящему времени мы можем сделать вывод, что существующие возможности для характеристики пор катализаторов на основе оксида алюминия могут использоваться, только принимая во внимание показанные расхождения.

3.2 Результаты исследования непористого образца α - Al_2O_3

Для прецизионных адсорбционных экспериментов был использован $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Как было сказано ранее, его поверхность легко гидроксيليруется, и, благодаря относительной простоте своего строения, является наиболее изученной различными физическими методами. Как в гидрокселированном, так и в дегидрокселированном виде она также удобна для установления параметров межмолекулярного взаимодействия оксидов алюминия с гостевыми флюидами.

Изображения поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ полученные на СЭМ

На рисунке 12 показаны произвольно выбранные электронно-микроскопические изображения изученного гидратированного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Оксид алюминия состоит из макрочастиц размером 1-20 мкм, плотно упакованных в случайно ориентированные макропористые агрегаты (не показаны). Сами макрочастицы имеют макропористую структуру, образованную упаковкой спечённых плоских частиц. Эти частицы имеют анизотропную форму с поперечным размером 100-200 нм и продольным размером 500-1000 нм. Кроме того, между частицами наблюдаются небольшие отверстия размером 100-200 нм, что указывает на наличие в образце широких макропор соответствующего размера. Их кривизна значительно ниже по сравнению с кривизной микроструктуры LiChrospher Si-1000 [18]

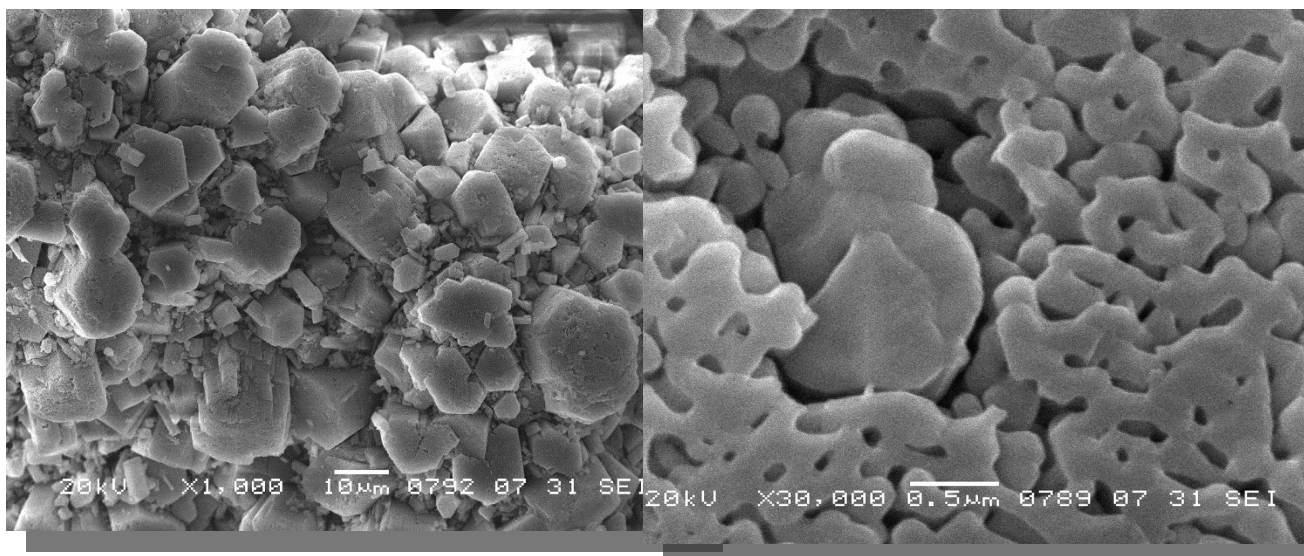
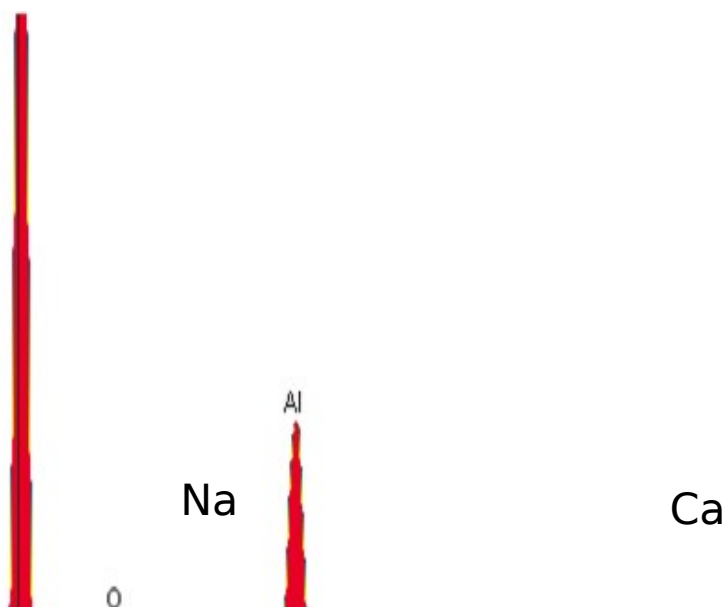


Рисунок 12 - Изображения поверхности оксида алюминия

Согласно спектру EDX (рисунок 13) в гидратированном α - Al_2O_3 отсутствуют примесные элементы. Источник наблюдаемых следов углерода - плёнка углерода, напылённая для снятия подзарядки образца. Атомный состав, усредненный по нескольким спектрам EDX, формально соответствует $\text{Al}_2\text{O}_{3.7}$. Избыток кислорода по сравнению со стехиометрическим составом Al_2O_3 соответствует обогащенной кислородом поверхности оксида алюминия и по-видимому, указывает на присутствие хемосорбированной воды.



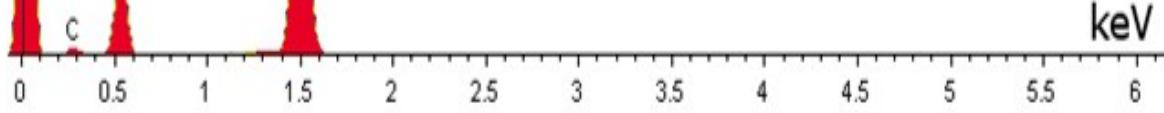


Рисунок 13 – Типовой спектр EDX поверхности α -Al₂O₃

По результатам элементного анализа видно, что образец не содержит примеси щелочных и щелочноземельных металлов таких как Ca и Na, следы которых могли остаться в результате синтеза оксида алюминия.

Результаты гелиевой пикнометрии

Гелиевая пикнометрия дала значение плотности 3,93 г/см³, что несколько ниже, чем эталонная плотность фазы α -Al₂O₃ 3,99 г/см³. Этот метод очень чувствителен к фазовым примесям и относительно точен, поэтому третья значащая цифра имеет достоверную точность. Можно оценить количество воды в предположении, что ее плотность составляет 1 г/см³ в образце как 0,5 мас.%, что очень близко к результатам эксперимента TGA, показанным на рисунке 14.

Результаты термогравиметрического анализа и рентгенофазовой дифракции

Термогравиметрический анализ (TGA) проводили на приборе NETZSCH STA 449 (Netzsch-Geratebau GmbH, Германия). Пробу 200 мг гидратированного образца помещали в тигель и нагревали в гелии (100 см³ / мин) от 20 до 1000 °С с промежуточной выдержкой при 100, 200, 300, 400, 500, 700 и 900 °С в течение 60 мин каждой. Скорость повышения температуры между ступенями была установлена на 10 К/мин. Из графика видно, что большая часть воды покидает поверхность ниже 500 °С.

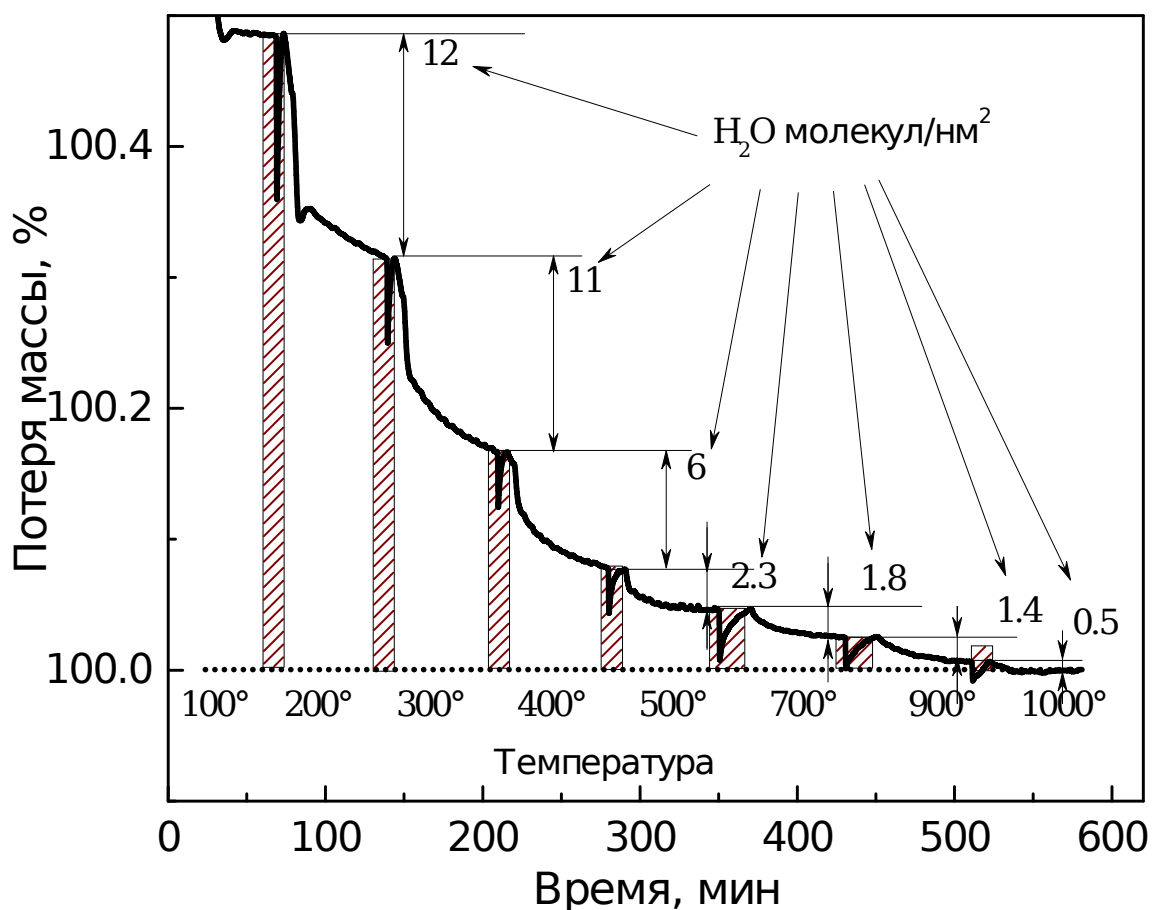


Рисунок 14 – Изменение массы образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры

Химический состав образца, известный из EDX спектров, предполагает, что потеря массы соответствует исключительно десорбции воды. Большая часть воды покидает поверхность ниже $500\text{ }^\circ\text{C}$. Скорость десорбции воды ниже $400\text{ }^\circ\text{C}$ оказывается относительно низкой даже в потоке гелия. Можно предположить, что в вакууме этот процесс протекает медленнее из-за более низкой скорости удаления паров. Это означает, что термическая обработка оксида алюминия перед измерениями адсорбции должна быть достаточно продолжительной для достижения состояния поверхностного равновесия, даже если в какой-то момент достигается предельный динамический вакуум, который необходим для обеспечения эксперимента по адсорбции. Учитывая это, мы дегазировали наш образец в следующих

экспериментах в течение 24 ч при каждой температуре обработки.

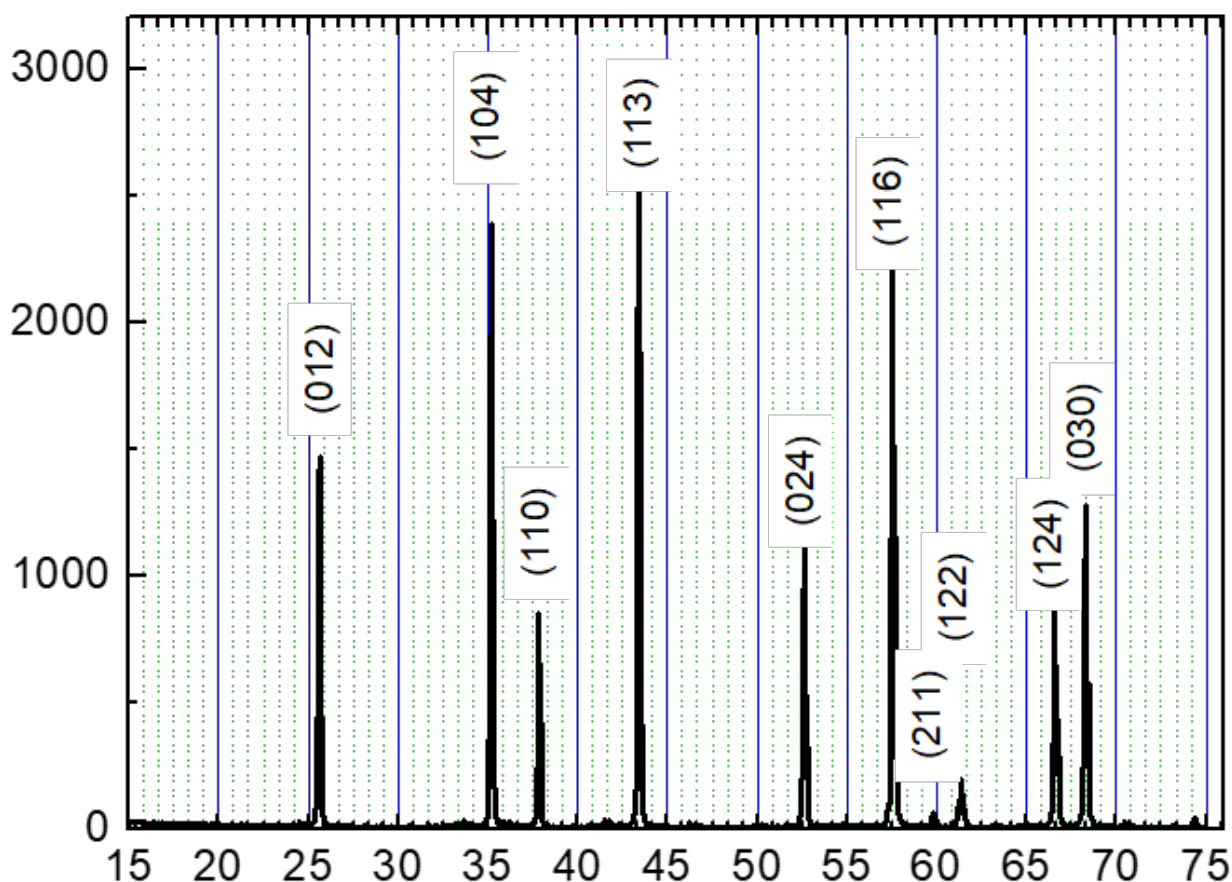


Рисунок 15 - Рентгенограмма α -Al₂O₃

Рентгенограмма подготовленного образца представлена на рисунке 15. В соответствии с записью 42-1468 из базы данных JCPDS, все рефлексы, в том числе незначительные рефлексы при углах 2θ 42 °, 46 °, 70 и 74 ° соответствуют фазе α -Al₂O₃. Наблюдается дублетное расщепление для всех «высокоинтенсивных» рефлексов, кроме (012), что характерно для хорошо закристаллизованного корунда. Оценка размера микрокристаллов по уравнению Шерера, учитывающая инструментальное уширение, дает значение около 100 нм, что согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии.

Результаты ртутной порометрии

Наличие макропор подтверждается анализом вдавливания ртути. Соответствующая кривая интрузии ртути в кумулятивной и инкрементной формах показана на рисунке 16. Кривая интрузии показывает две отдельные области. Правая область от 1 до 80 мкм соответствует погружению отдельных макрочастиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ртуть. Эта область близка к диапазону размеров макрочастиц, наблюдаемых с помощью СЭМ; а левая область от 0,05 до 0,5 мкм соответствует проникновению ртути в макропоры. Медиана распределения объема и размера пор в последнем диапазоне составляет около 120 нм, что также согласуется с СЭМ.

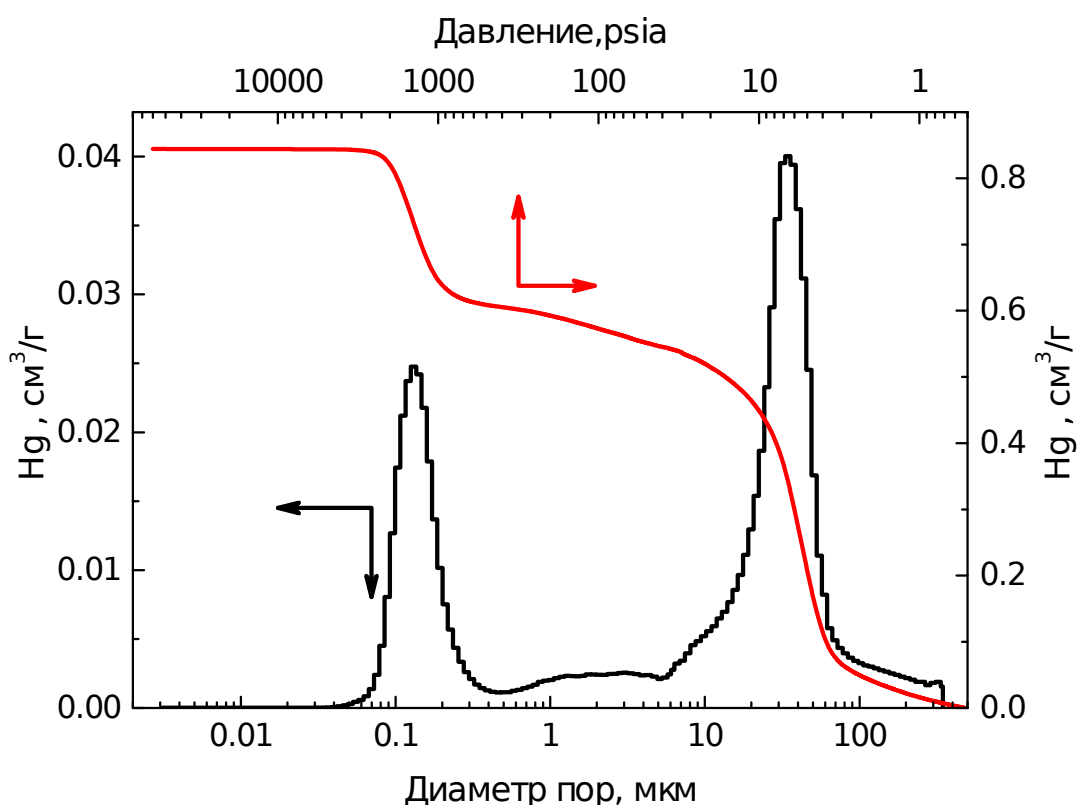


Рисунок 16 - Результаты ртутной порометрии

Результаты адсорбционных измерений

Объемы теплых и холодных зон измерялись по изотермическому расширению гелия по стандартной автоматической процедуре с последующей дегазацией ячейки при

температуре окружающей среды в течение 15 ч в условиях абсолютного вакуума, который может генерировать прибор (около 10^{-5} Па), и точной изотермы. измеряли без контакта образца с любым другим газом, кроме адсорбата, используя объемы теплых и холодных зон, измеренные во время запуска. После этого образец дегазировали при следующей температуре в течение 24 часов на месте, не удаляя ячейку для образца из измерительного порта, и следующую изотерму измеряли описанным способом.

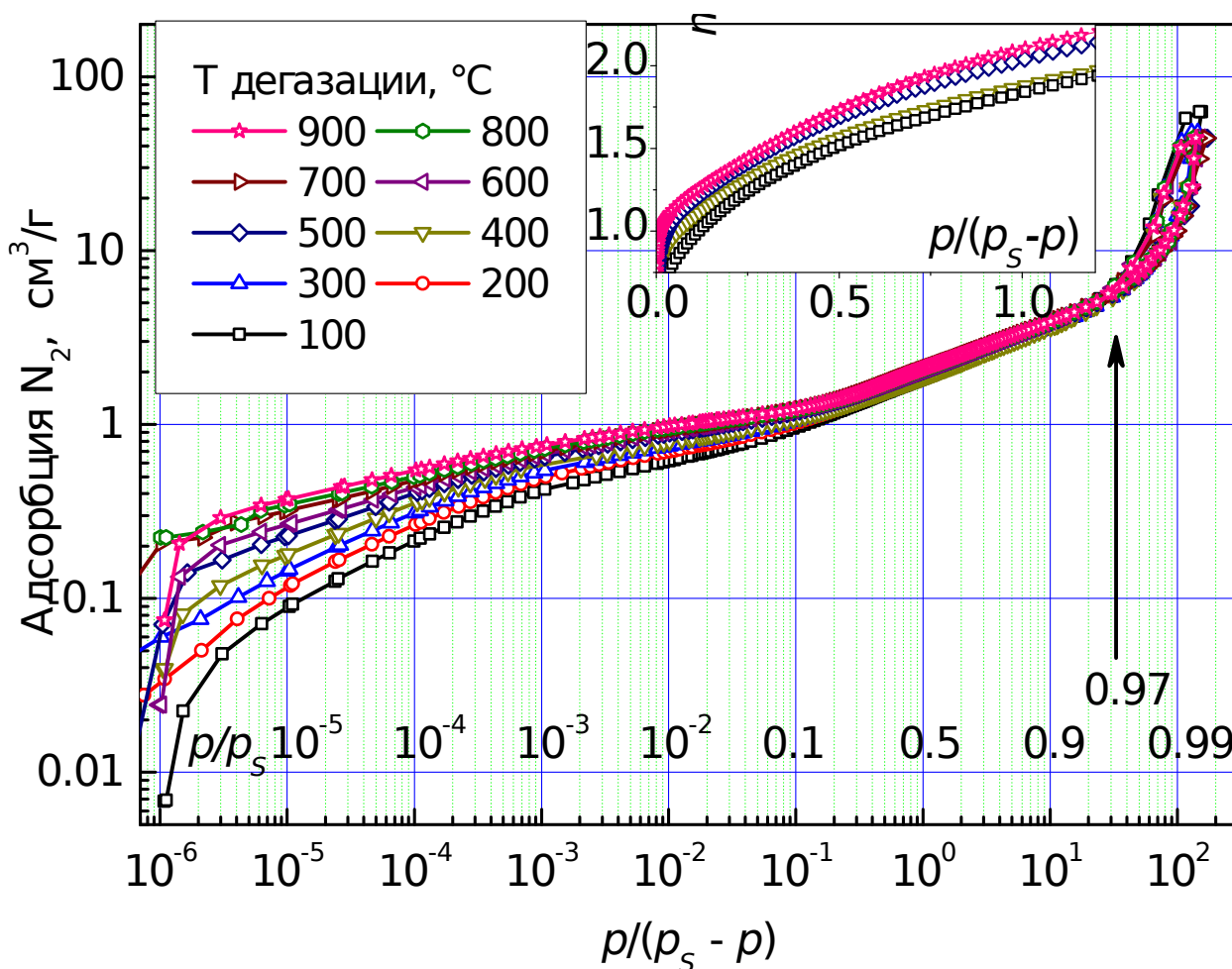


Рисунок 17 - Изотермы адсорбции N_2 при 77,4 К на $\alpha-Al_2O_3$, полученные при разных температурах дегазации

Расчёт удельной поверхности методом БЭТ

Метод БЭТ основан на интерполяции экспериментальной изотермы адсорбции с аналитическим уравнением, известным как уравнение БЭТ:

$$n = n_m \frac{Cx}{(1-x)(1+(C-1)x)} \quad (7)$$

Результатом являются значения емкости монослоя n_m , и энергетического коэффициента C . Удельная поверхность рассчитывается по формуле:

$$a_s(BET) = n_m \cdot w, \quad (8)$$

где w площадь, занимаемая одной молекулой в монослое.

Есть два удобных способа сделать интерполяцию. Первый - это традиционная процедура линеаризации в оригинальной [19] и альтернативной [20] формах. Вторым является методика расстановки максимумов на $n \cdot (1-x)^k$ участках ($k > 1$) [21]. Емкость монослоя n_m , и C рассчитываются как:

$$C = 1 + \frac{1 - kx_{\max}}{(k-1)x_{\max}^2} \quad (9)$$

$$n_m = n(x_{\max}) \cdot \frac{1 - x_{\max}}{1 - (k-1) \cdot x_{\max}} \quad (10)$$

где x_{\max} позиция максимума на соответствующем $n \cdot (1-x)^k$ участке, и $n(x_{\max})$ экспериментальное значение адсорбции в этой точке.

Поскольку второй метод не требует угадывания диапазона линейности BET, мы применяем его, чтобы избежать дополнительных неопределенностей.

Таблица 1 -площадь поверхности BET ($\text{м}^2 / \text{г}$) для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ дегазированного при различных температурах

| T, °C | IUPAC BET | | MA-BET ($k=2$) | |
|-------|------------------------|---------------|------------------------|---------|
| | $\alpha_s(\text{BET})$ | p/p_s range | $\alpha_s(\text{BET})$ | p/p_s |
| 100 | 4.7 | 0.14-0.30 | 4.8 | 0.138 |
| 200 | 4.8 | 0.12-0.28 | 4.8 | 0.121 |
| 300 | 4.8 | 0.10-0.28 | 4.7 | 0.104 |
| 400 | 4.8 | 0.08-0.26 | 4.6 | 0.084 |
| 500 | 5.1 | 0.07-0.26 | 5.0 | 0.072 |
| 600 | 5.2 | 0.07-0.26 | 5.0 | 0.069 |
| 700 | 5.1 | 0.06-0.26 | 5.0 | 0.060 |
| 800 | 5.1 | 0.05-0.29 | 5.0 | 0.054 |
| 900 | 5.1 | 0.05-0.29 | 5.0 | 0.051 |

Таблица 1 содержит значения удельной площади поверхности, $\alpha_s(\text{BET})$, рассчитанные из изотерм адсорбции с помощью метода линеаризации в соответствии с рекомендациями IUPAC [20] и с помощью метода без линеаризации прямой оценки $\alpha_s(\text{BET})$ [22]. Оба метода дают близкие значения. Представленные данные показывают, что поверхность $\alpha_s(\text{BET})$ немного увеличивается с температурой дегазации. Нет сомнений в том, что реальная площадь поверхности материала оставалась неизменной во время дегазации *in situ* в приборе, поскольку при приготовлении материал прокаливали при 1350°C . Вероятно, небольшие изменения $\alpha_s(\text{BET})$ являются результатом изменения энергии адсорбции и ее влияния на параметры BET. По крайней мере, положение точки В на изотерме значительно перемещается к более низким давлениям с увеличением температуры дегазации, на что указывает значительное увеличение соответствующего коэффициента C_{BET} . Альтернативное и, возможно, более надежное объяснение увеличения значений $\alpha_s(\text{BET})$ состоит в изменении

механизма адсорбции, которое приводит к изменению функционального поведения изотерм адсорбции и не может быть учтено в простой модели BET. Предполагая неоднозначность значения $\alpha_s(\text{BET})$, мы приняли значение 4,8 м²/г для дальнейшего рассмотрения. Из этого значения можно получить общее количество воды полностью гидратированного образца около 35 молекул /нм². Эта концентрация может показаться очень высокой, но она соответствует известным литературным данным. Ранее Костер и др. оценили количество хемосорбированной воды на поверхности оксида алюминия как 15 ОН/ нм² [23], а де Бур и др. экспериментально показали, что около 17 групп ОН на 1 нм² остаются хемосорбированными после нагревания при 120 ° С (де Бур и др., 1963). Это близко к максимальному значению для однослойного покрытия гидроксидов (при условии плотнейшей упаковки ионов кислорода) 19 ОН / нм² [24]. Но это не вся вода, которая может существовать на поверхности оксида алюминия, поскольку второй и даже третий адсорбированный слой могут удерживаться на Al₂O₃ посредством водородных связей, усиленных поверхностным потенциалом оксида алюминия. Де Бур отмечал, что для каждой «хемосорбированной» молекулы воды другая молекула воды может быть связана сильной физической адсорбцией, что согласуется с нашими данными по гелиевой пикнометрии и ТГА.

Расчёт зависимости адсорбционного потенциала в модели слоя конечной толщины

Коррекция расчёта зависимости $u(h)$

Согласно [25] внешнее притягивающее потенциальное поле плоской поверхности, создаваемое ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями атомов адсорбента с адсорбционными

молекулами, которые достаточно удалены от поверхности, может быть выражено как

$$u(h) \approx -C \cdot \left(\frac{\sigma_{sf}}{h} \right)^3 \quad (11)$$

Уравнение (11) можно рассматривать только как приближение к реальным случаям, потому что оно не учитывает реальную структуру поверхности и неоднородность, а также ряд взаимодействий других типов, большинство из которых имеют более короткое действие по сравнению с Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями.

Уравнение (11) является основой для известного уравнения Френкеля-Хэлси-Хилла для многослойной адсорбции на плоской поверхности. Чтобы применить его к рассматриваемой системе, можно использовать следующую процедуру для оценки $-u(h)$ из экспериментальных изотерм.

Прежде всего, $-u(h)$ положительная и уменьшается с h . Согласно уравнению (1), чем ближе адсорбат к поверхности адсорбента, тем выше собственный химический потенциал и, следовательно, плотность, которой он обладает. Для учета этих изменений необходимо использовать концепцию неидеального газа. Химический потенциал и плотность жидкости могут быть рассчитаны из уравнения состояния азота (Span et al. 2000). В частности, для жидкого N_2 при 77,35 К, в узком диапазоне давления и плотности эти параметры могут быть аппроксимированы как:

$$u(t) = \mu = 620.94 \cdot \ln \left(\frac{p}{p_s} \right) \left[1 - 8.02 \cdot 10^{-3} \cdot \ln \left(\frac{p}{p_s} \right) \right] \quad (12)$$

$$\rho = 28.785 + 2.52 \cdot 10^{-3} \cdot \mu - 4.83 \cdot 10^{-7} \cdot \mu^2 \quad (13)$$

В рассматриваемой модели предполагается, что плотность в адсорбированном слое равна $\rho(h) = \rho(\mu_i(h))$ и может быть оценена из уравнений (1) и (13). Из-за непостоянства плотности жидкости на расстоянии от поверхности адсорбента мы не можем выразить толщину адсорбированного слоя, как это делают обычно (уравнение (4)), и таким образом однозначно определить $u(t(p/p_s))$ из изотермы адсорбции. Действительно, проблема оценки $u(h)$ является трансцендентной и должна решаться численно с помощью следующего итерационного алгоритма. В качестве первой итерации рассчитывается экспериментальная изотерма в соответствии с (11) для каждой точки давления. Затем полученные значения $u(t) = u(h)$ используются для расчета $\mu_i(h)$ и $\rho(h)$ для каждой точки на изотерме.

$$a_s \cdot \int_0^t \rho(h) dh \quad (14)$$

Интеграл представляет адсорбированное количество азота для этой точки изотермы, и интегрирование продолжается от $h=0$ до определенного значения t , когда интеграл становится равным экспериментальному значению $n(p/p_s)$. Затем значения t могут быть заменены в таблице $u(t)$ новыми значениями с последующей новой итерацией. Согласно нашей практике, трех итерационных циклов достаточно, чтобы достичь сходимости итерационной процедуры.

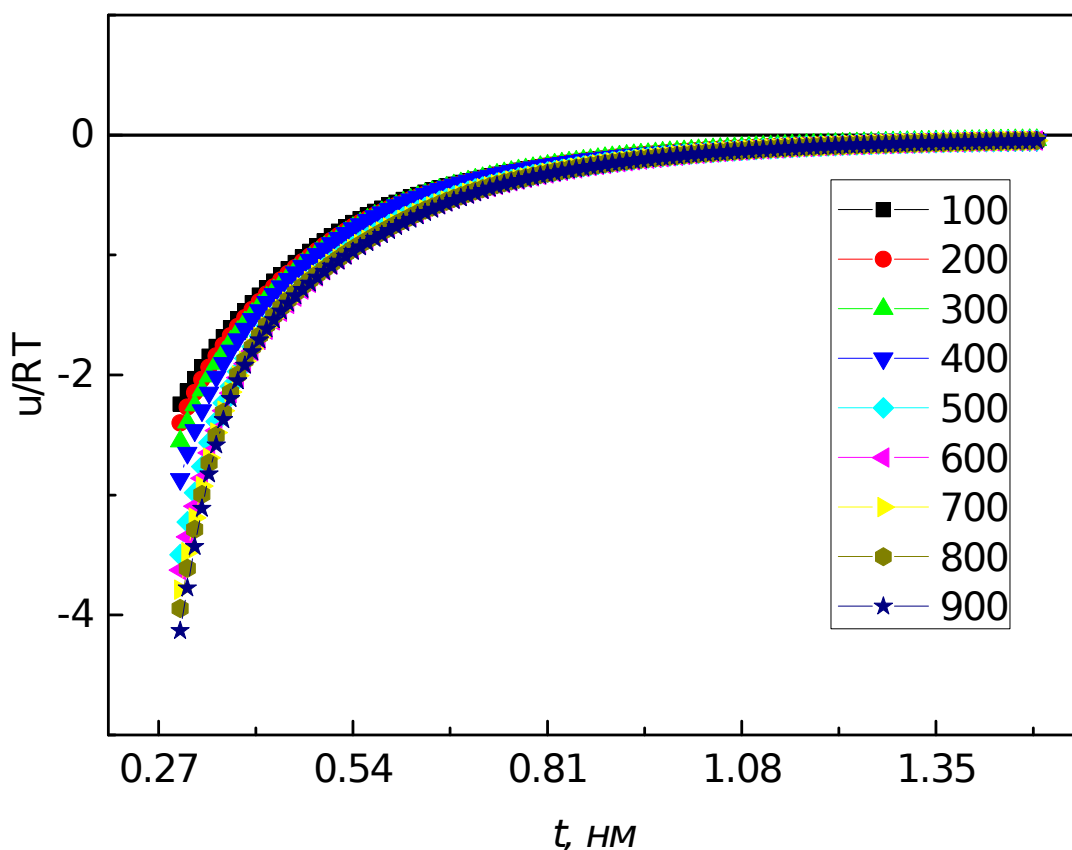


Рисунок 18 - Зависимость потенциальной энергии взаимодействия от толщины адсорбционного слоя для Al_2O_3 с разной степенью дегазации

На рисунке 18 представлены зависимости $u(t)$ от $t(p/p_s)$, рассчитанные из изотерм адсорбции N_2 (77К) на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Форма кривых типична для адсорбционного потенциала. Можно заметить его усиление при уменьшении степени дегидратации поверхности оксида алюминия (увеличении температуры дегазации). Характерные масштабы изменения адсорбционного потенциала вблизи поверхности составляют 5-30%, на удалении 1 нм от поверхности - 0-15%. Также наблюдается изменение градиента потенциала (наклона зависимостей на рисунке 18) во всём диапазоне расстояний - 5-40% в зависимости от температуры дегидратации.

Для более наглядного сравнения на рисунке 19 приведены разницы адсорбционного потенциала при максимальной степени гидратации поверхности (т.е. образца, дегазированного при 100 °С) с адсорбционными потенциалами с другими степенями гидратации поверхности. В использованном масштабе наблюдается резкий переход при увеличении температуры дегазации с 400 до 500 °С, который мы связываем с деэкранированием льюисовских кислотных центров. Также заметен перегиб в диапазоне расстояний 0.45-0.7 нм, демонстрирующий послойный характер заполнения поверхности адсорбированным азотом. Интенсивность перегиба увеличивается со степенью дегидратации поверхности. Наблюдаемое явление характерно для адсорбции на однородных поверхностях, и относится к IV типу изотерм адсорбции по классификации ИЮПАК.

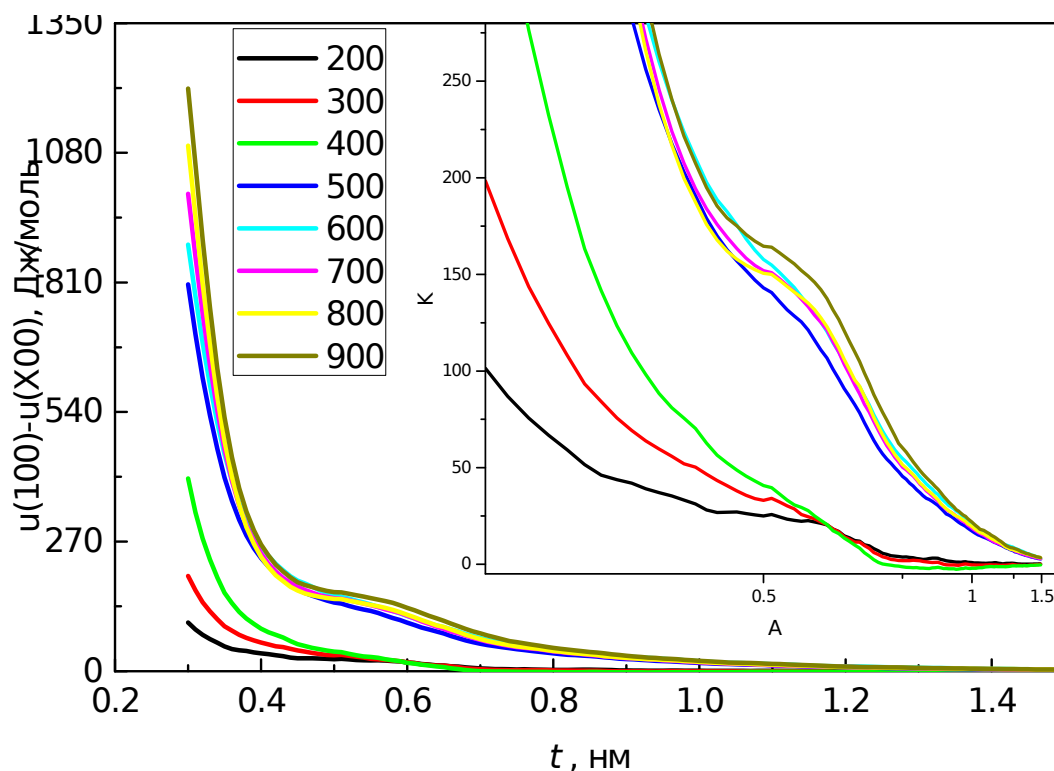


Рисунок 19 - Разница потенциалов взаимодействия

Корректировка метода Дерягина-Брукхоффа-де Бура

Метод DBdV является термодинамически самосогласованным методом для расчета распределений пор по размерам. Он основан на относительно грубых предположениях, среди которых:

а) фиксированная геометрия пор (щелевидная, цилиндрическая или сферическая);

б) представление адсорбата в виде слоя конечной толщины;

в) фиксированная постоянная плотность адсорбата, равная плотности объемной жидкости при той же температуре и давлении окружающей среды;

г) равенство адсорбционного потенциала для рассматриваемой системы и для эталонной системы и т. д.

Существуют модификации метода DBdV, позволяющие преодолеть перечисленные допущения, но они пока не используются при характеристике катализаторов. Несмотря на использование названных допущений, метод DBdV показал хорошее согласие эксперимента и расчёта, когда появились материалы MCM-41 и SBA с гексагональной структурой пор, размер которых был определён независимо.

Согласно методу DBdV, равновесию в цилиндрических порах соответствуют следующие условия:

$$RT \ln(p/p_0) = u(t) - \frac{\gamma V_m}{r-t} \quad (15)$$

$$\frac{du}{dt} - \frac{\gamma V_m}{(r-t)^2} > 0 \quad (16)$$

Когда неравенство (16) перестаёт выполняться, адсорбционная плёнка достигает спинодали и полностью теряет механическую стабильность. В результате происходит конденсация адсорбтива во всём объёме поры. Условие

$\frac{du}{dt} = \frac{\gamma \nu_m}{(r - t_{\max, \text{cond}})^2}$ позволяет найти толщину плёнки в этот момент, а подстановка $t_{\max, \text{cond}}$ в уравнение (15) даёт давление p_{cond}/p_0 , при котором происходит конденсация в порах радиуса r .

Условие объёмного испарения адсорбата из поры определяется соотношением:

$$RT \ln(p_{\text{ev}}/p_0) = \frac{2\gamma \nu_m}{r - t_{\max, \text{ev}}} + \frac{2\gamma \nu_m}{(r - t_{\max, \text{ev}})^2} \int_{t_{\max, \text{ev}}}^r (r - t') u(t') dt' \quad (17)$$

Для набора r рассчитываются локальные изотермы. Для адсорбционной ветви используется соотношение:

$$\theta_{\text{ads}}(r, p/p_0) = \begin{cases} \frac{t}{r} \left(2 - \frac{t}{r} \right), & p < p_{\text{cond}} \\ 1, & p \geq p_{\text{cond}} \end{cases}$$

Для десорбционной ветви:

$$\theta_{\text{des}}(r, p/p_0) = \begin{cases} \frac{t}{r} \left(2 - \frac{t}{r} \right), & p < p_{\text{ev}} \\ 1, & p \geq p_{\text{ev}} \end{cases}$$

Примеры зависимостей $\theta_{\text{ads}}(r, p/p_0)$ и $\theta_{\text{des}}(r, p/p_0)$ для $u(t)$, рассчитанного из изотермы адсорбции азота (77К) на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (обозначены символами) в сравнении аналогичными зависимостями для SiO_2 , показаны на рисунке 20.

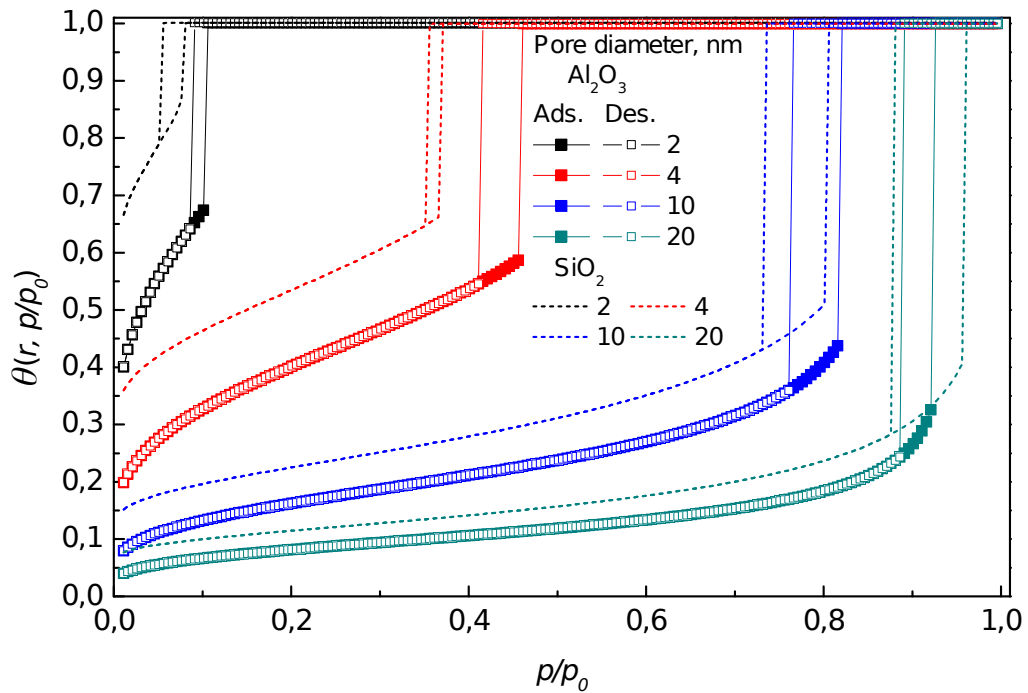


Рисунок 20 – Типовые локальные изотермы $\theta_{ads}(r, p/p_0)$ и $\theta_{des}(r, p/p_0)$, рассчитанные из изотерм адсорбции азота (77К) на α - Al_2O_3

Между Al_2O_3 и SiO_2 наблюдается существенное различие в давлениях объёмных конденсации и испарения азота, и увеличение толщины адсорбционной плёнки в порах одинакового диаметра. По нашему мнению именно увеличение расчётной толщины плёнки и приводит к некачественному описанию эксперимента на мезопористых Al_2O_3 при использовании метода, основанного на NLDFТ и параметризованного по адсорбции на непористом SiO_2 .

Далее, методами регуляризации, например методом ожидания максимизации подобия расчёта и эксперимента [23], относительно распределений пор по размерам $f_{ads}(r)$ и $f_{des}(r)$ решаются общие адсорбционные интегральные уравнения:

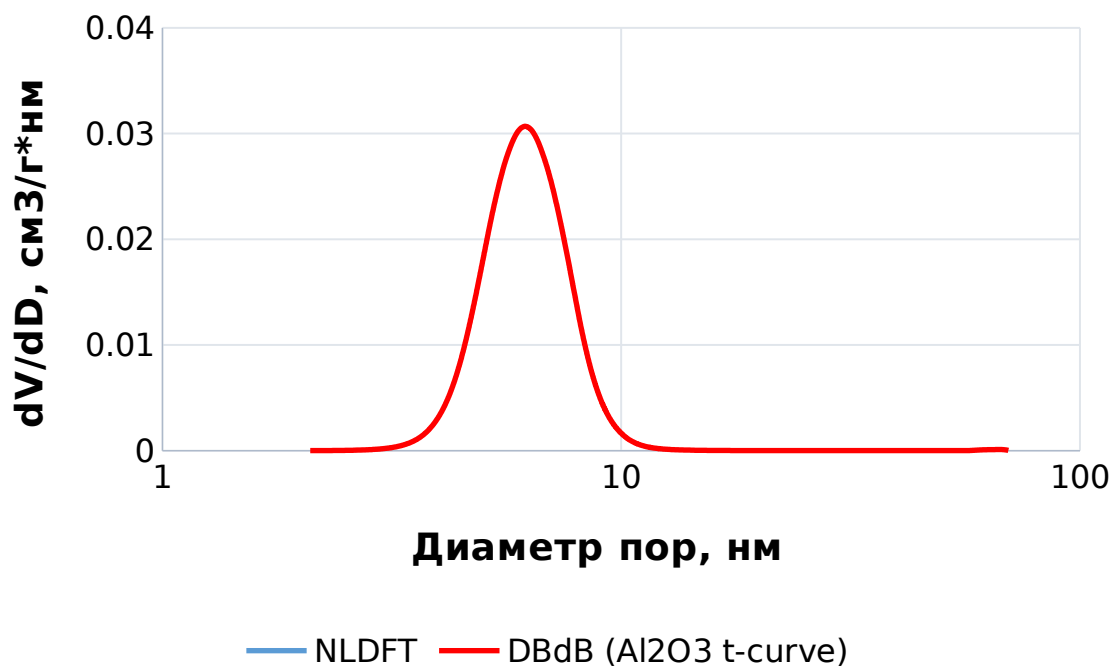
$$n_{ads}(p/p_0) = \int_{r_{min}}^{r_{max}} f_{ads}(r) \theta_{ads}(r, p/p_0) dr$$

и

$$n_{des}(p/p_0) = \int_{r_{min}}^{r_{max}} f_{des}(r) \theta_{des}(r, p/p_0) dr$$

На рисунке 20 приведён пример использования описанного метода расчёта распределений мезопор по размерам с использованием скорректированного нами метода DBdV. Можно утверждать, что скорректированный метод DBdV фиксирует наличие мезопор размером менее 8 нм. В противоположность ему, метод NLDFT, параметризованный по адсорбции на SiO₂, их обрезает. Также видно смещение положения максимума распределения пор. При обратном расчете изотермы адсорбции из распределений пор по размерам, была получена изотерма адсорбции-десорбции (рис.21), на рисунке видно, что скорректированный метод DBdV хорошо описывает экспериментальную изотерму адсорбции N₂ при 77К.

Адсорбция



Десорбция



Рисунок 20 – Распределения пор по размерам, полученные методами NLDFT и скорректированным методом DBdB, для адсорбционной и десорбционной ветви

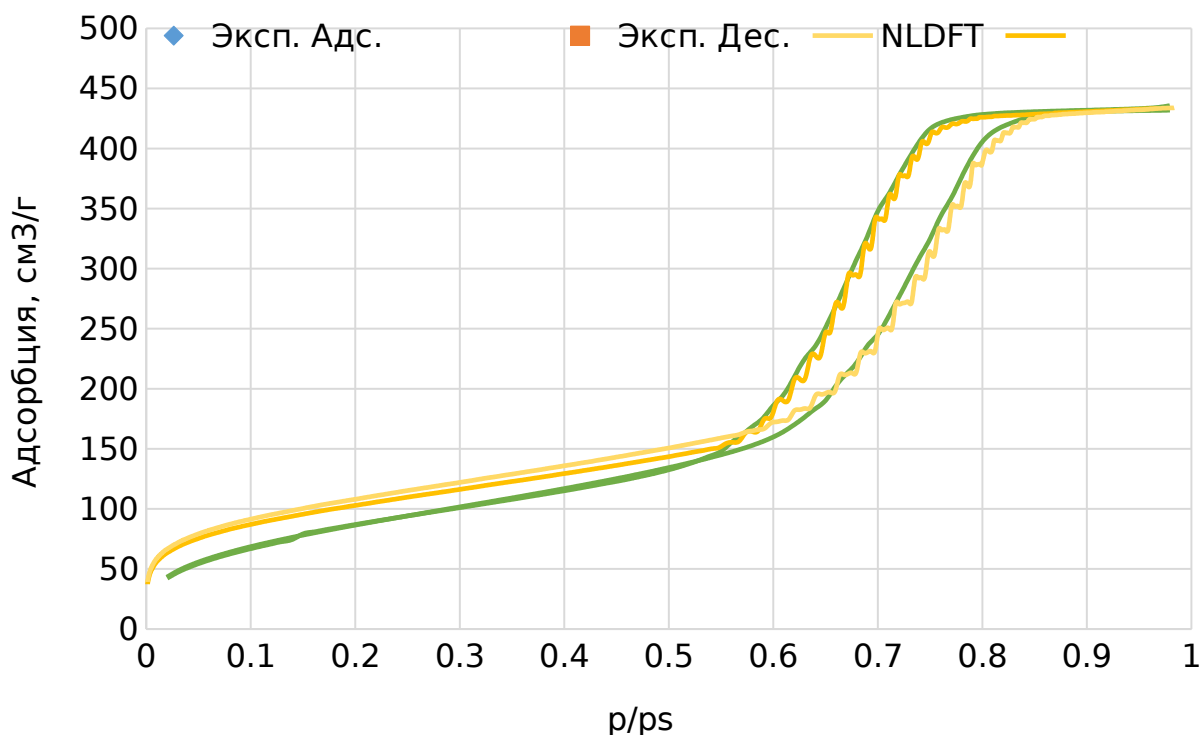


Рисунок 21 – Экспериментальная изотерма адсорбции и расчетные изотермы адсорбции, полученные с помощью методов NLDFT и скорректированным методом DBdB. Желтым цветом показаны ветви изотермы, построенные по распределениям и локальным изотермам метода NLDFT, синим – метода DBdB

ВЫВОДЫ

1. Получены прецизионные изотермы адсорбции N_2 при 77K и $10^{-5} < p/p_0 < 0.998$ на частично гидратированном фазово-чистом образце $\alpha-Al_2O_3$, степень гидратации поверхности которого варьировали вакуумированием при 100 – 900 °С.
2. Установлено, что при увеличении степени дегидратации поверхности происходит изменение типа изотерм с I на IV по классификации ИЮПАК, что предполагает изменение механизма адсорбции с постепенного роста толщины адсорбционного слоя на послойное заполнение поверхности молекулами адсорбата. Одновременно наблюдается постепенное увеличение адсорбционного потенциала $\alpha-Al_2O_3$ и его градиента. Характерные масштабы изменения адсорбционного потенциала вблизи поверхности составляют 5-30%, на удалении 1 нм от поверхности – 0-15%, изменения градиента потенциала во всём диапазоне расстояний – 5-40% в зависимости от температуры дегидратации.
3. В работе зафиксирована неоднозначность расчёта распределений мезопор по размерам в $\gamma-Al_2O_3$ с использованием современного метода на основе молекулярно-статистической нелокальной теории плотности адсорбированных флюидов, параметризованного по адсорбционному взаимодействию N_2 (при 77K) с непористым SiO_2 . Неоднозначность выражается в неполном соответствии расчёта экспериментальным данным, и занулении распределений в области тонких мезопор (7 нм и менее). Наблюдаемое несоответствие указывает на то, что при исследовании пористой структуры алюмоксидных адсорбентов

и катализаторов необходим учёт особенностей адсорбционного взаимодействия N_2 при 77К с поверхностью Al_2O_3 , в различном её состоянии, прежде всего с различной степенью её гидратирования.

4. Произведена корректировка классического метода Дерягина-Брукхоффа-де Бура для расчёта распределений мезопор по размерам с учётом найденной зависимости адсорбционного потенциала $\alpha-Al_2O_3$ от расстояния до поверхности. Показано удовлетворительное соответствие расчёта экспериментальным данным, и отсутствие зануления распределений в области тонких мезопор.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms // Journal of American Chemistry Society. - 1951. - V. 73. - № 1. - P. 373-380.
2. Broekhoff J. Studies on pore systems in catalysts IX. Calculation of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores A. Fundamental equations // Journal of Catalysis. - 1967. - V. 9. - № 1. - P. 8-14.
3. Busca G. The surface of transitional aluminas: A critical review // Catalysis Today. - 2014. - V. 226. - P. 2-13.
4. Liu Q. et al. Preparation of ordered mesoporous crystalline alumina replicated by mesoporous carbon // Microporous and Mesoporous Materials. - 2008. - V. 116. - № 1. - P. 461-468.
5. Elam J.W. et al. Adsorption of H₂O on a Single-Crystal α -Al₂O₃ (0001) Surface // J. Phys. Chem. B. - 1998. - V. 102. - № 36. - P. 7008-7015.
6. Nelson C.E. et al. Desorption of H₂O from a hydroxylated single-crystal α -Al₂O₃(0001) surface // Surface Science. - 1998. - V. 416. - № 3. - P. 341-353.
7. Пахомов Н. А. Научные основы приготовления катализаторов // Новосибирск: НГУ. - 2010.
8. Hass K.C. et al. The Chemistry of Water on Alumina Surfaces: Reaction Dynamics from First Principles // Science. - 1998. - V. 282. - № 5387. - P. 265-268.
9. Eng P.J. et al. Structure of the Hydrated α -Al₂O₃ (0001) Surface // Science. - 2000. - V. 288. - № 5468. - P. 1029-1033.
10. Ben-Da Yan et al. Water Adsorption and Surface Conductivity Measurements on α -Alumina Substrates // IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manufact. Technol. - 1987. - V. 10. - № 2. - P. 247-251.

11. Malyshev M.E., Paukshtis E.A., Malysheva L.V. Interaction of N₂ with the acid sites of oxides // *Kinet Catal.* - 2005. - V. 46. - № 1. - P. 107-113.
12. Jaroniec M., Fulvio P.F. Standard nitrogen adsorption data for α -alumina and their use for characterization of mesoporous alumina-based materials // *Adsorption.* - 2013. - V. 19. - № 2-4. - P. 475-481.
13. Čejka J. et al. High-Resolution Adsorption of Nitrogen on Mesoporous Alumina // *Langmuir.* - 2004. - V. 20. - № 18. - P. 7532-7539.
14. de Boer J.H., Linsen B.G., Osinga Th.J. Studies on pore systems in catalysts: VI. The universal t curve // *Journal of Catalysis.* - 1965. - V. 4. - № 6. - P. 643-648.
15. Matvejová L., Solcová O., Schneider P. Standard (master) isotherms of alumina, magnesia, titania and controlled-pore glass // *Microporous Mesoporous Mater.* - 2008. - V. 107. - № 3. - P. 227-232.
16. Myronyuk I.F. et al. Structural and Morphological Features of Disperse Alumina Synthesized Using Aluminum Nitrate Nonahydrate // *Nanoscale Research Letters.* - 2016. - V. 11. - № 1. - P. 153.
17. Линсен Б.Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / *trans. Ж. Высоцкий. Издательство "Мир".* - 1973. - P. 653.
18. Tanaka N. et al. Microscopic characterization of high-performance liquid chromatographic packing materials // *Journal of Chromatography A.* -1991. - V. 544. - P. 319-344.
19. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // *Journal of the American Chemical Society.* - 1938. - V. 60. - № 2. - P. 309-319.
20. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC

- Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. - 2015. - V. 87. - № 9-10. - P. 1051-1069.
21. Mel'gunov M.S., Ayupov A.B. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity // Microporous and Mesoporous Materials. - 2017. - V. 243. - P. 147-153.
 22. Mel'gunov M.S., Ayupov A.B. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity // Microporous and Mesoporous Materials. - 2017. - V. 243. - P. 147-153.
 23. Coster D.J. et al. Effect of Bulk Properties on the Rehydration Behavior of Aluminas // Langmuir. - 1995. -V. 11. - № 7. - P. 2615-2620.
 24. McHale J.M., Navrotsky A., Perrotta A.J. Effects of Increased Surface Area and Chemisorbed H₂O on the Relative Stability of Nanocrystalline γ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ // J. Phys. Chem. B. - 1997. - V. 101. - № 4. - P. 603-613.
 25. Israelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces. Academic Press. - 2011. - P. 708.