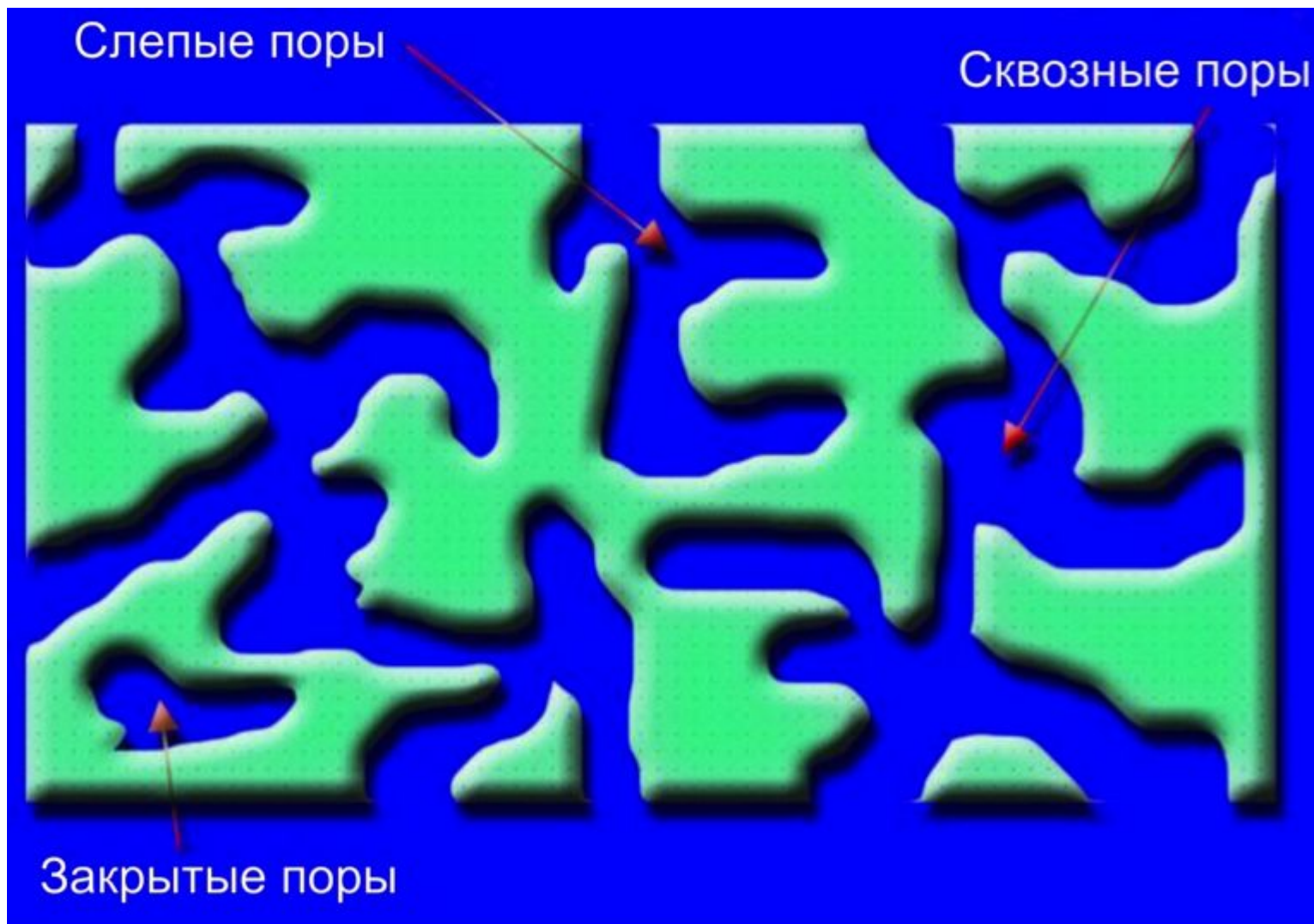


**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОЩАДИ  
ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ  
МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ  
СОРБЦИИ ГАЗОВ**

# Пористая система

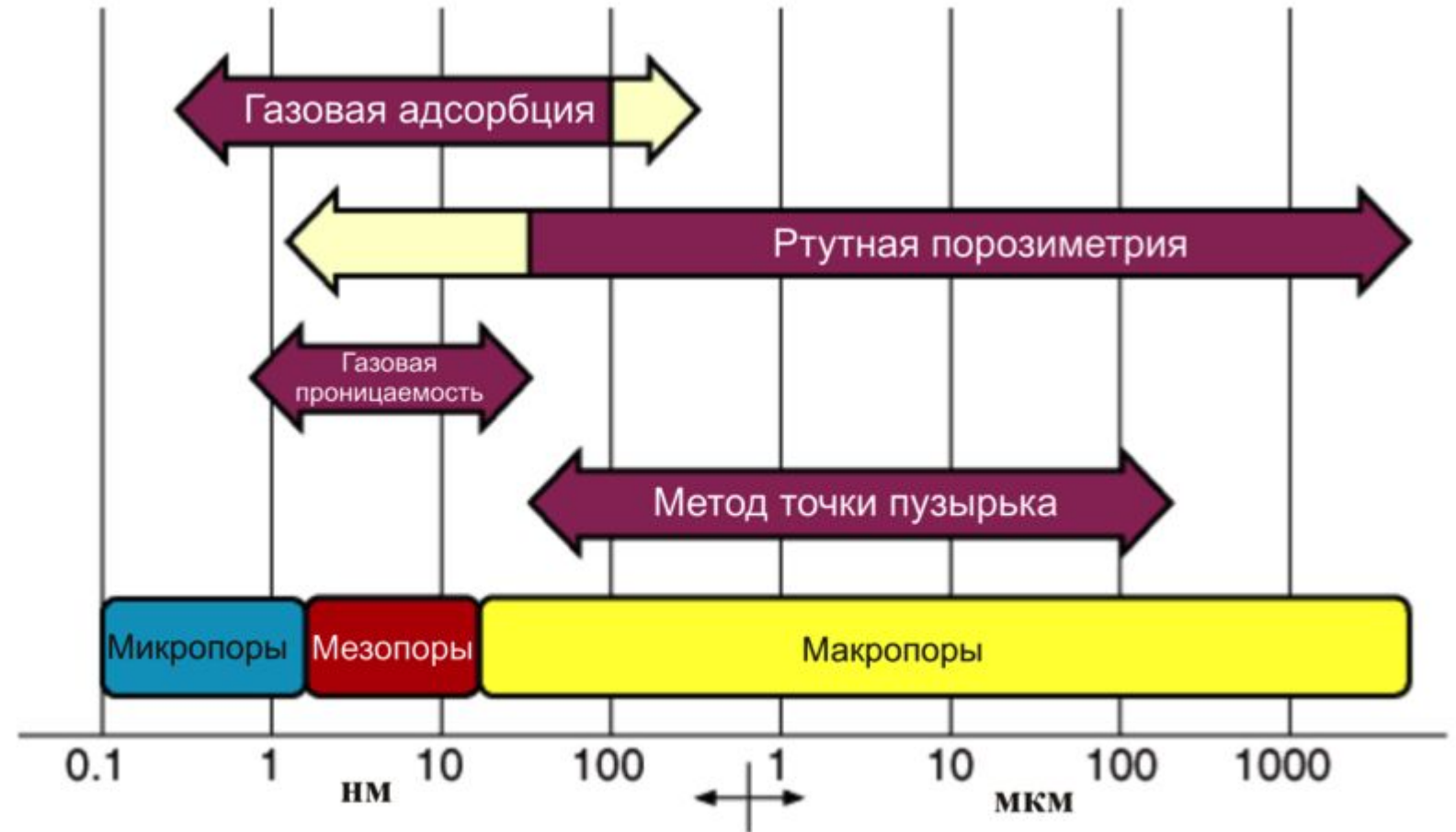


## Методы

- ТЭМ, СЭМ
- МУРР, МУРН
- Сорбционные методы
- Ртутная порометрия

# Методы измерения пористости и анализа структуры поверхности

- ❑ Метод газовой адсорбции (физической и химической)
- ❑ Метод ртутной проникающей порозиметрии
- ❑ Газодинамический метод (метод «точки пузырька»)



# Метод ртутной порозиметрии

## Уравнение Уошберна:

$$R = -2 \gamma * \cos (\theta) / P$$

где  $\gamma$  – поверхностное натяжение ртути;

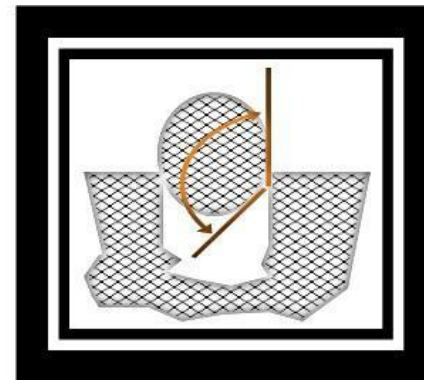
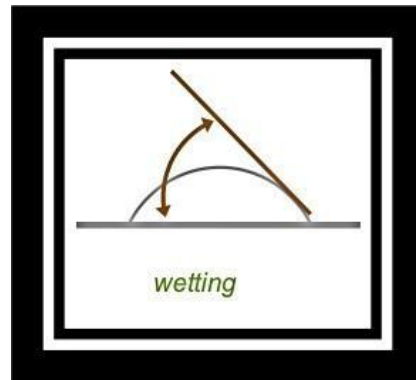
$R$  – радиус пор;

$\theta$  – краевой угол смачивания ртути;

$P$  – давление при проникновении.

## Допущения:

- $\gamma$  и  $\theta$  постоянны в ходе проникновения
- давление при проникновении должно быть равновесным
- поры доступны для ртути и имеют цилиндрическую форму
- образец считается стойким к воздействию давления



# Метод ртутной порозиметрии

## Жидкости:

ртуть, галлий, индий,  
галинстан (сплав галлия, индия и олова),  
сплав Вуда (висмут, свинец, олово и кадмий),  
металл Филда (висмут, индий, олово).

## Давление ↔ Размер пор

Атмосферное давление → минимальный радиус пор  $R \approx 7 \cdot 10^{-4}$  см.  
 $P \approx 70$  МПа →  $R \approx 10$  нм, при 350 МПа – 2,0 нм, 500 МПа – 1,5 нм.

# Метод газовой адсорбции

**Адсорбция** как явление - это изменение концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с концентрацией в объёмной фазе.

**Адсорбция** как величина - это количество адсорбированного вещества, отнесенное к единице поверхности  $\Omega$ :

$$a = \frac{n_i^{sur}}{\Omega}$$

При **послойной адсорбции** можно говорить о **степени заполнения слоя**:

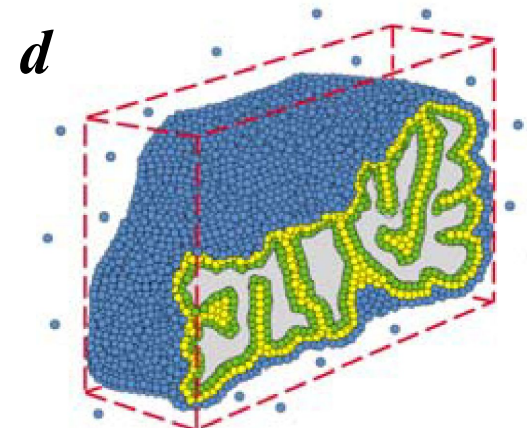
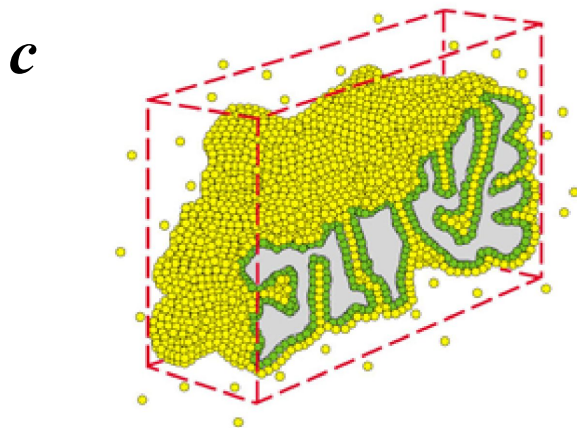
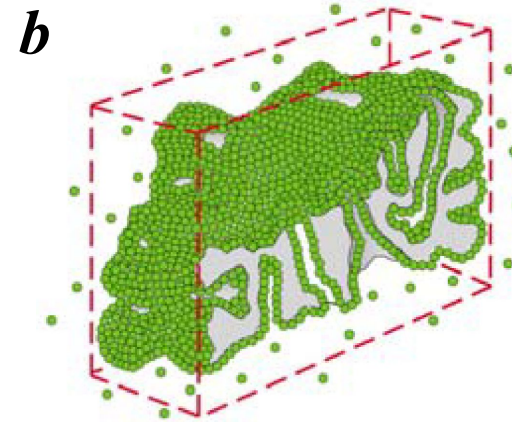
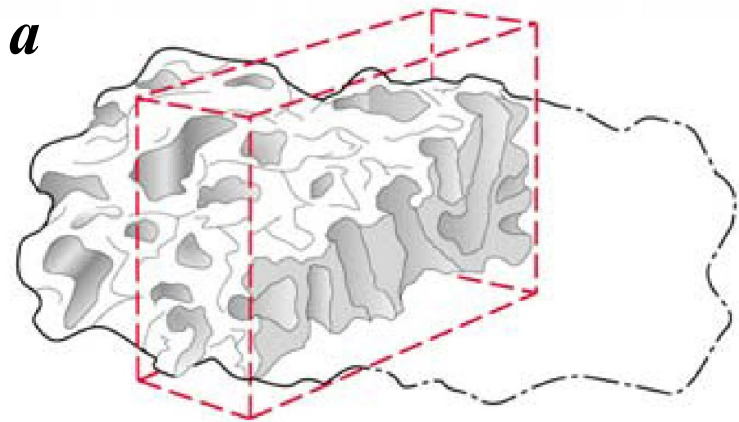
$$\theta = \frac{a}{a_m}$$

# Метод газовой адсорбции

- ❑ Поглощаемое вещество, еще находящееся в объёме фазы, называют **адсорбтив**, поглощённое — **адсорбат**.
- ❑ Твёрдое тело, способное к поглощению газа или жидкости, называется **адсорбентом**.
- ❑ Процесс, обратный адсорбции, то есть перенос вещества с поверхности раздела фаз в объём фазы, называется **десорбция**.
- ❑ **Адсорбцией** может быть названо любое поглощение, происходящее, как по механизму капиллярной конденсации, так и собственно поверхностной адсорбции. Причиной адсорбции являются неспецифические ван-дер-ваальсовы силы.
- ❑ Адсорбция, осложненная химическим взаимодействием между адсорбентом и адсорбатом, называется **хемосорбцией** и **химической адсорбцией**. «Обычную» адсорбцию в случае, когда требуется подчеркнуть природу сил взаимодействия, называют **физической адсорбцией**.



# Метод газовой адсорбции



Схематичное изображение процесса сорбции газа. (a). Сильно увеличенная частица твердого вещества. (b). Образование монослоя адсорбированных молекул (насыщение  $\sim 20\%$ ). (c). Капиллярная конденсация, образование мультислоев (насыщение  $\sim 70\%$ ). (d). Полное заполнение всего объема пор (насыщение  $\sim 100\%$ ).



# Изотермы адсорбции - десорбции

Количество поглощенного твердым телом газа пропорционально массе  $m$  образца и зависит также от температуры,  $T$ , давления газа  $P$  и природы как твердого тела, так и газа. Если  $n$  – количество адсорбированного газа, выраженное в молях на грамм вещества, то:

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

Для данного газа, адсорбированного на определенном твердом теле при какой-либо фиксированной температуре, уравнение принимает следующий вид:

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

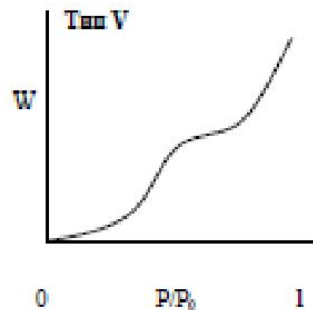
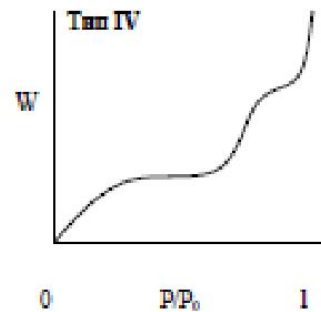
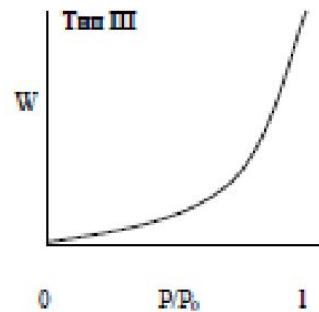
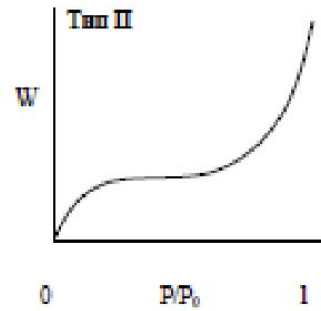
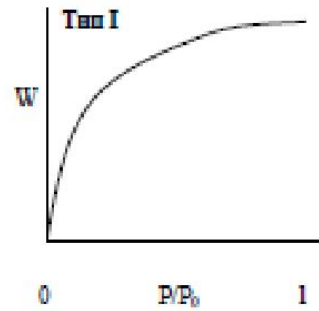
Если температура ниже критической температуры газа, то более приемлема другая форма этого уравнения:

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

где  $P_0$  – давление насыщенных паров адсорбтива.

# Изотермы адсорбции - десорбции

Классификация С.Брунауэра, Л.Деминга, У.Деминга и Э.Теллера:



**Тип I** или изотерма Лэнгмюра (Langmuir) выпукла относительно оси  $P/P_0$  и количество адсорбата приближается к пределу при возрастании  $P/P_0$  до 1. Такого типа изотермы присущи, в основном, **микропористым образцам с относительно небольшой внешней поверхностью.**

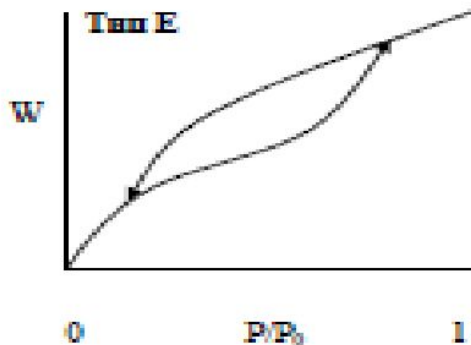
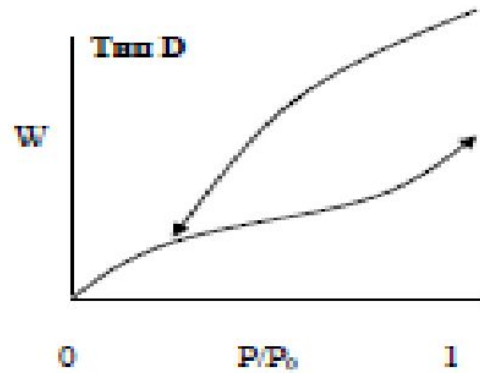
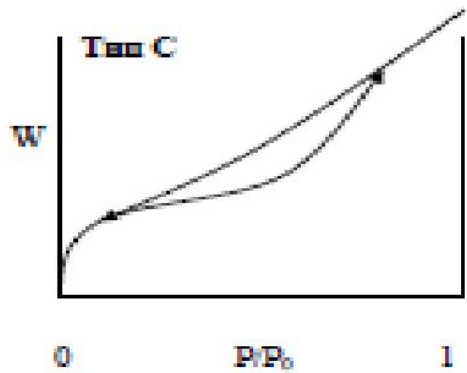
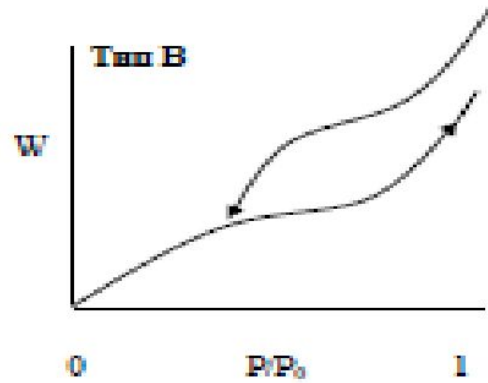
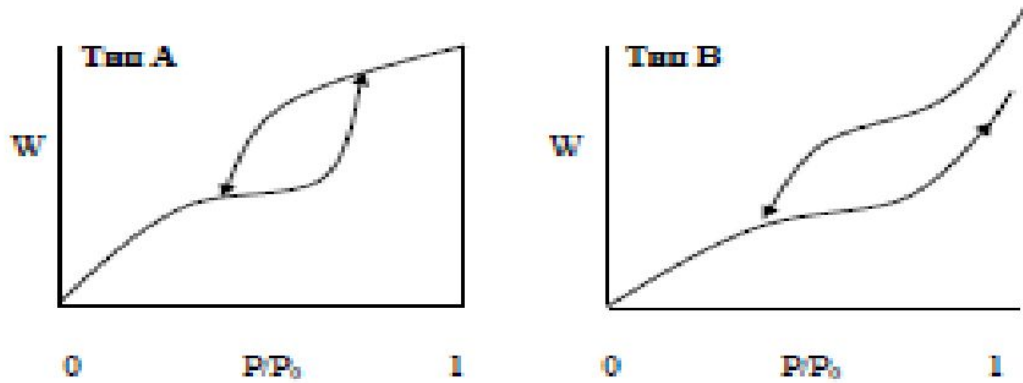
**Тип II.** Такая изотерма присуща **непористым или макропористым адсорбентам.** Этот тип изотерм представляет свободную моно-полислойную адсорбцию.

**Тип III.** Такая изотерма вогнута относительно оси  $P/P_0$  на всем своем протяжении. 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.

# Изотермы адсорбции - десорбции



Де Бэр выделил пять типов петель гистерезиса:

**Тип А** относится к порам цилиндрической формы;

**Тип В** – к щелевидным порам;

**Тип С** – к клиновидным порам с открытыми концами;

**Тип D** – также к клиновидным порам с сужением в одном или в обоих концах;

**Тип E** – к порам типа «чернильницы», т.е. к глухим порам.

# Методы адсорбции

## Определение удельной поверхности

**Метод Лэнгмюра** – Площадь поверхности микропористых образцов в отсутствии мезо- и макропор

**t-метод Хэлси** – Объём и площадь поверхности микропор в присутствии мезопор

**Многоточечный и однотоочечный метод БЭТ** – Удельная площадь поверхности непористых и мезопористых материалов

## Исследование пористости

**Метод Дубинина-Радушкевича (DR)** – Распределения объёма и площади поверхности микропор по размеру

**Метод БДХ** – Распределение мезо- и макропор по размерам

**SF** – Распределения объёма и площади поверхности цилиндрических микропор по размеру;

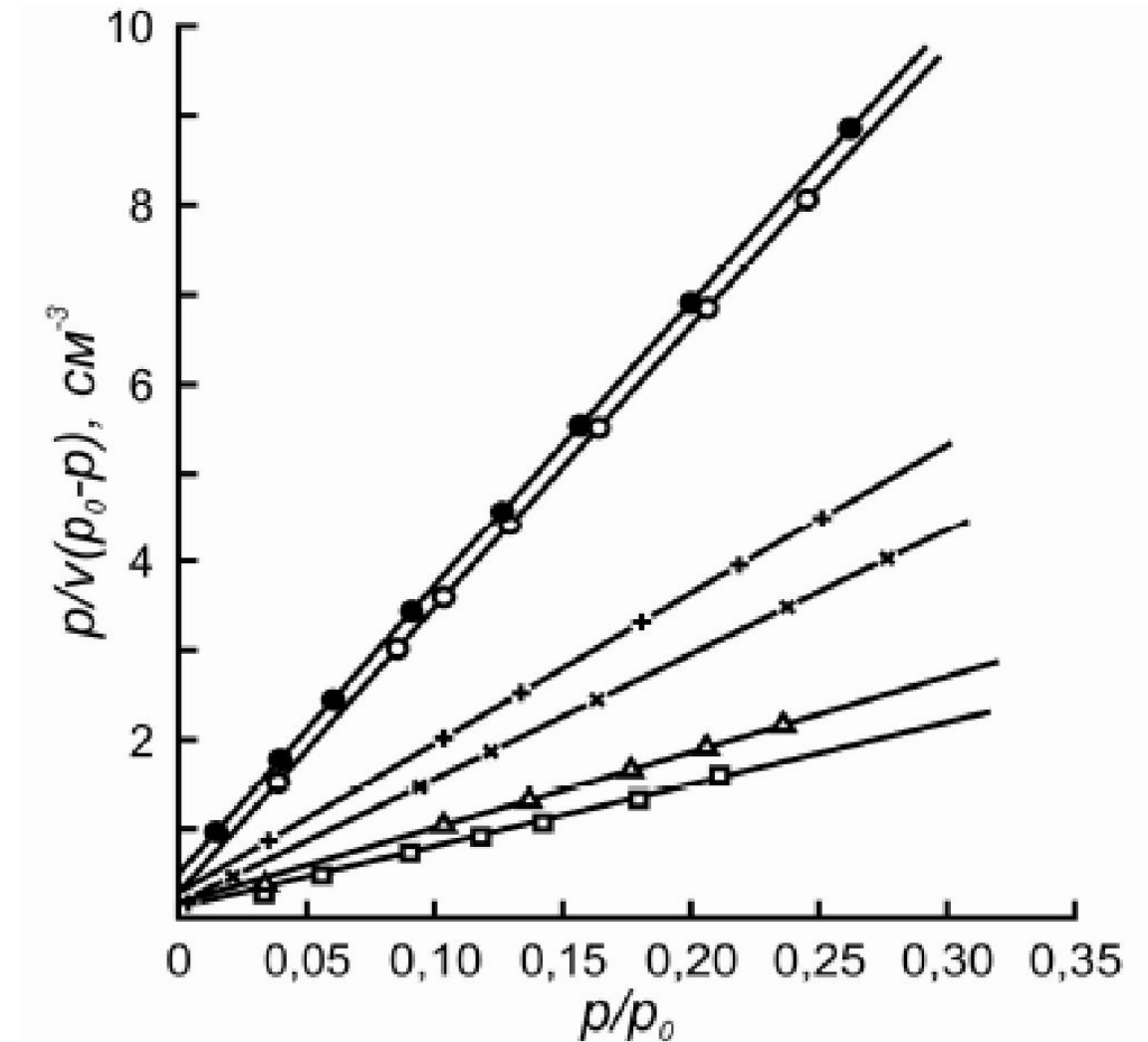
**ДФТ** – Распределения объёма и площади поверхности микропор по размеру

# Определение удельной поверхности из изотерм в модели Брюнера – Эммета - Теллера

Уравнение БЭТ связывает адсорбцию ( $a$ ) вещества на поверхности с давлением пара ( $p$ ) того же вещества над поверхностью. Уравнение описывает полимолекулярную адсорбцию в интервале давлений от  $p = 0$  до давления насыщенного пара адсорбируемого вещества  $p\theta$ .

$$\frac{1}{(W(P_0/P) - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} (P/P_0)$$

где  $P$  – давление газа,  $P_0$  – давление его насыщенных паров,  $W$  – масса газа, адсорбированного при относительном давлении  $P/P_0$ ,  $W_m$  – вес адсорбированного вещества, образующего покрывающий всю поверхность монослой,  $C$  – константа ВЕТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое и, следовательно, ее значение характеризует взаимодействие адсорбент/адсорбат.



# Определение удельной поверхности из изотерм в модели Брюнера – Эммета - Теллера

$$S_t = \frac{W_m N_A A_{cs}}{M}$$

$$S = \frac{S_t}{w}$$

Модель *БЭТ* основывается на трёх важных допущениях:

1. Считается, что поверхность адсорбента является однородной и, следовательно, все адсорбционные центры энергетически эквивалентны.
2. Адсорбционные центры послойно заполняют молекулы адсорбата, причём молекулы во всех слоях, следующих за первым, рассматриваются как совершенно идентичные.
3. Модель учитывает лишь силы взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента («вертикальные» силы) и пренебрегает силами взаимодействия между молекулами адсорбата на поверхности в данном адсорбционном слое («горизонтальные» силы).

# Определение пористости

## Классификация пор по размерам

Название пор	Размеры пор, нм
Микропоры	$< 2$
Мезопоры	2 - 50
Макропоры	$> 50$



# Методы измерений

## Статистические методы:

К статическим методам измерения изотерм адсорбции относятся: *объёмный (волюметрический)* и *весовой (гравиметрический) метод*.

**Волюметрический метод.** Для проведения измерений этим методом необходим насос, способный обеспечить вакуум порядка  $10^{-3}$  –  $10^{-4}$  мм.рт.ст. Общий принцип измерения состоит в том, что прибор шаг за шагом повышает давление от нулевого до давления насыщенного пара. В таком эксперименте измеряются два параметра - равновесное давление и соответствующий объём адсорбированного газа.

**Весовой метод** базируется на измерении веса образца за счёт адсорбции. Для измерения веса используют высокочувствительные электронные микровесы. Измерения проводятся путём периодического изменения давления адсорбтива в газовом объёме с выдержкой до установления равновесия, которое определяется по прекращению изменений массы.

## Динамические методы

Кроме рассмотренных статических методов, широко используются разнообразные *проточные* методы, применяемые как для измерений отдельных величин адсорбции при определенных значениях давления и температуры, так и полных изотерм адсорбции. Среди методов такого типа наиболее распространены различные газохроматографические методы, применение которых основано на использовании стандартных газоаналитических хроматографов.

# Характеристики прибора Quantachrome NOVA 4200e



Количество станций дегазации: 4  
Температура дегазации: 25-450 °С, ± 5 °С

Количество станций измерений: 4  
Точность измерений давления: 0,016 мм.рт.ст,  $2 \cdot 10^{-5} P_0$   
Измеряемая площадь поверхности ( $m^2/g$ ):  
минимальная: 0.01  
максимальная: >2,000  
Диаметр пор: 3.5 - 2,000Å  
Минимальный измеряемый объем пор:  $2,2 \cdot 10^{-6} cm^3$

Прибор позволяет получать следующие данные об образце:

- Изотермы адсорбции-десорбции
- Площадь поверхности: Одноточечный метод BET
- Площадь поверхности: Многоточечный метод BET
- Площадь микропор
- Объем микропор
- Распределение мезо- и макропор по размерам: Модель ВЛН
- Фрактальная размерность
- Плотность образца

Предполагается возможность проведения измерений с использованием других газов - Ar, CO<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и др.

# Исследование мезоструктуры аморфных ксерогелей и аэрогелей фосфата церия

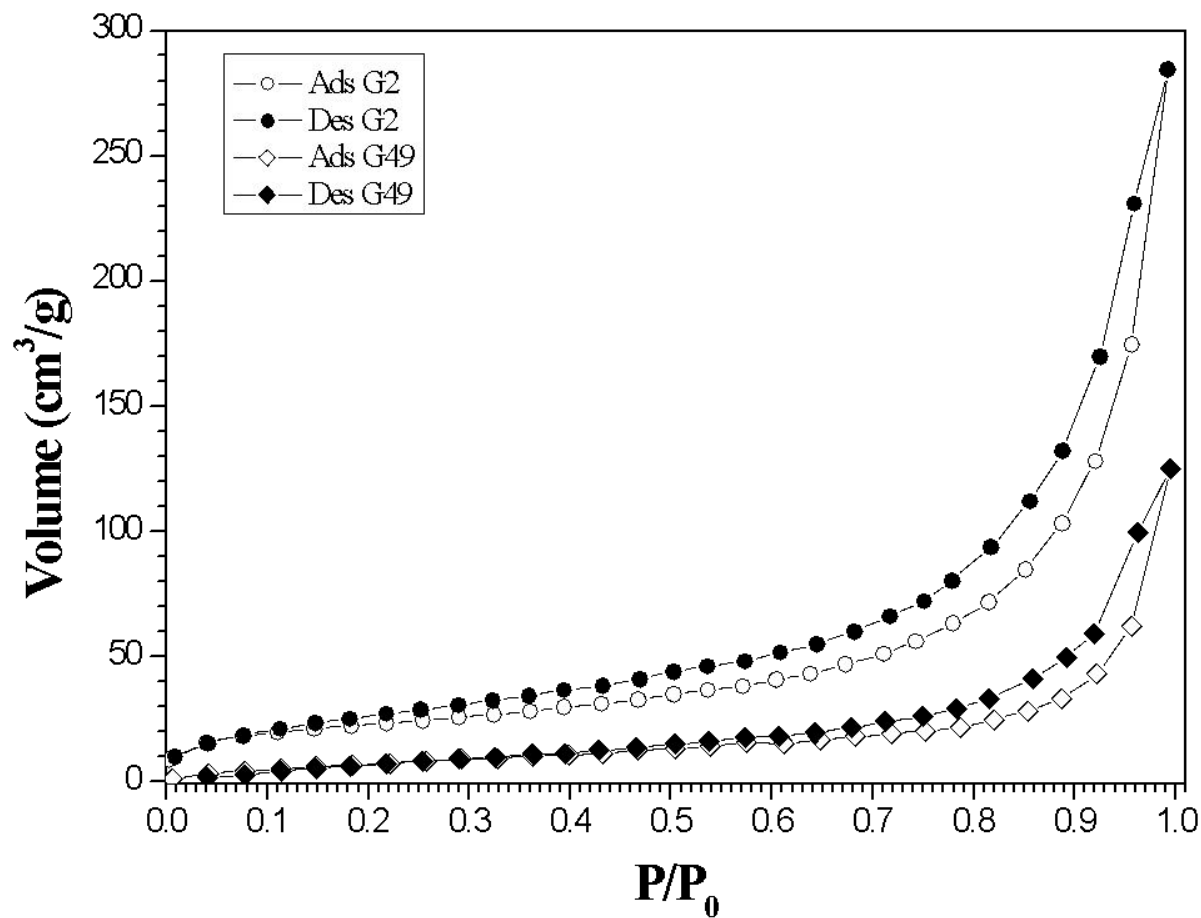


Рисунок 1. Изотермы адсорбции и десорбции ксерогеля (G2) и аэрогеля (G49) фосфата церия, соответственно.

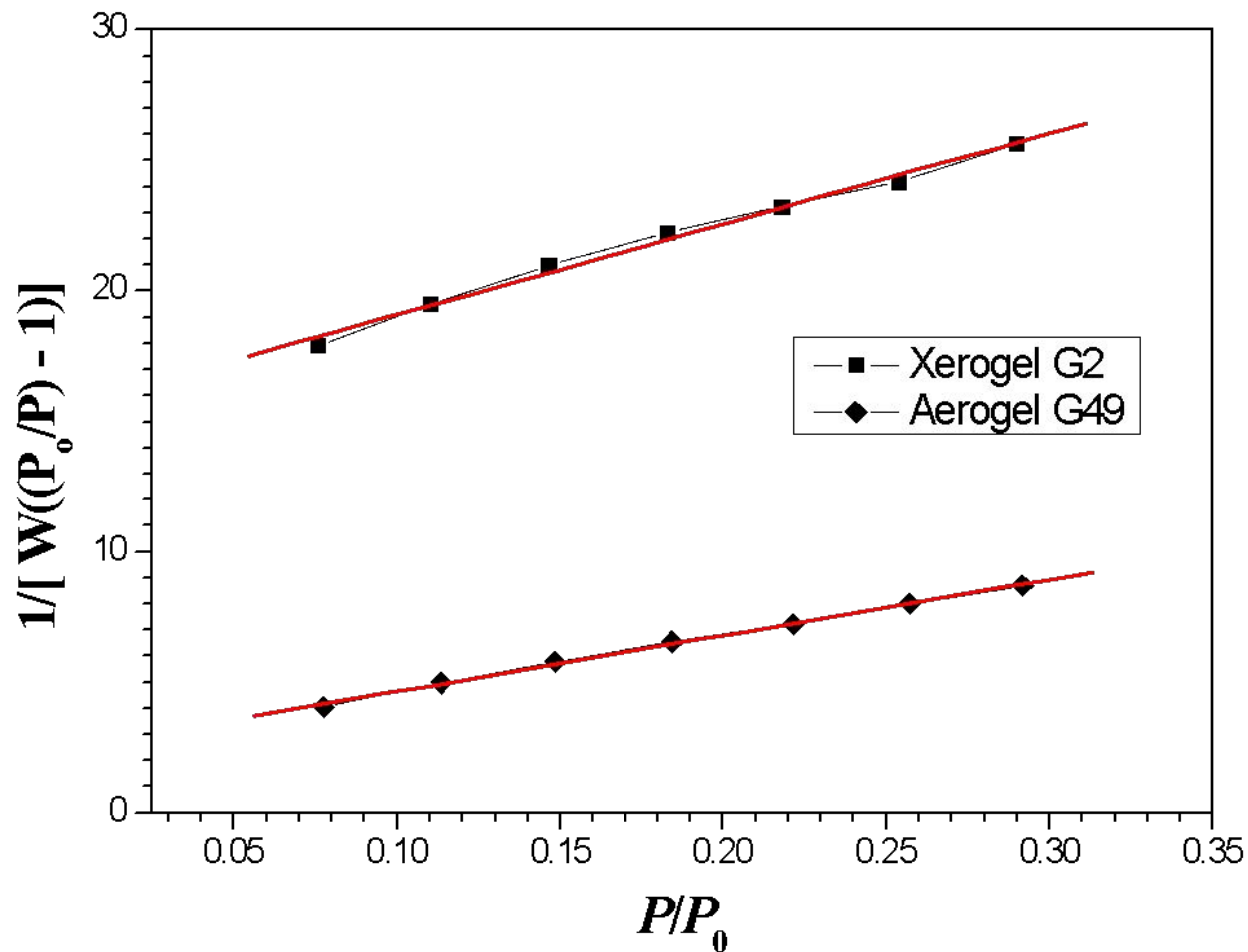
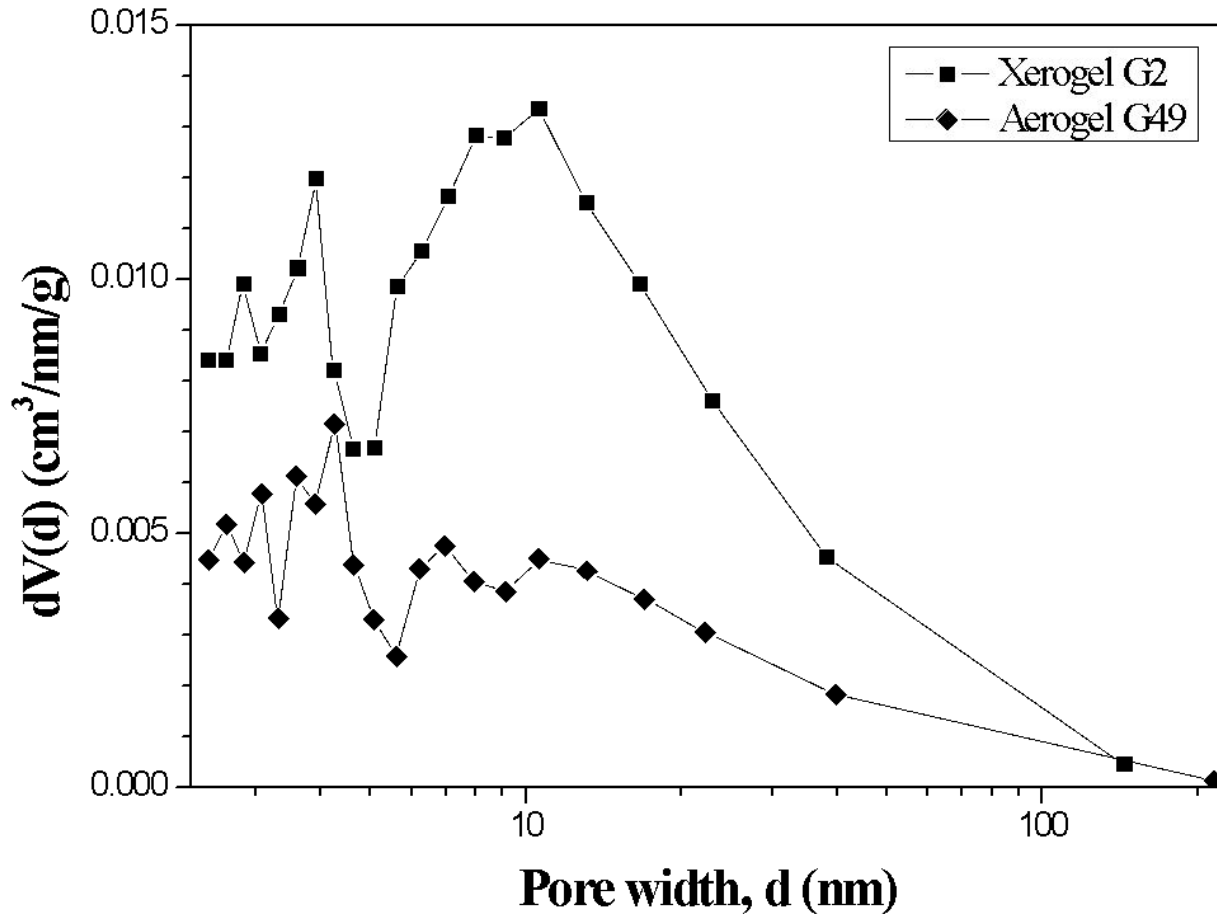
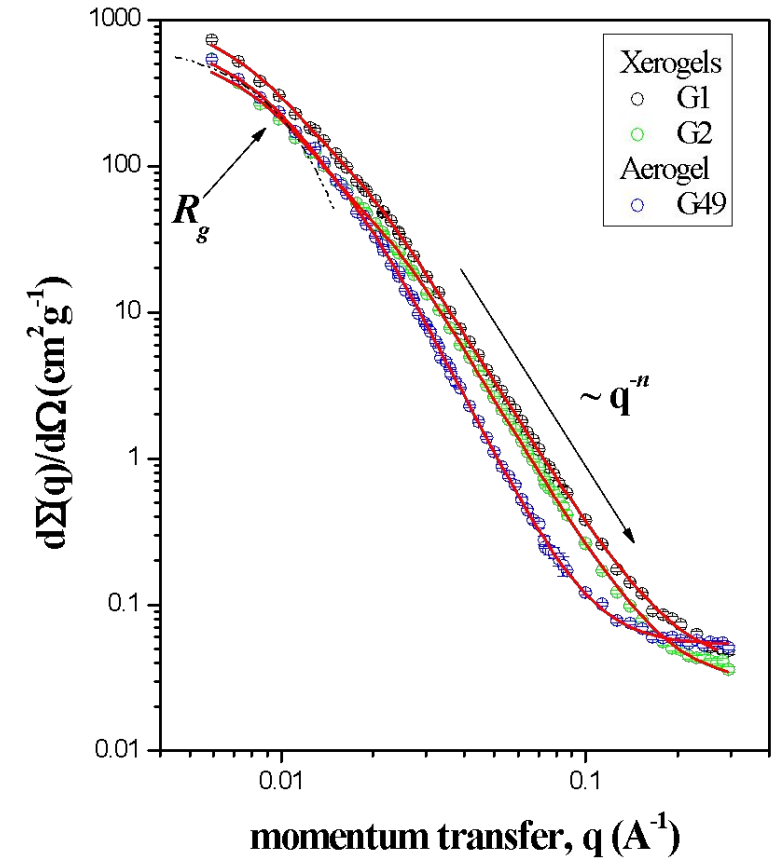


Рисунок 2. Графики BET для ксерогеля (G2) и аэрогеля (G49) фосфата церия, соответственно.

# Исследование мезоструктуры аморфных ксерогелей и аэрогелей фосфата церия



**Рисунок 3.** Графики распределения пор по размерам, полученные из изотерм десорбции азота по методу ВЛН для образцов ксерогеля (G2) и аэрогеля (G49) фосфата церия, соответственно.



**Рисунок 4.** Дифференциальное сечение малоуглового рассеяния нейтронов  $d\Sigma(q)/d\Omega$  образцами ксерогелей и аэрогеля фосфата церия от переданного импульса  $q$ .

# Исследование мезоструктуры аморфных ксерогелей и аэрогелей фосфата церия

Образец	Ксерогель		Аэрогель
	G1	G2	G49
$G \cdot 10^2$ (см <sup>2</sup> /Г)	9.75 ± 0.31	5.32 ± 0.16	8.06 ± 0.30
$R_g$ (Å)	207 ± 5	183 ± 4	211 ± 5
$B \cdot 10^{-5}$ (см <sup>-1</sup> Å <sup>-n</sup> )	17.9 ± 0.5	11.4 ± 0.3	0.80 ± 0.04
$D_s = 6 - n$	2.73 ± 0.01	2.68 ± 0.01	2.04 ± 0.01
$I_{inc} \times 10^{-2}$ (см <sup>2</sup> /Г)	3.89 ± 0.08	2.58 ± 0.07	5.37 ± 0.04
$N_0$ (см <sup>D<sub>s</sub></sup> /Г)	8.3 ± 0.4	10.8 ± 0.9	158200 ± 46000
$S_0$ (м <sup>2</sup> /Г)	177 ± 15	99 ± 9	31 ± 9
$S_{BET}$ (м <sup>2</sup> /Г)	-	81 ± 2	32 ± 6
$V_{BJH}$ (см <sup>3</sup> /Г)	-	0.45 ± 0.02	0.25 ± 0.01



# Мезоструктура электролюминофоров на основе ZnS, модифицированных Cu

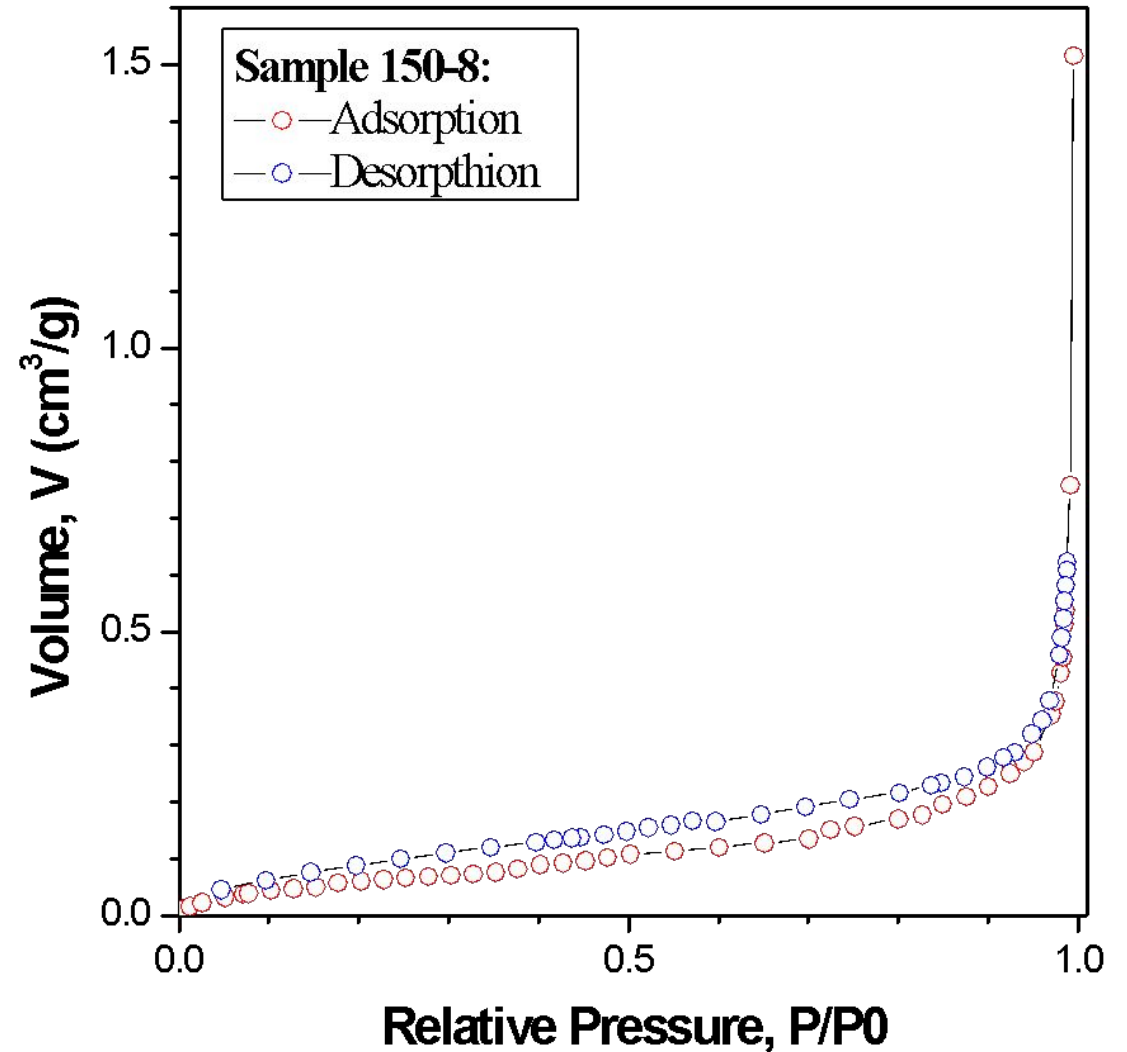
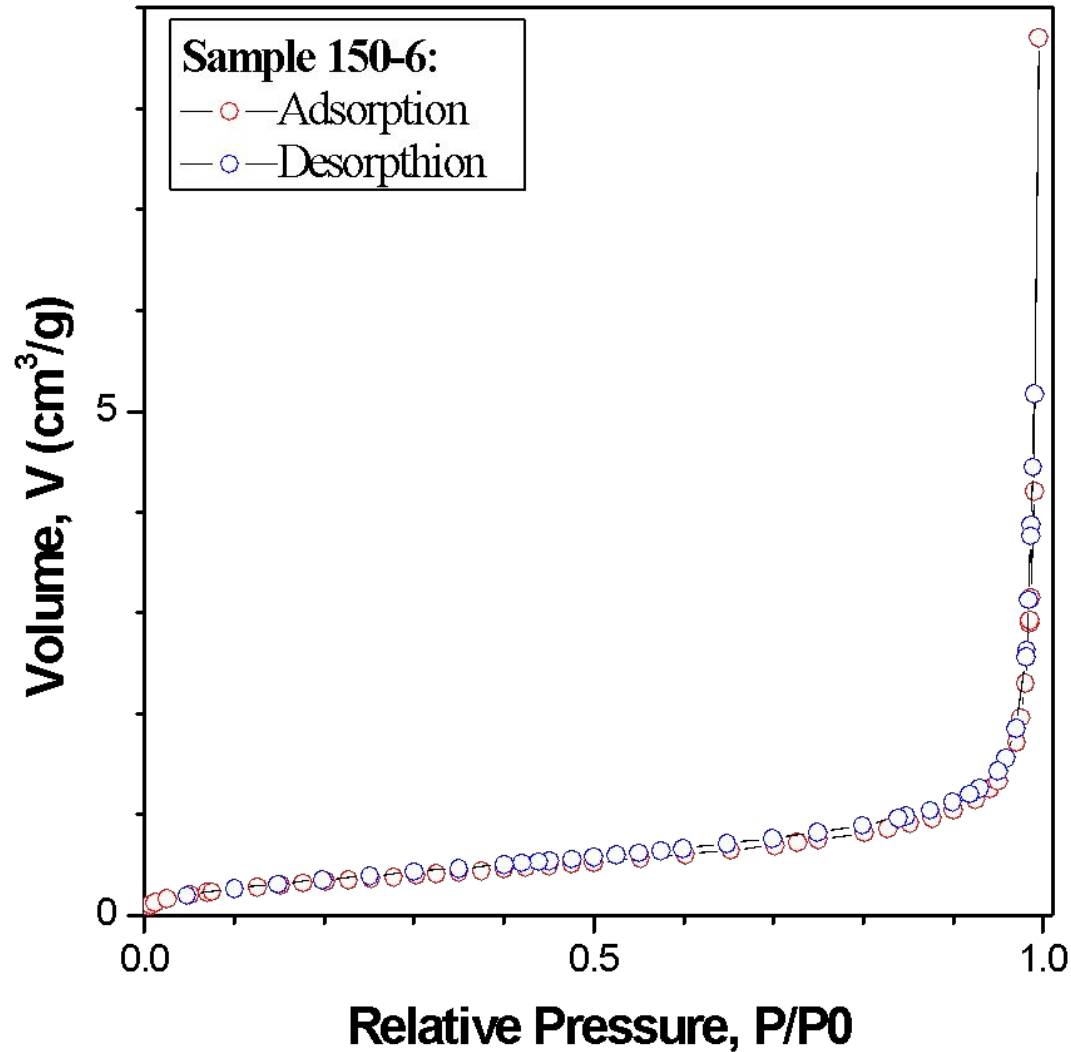


Рисунок 1. Изотермы адсорбции и десорбции для исходного(а) и допированного 0.75 масс.% меди(б) образцов сульфида цинка, соответственно.

# Мезоструктура электролюминофоров на основе ZnS, модифицированных Cu

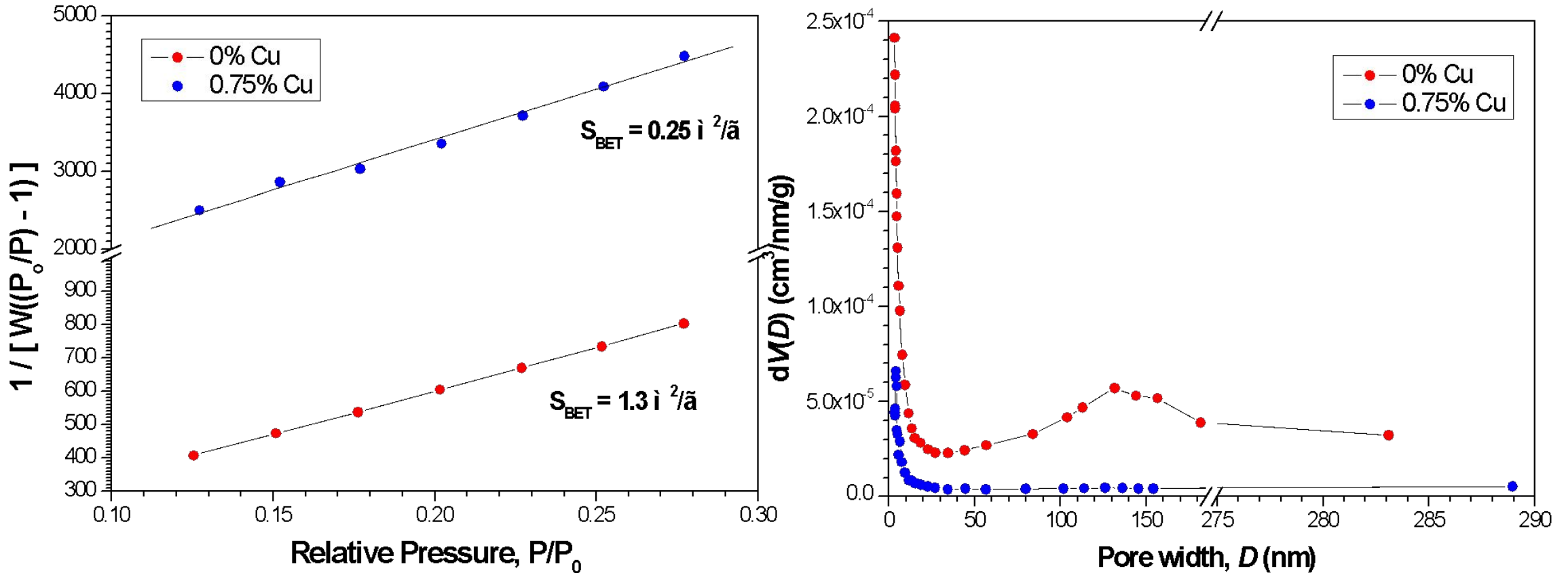
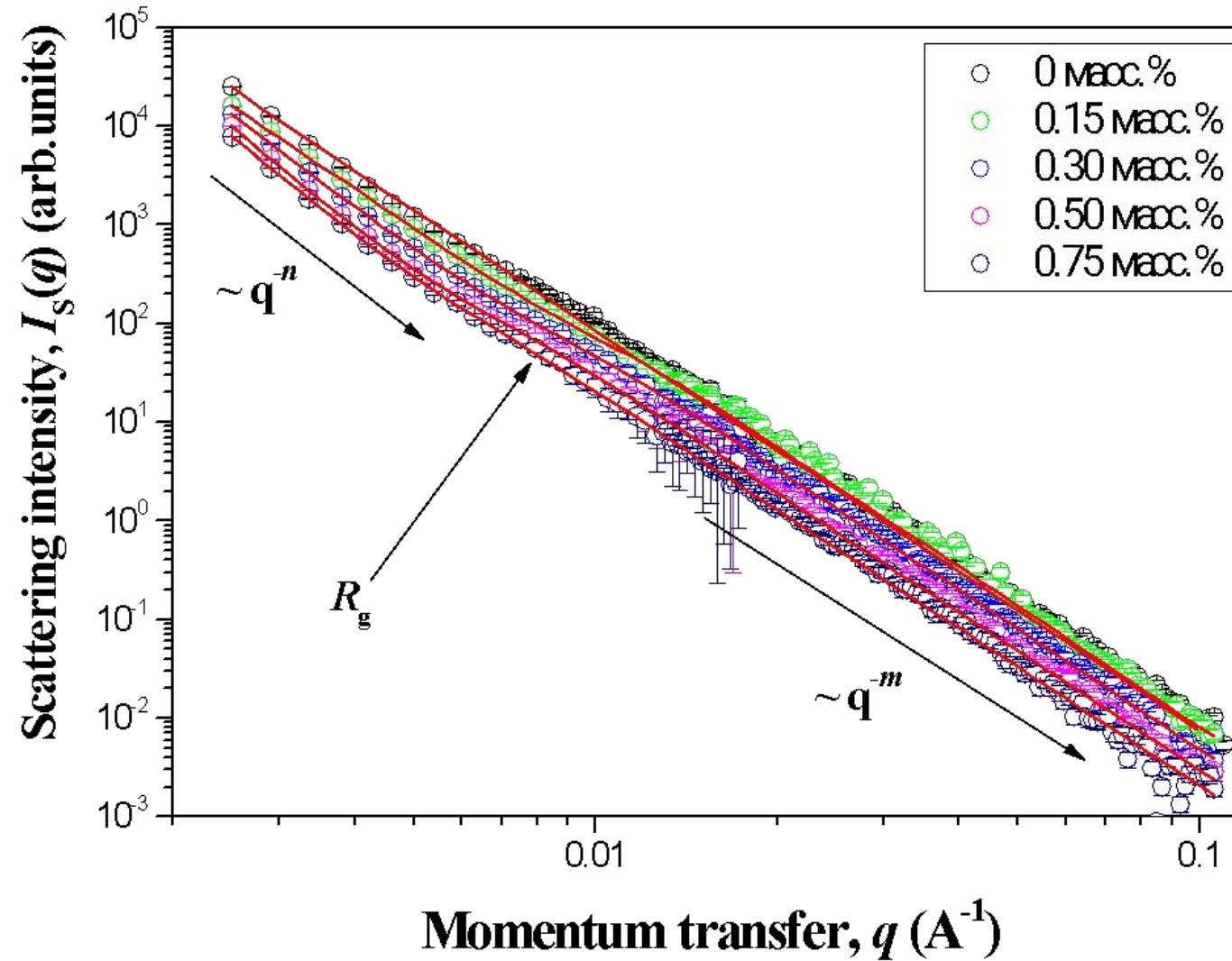


Рисунок 2. Графики BET для исходного(а) и допированного 0.75 масс.% меди(б) образцов сульфида цинка, соответственно.

Рисунок 3. Графики распределения пор по размерам, полученные из изотерм десорбции азота по методу ВДН для исходного(а) и допированного 0.75 масс.% меди(б) образцов сульфида цинка, соответственно.



# Мезоструктура электролюминофоров на основе ZnS, модифицированных Cu



**Рисунок 4.** Импульсные зависимости интенсивности  $I_s(q)$  МУРН и МУРР образцами порошков ZnS, допированных Cu с концентрацией  $c = 0, 0.15, 0.30, 0.50$  и  $0.75$  масс.%

# Мезоструктура электролюминофоров на основе ZnS, модифицированных Cu

№	Концентрация Cu в шихте (масс.%)	N	Rc (Å)	M	S <sub>ВЕТ</sub> (м <sup>2</sup> /г)	V <sub>ВЛН</sub> · 10 <sup>-2</sup> (см <sup>3</sup> /г)
150-6	0	3.99 ± 0.03	-	-	1.3 ± 0.1	1.33
150-1	0,15	4.0 ± 0.02	230±20	4.08 ± 0.04	-	-
150-3(2)	0,3	4.28 ± 0.06	450±40	4.07 ± 0.02	-	-
150-5(2)	0,5	4.49 ± 0.09	620±40	4.02 ± 0.01	-	-
150-8	0,75	4.26 ± 0.13	770±60	4.0 ± 0.09	0.25 ± 0.04	0.23

**Спасибо за внимание!**