

УДК 546.3-026.771 : 539.215.3 : 544.723

УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

© 2014 г. **А. В. Рябина, В. И. Кононенко**

Институт химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 04.04.13 г., доработана 21.06.13 г., подписана в печать 25.06.13 г.

А. В. Рябина – канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории физикохимии дисперсных систем ИХТТ УрО РАН (620219 г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). Тел.: (343) 362-32-48. E-mail: anna-ryabina@yandex.ru.

В. И. Кононенко – докт. хим. наук, проф., гл. науч. сотр. той же лаборатории.

Приведены результаты измерений удельной поверхности порошков сплавов алюминия с церием (3 ат. %), иттрием (3 ат. %) и самарием (1,5 ат. %), а также тройного сплава алюминия с кальцием и лантаном (по 1,5 ат. % каждого). При этом использовались 3 способа: динамический метод тепловой десорбции аргона, расчет по БЭТ (из изотермы адсорбции азота) и по уравнению Гаркинса-Юра. На основании анализа их возможностей сделаны выводы о преимуществах БЭТ.

Ключевые слова: удельная поверхность, адсорбция, уравнение БЭТ, аргон, азот, высокодисперсные порошки.

There were showed results of measurements of surface area for powders of aluminium-cerium alloys (3 at. %), aluminium-yttrium alloys (3 at. %), and aluminium-samarium alloys (1,5 at. %), as well as three-component aluminium-calcium-lanthanum alloy (at 1,5 at. % of each). In which case were used 3 methods: dynamic method of argon's thermal desorption; calculation on BET (from argon's adsorption isotherm); on Harkins-Jura equation. There was draw conclusion about advantages of BET on the ground of analysis.

Key words: surface area, adsorption, BET equation, argon, nitrogen, finely dispersed powder.

ВВЕДЕНИЕ

Удельная поверхность – одна из важных характеристик порошкообразных веществ – до сих пор вызывает много вопросов как по методам ее определения, так и по месту, которое ей отводят в понимании особенностей строения и свойств дисперсных материалов. Так, при аттестации высокодисперсных материалов большое значение придается величине удельной поверхности, размерность и способы определения которой не стандартизованы и далеко не всегда однозначны.

Особенно много противоречий наблюдается при интерпретации данных об адсорбции, когда она протекает в неравновесных условиях, а при анализе результатов применяют уравнения, полученные для равновесных условий.

Цель настоящей работы – проверка пригодности наиболее часто используемых соотношений в описании физической адсорбции. Отметим, что подобного рода исследования проводились и раньше [1, 2] – в основном на оксидах металлов. Объектами наших экспериментов были металлические компоненты (порошки) энергетических и каталитических систем, проявляющие в алюминии различную химическую активность в объеме и на поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследования получены распылением расплавов азотом с их последующей газоплазменной переконденсацией в условиях низкотемпературной плазмы. Удельную поверхность ($S_{уд}$) определяли тремя способами: динамическим методом тепловой десорбции аргона, расчетом (по БЭТ) из изотерм адсорбции азота при $T = 78$ К и по уравнению Гаркинса-Юра. Исследовали свойства следующих адсорбентов: Al-1,5%¹Sm (ф, к), Al-3%Ce (ф, к), Al-3%Y (ф), Al-1,5%Ca-1,5%La (к). Изучали порошки, извлеченные из классификатора (к), а также собранные в рукавном фильтре (ф). По данным химического анализа на содержание металлической фазы, по результатам определения активного металла объемным методом и из анализа кривых окисления при максимальных температурах нагревания содержание активного металла в образцах составляло 80 ± 10 %. Получение более точных результатов затруднено склонностью наиболее мелких частиц к агломерации.

Порошки алюминия, легированного РЗМ, изучали также с помощью электронного микроскопа. На рис. 1 приведены фотографии порошка

¹ Здесь и далее содержания Sm, Ce, Y, Ca и La приводятся в ат.%.

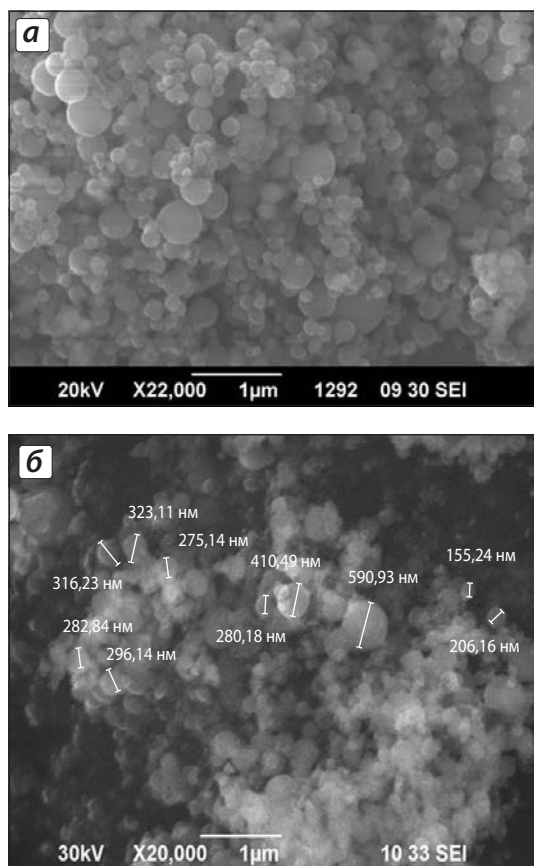


Рис. 1. Микрофотографии образцов порошка Al-1,5%Sm, собранного из рукавного фильтра (а) и классификатора (б)

сплава Al-1,5%Sm (к, ф). Все частицы имели преимущественно сферическую форму, а их средний размер составлял $d \approx 0,1 \div 0,2$ мкм для порошков, собранных в рукавном фильтре, и $d \approx 300 \div 500$ нм для извлеченных из классификатора.

Определение полной удельной поверхности методом БЭТ из изотермы адсорбции азота при $T = 78$ К

Адсорбционные измерения статистико-волюметрическим методом проводили на объемной вакуумной статической автоматизированной установке Sorptomatic (адсорбированные и десорбированные объемы газа вычисляются путем измерения изменения давления, возникающего в результате адсорбции и десорбции известной порции азота), уделив особое внимание процессу подготовки образца и бюретки, в которую он помещается.

Порядок экспериментов был следующим. Адсорбент предварительно взвешивали на весах с точно-

стью до 10^{-4} г. В печь блока подготовки образцов помещали бюретку (предварительно тщательно промытую кислотой, дистиллированной водой, этиловым спиртом и эфиром) с образцом, который перед каждым измерением адсорбции подвергался стандартной тренировке в вакууме при 200 °С до остаточного давления ниже 1 Па в течение 2 ч. После этого выполняли измерения, задав величину адсорбируемого объема газа (азота). Всю серию экспериментов проводили на разных навесках адсорбента в одной и той же измерительной бюретке. Далее образцы взвешивались на электронных весах высокой точности.

Уравнение БЭТ в упрощенном виде выглядит следующим образом [3]:

$$\frac{P_a}{V_a(P_0 - P_a)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P_a}{P_0}, \quad (1)$$

где P_a – равновесное давление, мм рт. ст.; P_0 – давление насыщения адсорбируемого газа (над образцом) при температуре охлаждающей бани, мм рт. ст.; V_a – объем, адсорбированный при давлении P_a , см³; C – константа, выражающая энергию адсорбции; V_m – объем газа, соответствующий образованию мономолекулярного слоя, см³; P_a/P_0 – относительное давление адсорбции.

Емкость мономолекулярного слоя находили графическим нанесением на оси ординат значений $(P_a/P_0)/[V_m(1 - P_a/P_0)]$, а на оси абсцисс – P_a/P_0 . По графику определяли величины C и V_m . Удельную поверхность вычисляли по формуле

$$S_{уд} = V_m N w_0, \quad (2)$$

где N – число Авогадро; w_0 – площадка, занимаемая одной молекулой при плотной упаковке, Å². Величину w_0 для простых молекул, форма которых мало отличается от сферической, находили по уравнению

$$w_0 = 1,531 V^{2/3}, \quad (3)$$

где V – молярный объем вещества для конденсированной жидкой фазы, см³/моль.

Для азота значение w_0 было принято равным $16,2$ Å². Относительная погрешность (была определена с помощью программы MathCAD) оценки удельной поверхности не превосходит 10 %. Статические адсорбционные приборы дают хорошую воспроизводимость и точность измерений (10 % и менее), однако в самой необходимости создания равновесных условий заложена сравнительно вы-

сокая продолжительность каждого эксперимента (порядка 1 ч или много более). Среди упрощенных и экспресс-методик можно отметить метод тепловой десорбции аргона.

Динамический метод тепловой десорбции аргона (ТДА) для оценки удельной поверхности порошков

Суть этого метода состоит в следующем [4]. Газовую смесь аргона с гелием при постоянном соотношении пропускают через адсорбент при температуре жидкого азота до установления адсорбционного равновесия. Затем, быстро повышая температуру адсорбента до комнатной, десорбируют поглощенный адсорбат (аргон) в поток газовой смеси. В ходе десорбции концентрация Ar в выходящем из адсорбера потоке газа вначале возрастает, а затем падает до прежнего значения, что фиксируется детектором в виде десорбционного пика. Площадь пика пропорциональна объему адсорбированного на образце газа. Зная этот объем и размеры молекул газа (их кинетические диаметры), можно вычислить площадь поверхности образца.

Циклы адсорбции–десорбции проводятся один раз (одноточечный метод). Изменение концентрации аргона в смеси при адсорбции и десорбции регистрируется детектором по теплопроводности (катарометром) и записывается прибором КСП-4. Величина выходного сигнала детектора (площадь пика) пропорциональна количеству адсорбированного и десорбированного поверхностью твердого тела аргона, для которого $S_0 = 4,73 \text{ м}^2/\text{мл}$ (S_0 – поверхность в мономолекулярном слое, покрытая 1 мл адсорбата).

Удельная поверхность вычисляется по формуле

$$S_{\text{уд}} = \frac{4,73 V_{\text{кд}} S_{\text{д}} X_m}{m S_{\text{к}}} \quad (4)$$

где $V_{\text{кд}} = 0,2 \text{ см}^3$ – объем крана-дозатора; $S_{\text{д}}$ и $S_{\text{к}}$ – площади (вес) пиков десорбции и калибровочного пика соответственно; m – масса навески, г; X_m – коэффициент, зависящий от относительного давления P_{Ar}/P_0 , рассчитываемый по уравнению

$$X_m = \left(1 - \frac{P_{\text{Ar}}}{P_0} \right) \left(1 + \frac{P_0/P_{\text{Ar}} - 1}{C} \right), \quad (5)$$

где P_{Ar} – давление аргона; P_0 – давление насыщения; $C = 50$ (фиксированное значение для адсорб-

ции аргоном согласно ГОСТ 23401-90 [4]). Определение $S_{\text{уд}}$ по каждой из 2 точек изотермы применяли как метод контроля для устранения возможных ошибок при отсчетах и вычислениях. Погрешность измерений удельной поверхности не превышала 17 %, а допускаемое расхождение параллельных измерений – 6 %.

Относительный метод Гаркинса–Юра

В. Гаркинсом и Г. Юра [5] было предложено уравнение, графически представляющее прямую линию во всем диапазоне относительных давлений P_a/P_0 :

$$\lg P = B - A/a^2, \quad (6)$$

где a – величина адсорбции, отнесенная к 1 г адсорбента, см^3 ; P – равновесное давление пара, мм рт. ст.; B – константа интегрирования; A – константа, пропорциональная $S_{\text{уд}}^2$.

Величина коэффициента B неизвестна, поэтому метод является относительным. Для его использования необходимо измерение изотерм адсорбции на непористых адсорбентах с известной поверхностью, определенных независимым «абсолютным» методом. По В. Гаркинсу и Г. Юра для паров азота при $t = -195,8^\circ\text{C}$ значение $K = 4,06$. Построив изотерму в координатах $\lg P - 1/a^2$ и измерив наклон линейного участка A , можно вычислить $S_{\text{уд}}$:

$$S_{\text{уд}} = K\sqrt{A}. \quad (7)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам измерений статистико-волюметрическим методом были построены изотермы адсорбции изученных порошков, которые по форме адсорбционной кривой могут быть отнесены ко II типу (рис. 2) классификации БДДТ [6]. Этот тип изотерм представляет свободную моно-полислойную адсорбцию и присущ непористым или макропористым адсорбентам.

Анализ полученных в настоящей работе изотерм адсорбции азота показал, что для всех исследуемых образцов они на начальном участке являются выпуклыми по отношению к оси абсцисс, что указывает на достаточно сильные межмолекулярные взаимодействия паров адсорбата с по-

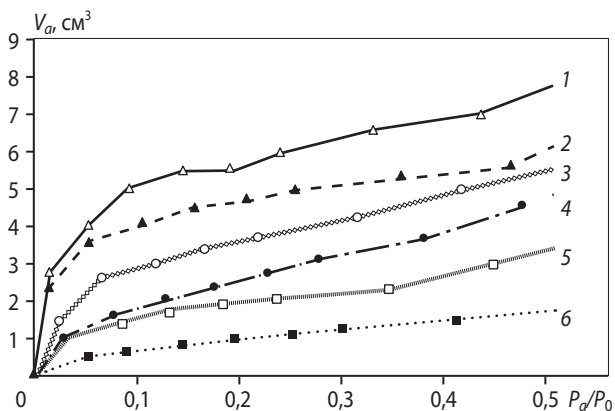
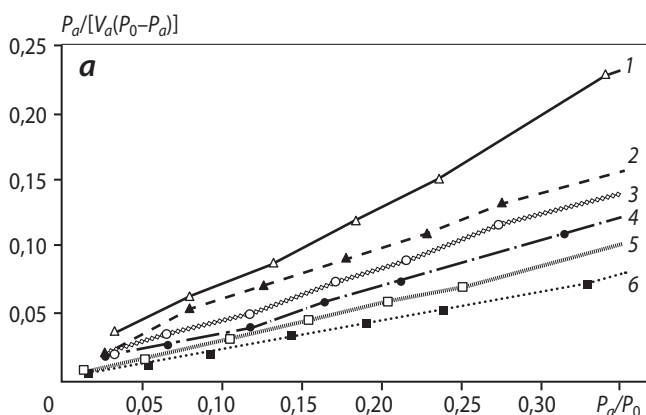


Рис. 2. Начальные участки ($P_a/P_0 \leq 0,5$) изотерм адсорбции исследуемых порошков
 1 – Al-3%Ce (ф), 2 – Al-3%Y (ф), 3 – Al-1,5%Sm (ф), 4 – Al-3%Ce (к),
 5 – Al-1,5%Sm (к), 6 – Al-1,5%Ca-1,5%La (к)

верхностью адсорбентов. Причем наиболее резкий подъем кривой наблюдается при адсорбции азота на образцах Al-3%Ce (ф), а наименьший – на адсорбенте Al-1,5%Ca-1,5%La (к).

Промежутки между первичными частицами внутри вторичных, а также вторичными частицами между собой образуют почти пористую систему, в которой форма и размер индивидуальных пор зависят от формы и размеров первичных и вторичных частиц. Стремление изотермы вверх параллельно оси ординат при $P_a/P_0 = 1$, обусловленное наличием макропор, говорит еще и о том, что истинный объем пор определить не удастся.

Графики, описывающие адсорбцию азота при $T = 77$ К на различных катализаторах, в координатах БЭТ являются линейными при относительных давлениях 0,05–0,35 (рис. 3).



Метод БЭТ, в котором в качестве адсорбата используется азот, дает истинные значения $S_{уд}$ непористых твердых тел с точностью до нескольких процентов. Однако для исследования порошков с небольшой удельной поверхностью необходимы образцы большого объема, обладающие достаточно высокой суммарной поверхностью, иначе точность заметно снизится из-за значительного давления насыщенного пара азота (1 атм) при температуре опыта и относительно малого количества адсорбируемого на малой пробе газа. С такой сложностью мы сталкивались при изучении порошка АСД-4 с $S_{уд} = 0,98$ м²/г.

При использовании метода тепловой десорбции применение аргона вместо азота дает возможность повысить точность измерений. Это обусловлено тем, что Ar адсорбируется из смеси с меньшей концентрацией адсорбата (1,5–8,0 %), чем азот (5–25 %), при одинаковых относительных давлениях $P/P_0 = 0,05 \div 0,25$. В нашей работе определение $S_{уд}$ осуществлялось по упрощенному методу на основе допущения о постоянстве величины константы С при адсорбции на твердых телах различной химической природы. Это позволяет далее вычислять удельную поверхность лишь по одной точке изотермы на основании известного соотношения [7].

В уравнении Гаркинса–Юра коэффициент пропорциональности К, вероятно, зависит от природы и неоднородности поверхности твердого тела, что может исказить результаты определения $S_{уд}$, поэтому расчет по этому методу является лишь приближенным.

Таким образом, изотермы адсорбции позволяют оценить удельную поверхность адсорбентов

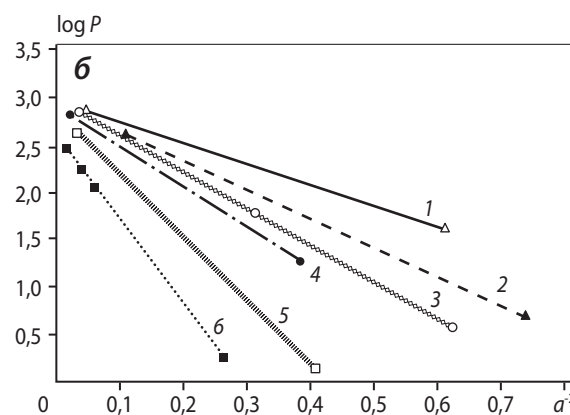


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота на изученных порошках, полученные методами БЭТ (а) и Гаркинса–Юра (б)
 1 – Al-1,5%Ca-1,5%La (к), 2 – Al-1,5%Sm (к), 3 – Al-3%Ce (к), 4 – Al-1,5%Sm (ф), 5 – Al-3%Y (ф), 6 – Al-3%Ce (ф)

Значения удельной поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$), вычисленные тремя разными методами

Метод расчета	Адсорб. пар	$w_0, \text{Å}^2$	Адсорбент					
			Al-1,5%Sm (ф)	Al-1,5%Sm (к)	Al-3%Ce (ф)	Al-3%Ce (к)	Al-3%Y (ф)	Al-1,5%Ca-1,5%La (к)
БЭТ	N_2	16,2	$20 \pm 0,02$	$7 \pm 0,02$	$26 \pm 0,1$	$10 \pm 0,03$	$23 \pm 0,02$	$4 \pm 0,04$
Гаркинса-Юра	N_2	16,2	$20 \pm 0,31$	$5 \pm 0,30$	$24 \pm 0,33$	$8 \pm 0,4$	$21 \pm 0,34$	$4 \pm 0,13$
ТДА	Ar	17,6	$21 \pm 0,1$	$6 \pm 0,1$	$25 \pm 0,22$	$10 \pm 0,1$	$22 \pm 0,15$	$3 \pm 0,14$

относительным методом с точностью около 20 %. Как видно из таблицы, данные, полученные тремя методами, хорошо согласуются между собой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены несколько методов определения удельной поверхности высокодисперсных порошков на основе алюминия. Показаны их достоинства и недостатки. На каждом адсорбенте были использованы газы-адсорбаты (азот, аргон). Все изотермы были интерпретированы соотношениями БЭТ и Гаркинса-Юра.

Для практического применения приведена таблица, где собраны данные по величине $S_{\text{уд}}$ изученных порошков Al-1,5%Sm (ф, к), Al-3%Ce (ф, к), Al-3%Y (ф), Al-1,5%Ca-1,5%La (к). При анализе полученных результатов можно сделать вывод, что все 3 способа хорошо подходят для оценки удельной поверхности данных образцов.

Однако мы отдаем предпочтение методу БЭТ, поскольку он основан на анализе участков изотерм адсорбции в области до начала капиллярной конденсации (для N_2 при $T = 77 \text{ К}$ обычно измеряется область значений P/P_0 до 0,35) и имеет ряд преимуществ перед другими: во-первых, высокую точность; во-вторых, адсорбция обычно применяемых инертных газов (азот, криптон) не влияет

на поверхность адсорбента после измерения. Построение изотерм адсорбции в интервале относительного давления адсорбата от 0 до 1 дает нам возможность, используя классификацию БДДТ, судить о наличии пористости в адсорбенте, виде пор и о характере взаимодействия адсорбата с адсорбентом.

Авторы признательны коллегам из лаборатории ВАМИ (г. Волгоград) В. Г. Гоциенко и В. К. Щербакову, а также коллегам из филиала ГНИИХТЭОС (г. Саратов) Э. К. Добренскому и С. И. Малашину за содействие и помощь в получении порошков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комаров В. А., Дроздова В. М., Черникова Е. А. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23, № 10. С. 1141–1151.
2. Никитин Ю. И., Петасюк Г. А. // Сверхтвердые материалы. 2008. № 1. С. 77–93.
3. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. Vol. 60, № 2. P. 309–319.
4. Буянова Н. Е., Карнаухов А. П. Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. Новосибирск: Наука, 1965.
5. Harkins W. D., Jura. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1944. Vol. 66, № 8. P. 1362–1366.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970.
7. Карнаухов А. П. // Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 123–154.