

УДК: 544.723

В.В. Кутаров¹, В.Н. Шевченко¹, Ю.Л. Зуб²

АДСОРБЦИЯ В ОТКРЫТЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МИКРОПОРАХ

¹ Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, НИИ физики
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина, E-mail: v.kutarov@onu.edu.ua

² Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

Предложено уравнение изотермы адсорбции в цилиндрических порах с диаметром, равным 1-4 ван-дер-ваальсовских диаметров молекулы адсорбата. Оно получено в рамках теории объемного заполнения микропор, согласно которой заполнение пор молекулярным ассоциатом-кластером без поверхностного натяжения происходит подобно капиллярной конденсации.

Уравнение объемного заполнения формально подобно уравнению Кельвина с определяющим параметром – потенциальной энергией кластера. Полученное уравнение проверено на примере адсорбции азота на материале Дависил и метанола на силикагеле.

Ключевые слова: адсорбция, изотерма, адсорбат, молекулярный ассоциат, объемное заполнение пор

ВВЕДЕНИЕ

Исследование адсорбционных процессов в микропорах представляет большой интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и в силу многочисленных технологических приложений, в т.ч. и в нанотехнологиях. Известно, что адсорбционное равновесие и молекулярный транспорт в микропорах происходят при существенном влиянии потенциального поля стенки пор. Причины, приводящие к усилению адсорбционного потенциала в микропорах, были установлены еще в начале прошлого века в работах Поляни и Де Бура. Позднее Эверетт и Пауль предприняли попытку теоретически решить весьма трудную задачу расчета энергии взаимодействия молекул адсорбата со стенками микропор. Определяющим параметром при этих расчетах является не собственно размер поры (диаметр цилиндра), а отношение размера поры к ван-дер-ваальсовскому диаметру молекулы адсорбата [1, 2]. Кроме того, в результате исследований, проведенных Эвереттом и Паулем, был определен интервал размеров пор, в котором потенциал стенки является определяющим. Так, для цилиндрических капилляров этот интервал

определен как $1 < \frac{2r}{\sigma} < (3-4)$, где r – радиус цилиндра; σ – ван-дер-ваальсовский диаметр молекулы адсорбата [1, 2]. Левая граница интервала определена строго. Правая граница интервала изменяется в довольно широких пределах в зависимости от действительной формы пор, от характера взаимодействия в поре (дисперсионное, кулоновское), а также кооперативных эффектов, возникающих при переходе от микропор к мезопорам. При увеличении степени заполнения такого канала каждая молекула может блокировать движение других молекул, и адсорбцию в каналах таких размеров можно рассматривать как процесс в одномерной (1D) системе. Статистическая физика четко определяет, что в 1D-системах при повышении плотности не происходит фазовый переход (конденсация), так как в системе нет критического зародыша и не возникают устойчивые зародыши новой фазы с макроскопическими большими временами жизни [3].

Такой особый характер заполнения микропор позволил Пирсу, Уайли, Смиту [4] и независимо Дубинину [5] в 1947 г. постулировать особый механизм адсорбции в порах нанометрового размера. Он определяет процесс

адсорбции не как послойное образование пленки конденсата на стенках поры, а их объемное заполнение. Эти представления были положены в основу теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), согласно которой заполнение пор адсорбатом происходит в процессе не аналогичном, а формально подобном капиллярной конденсации – флуктуационному, спонтанному заполнению пор.

При формализации ТОЗМ М. Дубинин и Л. Радускевич основывались на потенциальной теории адсорбции Поляни, согласно которой величина заполнения $\theta = f(A)$ проявляется однозначной функцией адсорбционного потенциала A [1, 5]. Величина θ определяется как отношение объема пор, заполненных при некотором относительном давлении адсорбата в объемной фазе x , к общему объему пор, а адсорбционный потенциал (дифференциальная молярная работа адсорбции) по определению

М. Дубинина определяется как $A = RT \ln \frac{1}{x}$, где

x – относительное давление адсорбата в объемной фазе. Теория объемного заполнения микропор и различные модификации уравнения Дубинина-Радускевича нашли широкое применение при анализе процессов адсорбции на микропористых адсорбентах [6, 7].

Здесь следует обратить внимание на то, что в уравнениях изотермы адсорбции ТОЗМ не отражено определяющее положение ТОЗМ о подобии между механизмами объемного заполнения микропор и капиллярного заполнения мезопор. Цель данной работы – получение уравнения изотермы адсорбции в рамках основного положения ТОЗМ.

ТЕОРИЯ

Напомним основные положения ТОЗМ. Объемное заполнение поры адсорбатом происходит в процессе, подобном процессу капиллярной конденсации. При этом подчеркивается, что процессы объемного заполнения и капиллярной конденсации не идентичны и речь идет лишь о сходстве в формальном описании обоих процессов [6, 7]. Принципиальное различие объемного заполнения пор от капиллярной конденсации в поре состоит в том, что в первом случае в поре

формируется молекулярный ассоциат-кластер без поверхностного натяжения, а во втором случае происходит фазовый переход с образованием конденсированной фазы.

Описание процесса капиллярной конденсации проводится в рамках уравнения макроскопической термодинамики – уравнения Кельвина, определяющим параметром в котором является поверхностная энергия. Согласно основной посылке ТОЗМ, образование молекулярного ассоциата при объемном заполнении пор формально должно описываться уравнением, подобным уравнению Кельвина.

Ю. Товбин предложил аналог уравнения Кельвина, определяющим параметром в котором является не поверхностное натяжение, а потенциальная энергия молекулярного ассоциата ε [8]:

$$x = \exp\left(-\frac{Z_{01}\varepsilon}{RT r}\right), \quad (1)$$

где Z_{01} – параметр размерности длины.

В дальнейшем, для определенности, будем рассматривать модель цилиндрической поры. Фазовое состояние адсорбированных молекул в цилиндрической микропоре проанализировано в работах [2, 9].

Уравнение (1) описывает процесс объемного заполнения пор, размер которых не превышает 4σ . Для пор с размером более 4σ взаимное влияние стенок становится пренебрежимо мало, и на стенках поры образуется устойчивая пленка конденсата. Уравнение (1) будет положено в основу получения уравнения изотермы адсорбции в микропорах.

Примем, основываясь на работе [8], в первом приближении $Z_{01}/r = \rho^{-1}$, $\rho = 2\pi/\sigma$ и запишем уравнение (1) в следующем виде:

$$x = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT\rho}\right). \quad (2)$$

Для того, чтобы воспользоваться формулой (2), необходимо знать величину ε . Потенциальная энергия молекулярного ассоциата зависит от диаметра микропоры [1, 2].

Сложные теоретические расчеты энергии взаимодействия в очень тонких порах для ряда модельных систем, практическое исполь-

зование которых крайне затруднительно, были проведены Эвереттом и Паули [2] для потенциала Леннард-Джонса и представлены как $\varphi(\rho)$ – зависимость меры повышения потенциальной энергии молекул адсорбата в поре ε по отношению к потенциальной энергии взаимодействия на открытой плоской бесконечной поверхности ε_0 . В цилиндрической поре при $\rho = 2$ потенциал увеличивается более чем на пятьдесят процентов. Даже для $\rho = 3$ увеличение потенциала весьма существенно.

Для практических расчетов зависимости $\varphi(\rho)$ для $1 < \rho \leq 4$ в данной работе предложено аппроксимирующее правую ветвь потенциальной кривой, представленной [1, 2], следующее простое приближение:

$$\varphi = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\rho}{\rho - B} \quad (3)$$

Постоянную величину B можно определить, исходя из значения энергии потенциальной ямы при условии $\rho \rightarrow 1$. Тогда из уравнения (3) получено:

$$B = 1 - (\varphi)_{\rho \rightarrow 1}^{-1} \quad (4)$$

Формула (3) описывает приведенные в [2] результаты с максимальным относительным отклонением $\delta = \pm 5.7\%$.

Так как правая граница процесса объемного заполнения в микропорах не может быть определена точно, в данной работе предлагается величину θ определять как отношение объема адсорбата V в поре при произвольном значении заполнения поры для $1 < \rho \leq 4$ к объему адсорбата в поре на левой границе интервала $1 < \rho \leq 4$ с диаметром V_0 :

$$\theta = \frac{V}{V_0} \approx \frac{2\pi rL}{\pi \sigma L} \approx \rho \quad (5)$$

где L – длина участка цилиндрической поры. Представленная формулой (5) связь между θ и ρ справедлива, в общем, для адсорбционных систем [1].

Таким образом, уравнение (3) с учетом формул (4) и (5) можно записать следующим образом:

$$\varphi = \frac{\theta}{\theta - [1 - (\varphi)_{\rho \rightarrow 1}^{-1}]} \quad (6)$$

Перепишем формулу (2) в следующем виде:

$$x = \exp\left(-\frac{\varphi_0 \varphi}{\rho}\right), \quad \text{где } \varphi_0 = \frac{\varepsilon_0}{RT} \quad (7)$$

Подставляя формулу (6) в уравнение (7) и решая его относительно θ , получаем следующее уравнение изотермы адсорбции в микропорах:

$$\theta = \left[1 - (\varphi)_{\rho \rightarrow 1}^{-1}\right] + \frac{\varphi_0}{\ln x} \quad (8)$$

В условиях равновесия потенциальная энергия молекулярного ассоциата равна адсорбционному потенциалу объемной фазы для величины x , соответствующей правой границе интервала микропор. Тогда уравнение (8) удобнее переписать в следующем виде:

$$\theta = \left[1 - (\varphi)_{\rho \rightarrow 1}^{-1}\right] + \frac{\ln x_n}{\ln x} \quad (9)$$

где x_n – величина относительного давления адсорбата в объемной фазе, соответствующая на изотерме адсорбции правой границе интервала микропор.

Уравнение (9) целесообразно записать в переменных, принятых в ТОЗМ:

$$\theta = B + \frac{A_0}{A} \quad (10)$$

где A и A_0 – величины адсорбционного потенциала при произвольном и максимальном заполнении поры, которые определяются в зависимости от относительного давления адсорбата в объемной фазе x и x_0 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера применения уравнения (10) для описания процесса адсорбционного равновесия в микропорах рассмотрим изотермы низкотемпературной адсорбции азота на силикагеле марки Davisil E и F [10] и адсорбции метанола при $T = 300$ К на силикагеле [11].

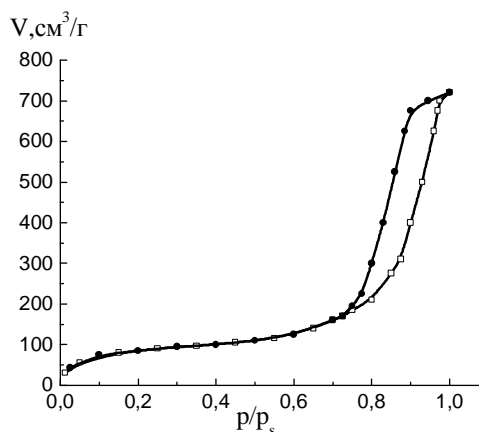


Рис. 1. Изотерма адсорбции-десорбции азота на силикагеле Davisil E [10]

На рис. 1 приведена изотерма низкотемпературной адсорбции азота на Davisil E. Для анализа рассматриваемых изотерм необходимо определить характерные области монослойного и полислойного заполнения, область капиллярных конденсации и испарения. Такой анализ проводится либо в рамках теории БЭТ, либо в рамках теории Френкеля-Холси-Хилла (ФХХ) [1]. В дальнейшем будем проводить анализ изотерм в рамках теории ФХХ. Уравнение изотермы адсорбции ФХХ имеет следующий вид:

$$\theta = \frac{V}{V_m} \left(\frac{b}{\ln x} \right)^\alpha \quad (11)$$

В уравнении (11) θ – толщина пленки адсорбата, V и V_m – текущее значение адсорбции и величина адсорбции в насыщенном монослое, b и α – параметры уравнения ФХХ [1]. Для определения параметров V_m , b и α в уравнении (11) экспериментальную изотерму перестраивают в координатах [1]:

$$\ln(-\ln x) = f(\ln V) \quad (12)$$

На рис. 2 можно выделить три характерные точки. Первая, крайняя слева, точка излома характеризует образование монослоя $V_m = 76.0 \text{ см}^3/\text{г}$, $x_m = 0.12$. Вторая, средняя точка излома, характеризует переход от полислойного заполнения к капиллярной конденсации. Её координаты $V = 229.8 \text{ см}^3/\text{г}$, $x = 0.76$. Это нижняя точка петли гистерезиса. Для этой точки $\theta = 3.02$. Третья, крайняя справа точка, лежит в области капиллярной

конденсации. Её природа в данной статье не анализируется. Согласно принятым в настоящее время в теории адсорбции допущениям величину θ , определенную в рамках уравнения (12), и величину θ , введенную в уравнение (5), следует считать равными [1].

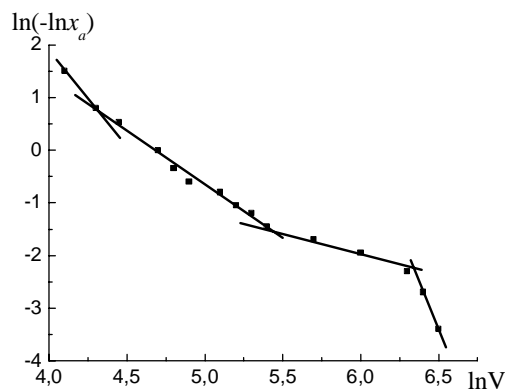


Рис. 2. Изотерма адсорбции азота кремнеземом Davisil F в координатах $\ln(-\ln x_a) - \ln V$

Таким образом, при анализе приведенных изотерм было установлено, что область микропор (пор, для которых выполняется условие $1 < \rho < 4$), наблюдается для следующих интервалов относительных давлений адсорбата в объемной фазе: при низкотемпературной адсорбции азота на образцах Davisil E – $0.1 < x < 0.7$ ($V_0 = 77 \text{ см}^3/\text{г}$), Davisil F – $0.2 < x < 0.7$ ($V_0 = 70 \text{ см}^3/\text{г}$) и при адсорбции метанола на силикагеле – $0.12 < x < 0.76$ ($V_0 = 76 \text{ см}^3/\text{г}$).

Полученные данные согласуются с известными в литературе результатами по исследованию микропористых адсорбентов [1, 10, 11]. Однако для рассматриваемых изотерм состояние адсорбата в малой области, справа от нижней точки петли гистерезиса, определить точно крайне сложно. Обычно в этой малой области адсорбционный процесс рассматривают как кооперативный переход от объемного заполнения к пленочной конденсации [1].

Как было показано выше, все параметры уравнения (9) определены строго теоретически. Однако для практических целей их удобнее определять расчетным путем из экспериментальной изотермы. Для этого часть изотермы для значений x , соответствующих области микропор, следует построить в координатах $\theta = f[(\ln x)^{-1}]$. Величина θ опре-

деляется как отношение произвольного значения величины адсорбции V участка изотермы для области микропор к значению V_0 – величине адсорбции, соответствующей левой границе микропор.

На рис. 3 представлен участок изотермы, изображенной на рис. 1, в координатах $\theta = f[(\ln x)^{-1}]$. Аналогичный анализ был приведен и для остальных двух изотерм. Из графиков четко видно, что в указанных интервалах изменение величины x участки изотермы с достаточной для практических расчетов степенью точности могут быть представлены прямой линией, что позволяет вычислить определяющие параметры уравнения (9).

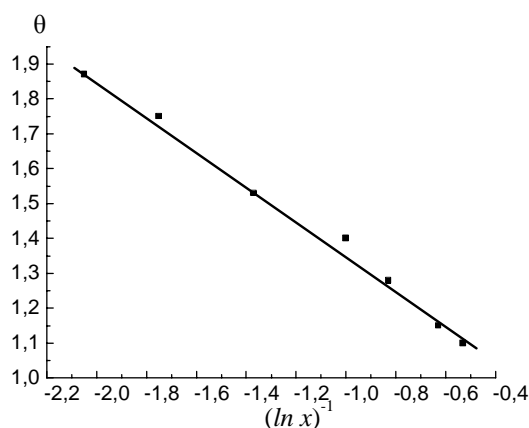


Рис. 3. Участок изотермы, изображенной на рис. 1, в координатах $\theta - (\ln x)^{-1}$

Они имеют следующие значения: для низкотемпературной адсорбции азота на образцах Davisil E $\varphi = 6.25$, $x_0 = 0.62$; Davisil F $\varphi = 5$, $x_0 = 0.54$ и для адсорбции метанола на силикагеле $\varphi = 12.5$, $x_0 = 0.60$. С этими значениями определяющих параметров уравнение (9) описывает участки рассматриваемых

изотерм в области микропор с максимальным относительным отклонением $\pm\delta = 8.3\%$.

Уравнение (10) можно записать в виде:

$$\frac{\theta}{B} = 1 + \frac{A_0}{B A} \quad (13)$$

и рассматривать как обобщенное уравнение изотермы адсорбции в области микропор (рис. 4).

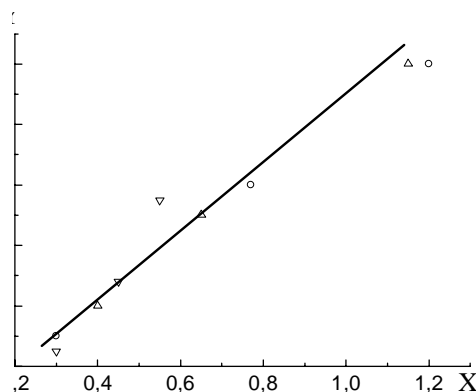


Рис. 4. Обобщенная зависимость для изотерм адсорбции в области микропор.

$$Y = \frac{\theta}{B}; X = \frac{A_0}{B A}$$

ВЫВОДЫ

В рамках основного положения ТОЗМ предложено новое уравнение для описания изотермы адсорбции в области микропор $1 < \frac{2r}{\sigma} < (3-4)$. Оно содержит два определяющих параметра, зависящих от потенциальной энергии молекулярного ассоциата на границах интервала $1 < \frac{2r}{\sigma} < (3-4)$.

Адсорбція у відкритих циліндричних мікропорах

В.В. Кутаров, В.М. Шевченко, Ю.Л. Зуб

Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, НДІ фізики
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна, v.kutarov@onu.edu.ua
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Запропоновано рівняння ізотерми адсорбції в циліндричних порах з діаметром, що дорівнює 1-4 ван-дер-ваальсовських діаметрів молекули адсорбату. Воно отримано в рамках теорії об'ємного заповнення мікропор, згідно якої заповнення пор молекулярним асоціатом-кластером без поверхневого натягу відбувається подібно капілярній конденсації.

Рівняння об'ємного заповнення формально аналогічно рівнянню Кельвіна з визначальним параметром – потенційною енергією кластера. Отримане рівняння перевірено на прикладі адсорбції азоту на матеріалі Давісил та метанолу на силікагелі.

Ключові слова: адсорбція, ізотерма, адсорбат, молекулярний асоціат, об'ємне заповнення пор

Adsorption in open cylindrical micropores

V.V. Kutarov, V.N. Shevchenko, Yu.L. Zub

Mechnikov Odessa National University, Physical Research Institute
2 Dvoryanskaya Str., Odessa, 65082, Ukraine, v.kutarov@onu.edu.ua
Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

An equation of the adsorption isotherm for cylindrical pores with the diameter of 1-4 Van-der-Waals diameters of the adsorbate molecule has been suggested. It was obtained within the theory of volume filling of micropores where the pores are filling with molecular associate-cluster without surface tension similar to the process of capillary condensation.

The equation of volumetric filling is formally analogous to Kelvin equation with the potential energy of the cluster as the key parameter. The resulting equation was tested for the adsorption of nitrogen on Davisil and methanol on silica gel.

Keywords: adsorption, isotherm, adsorbate, molecular associate, voluminal filling of pores

ЛИТЕРАТУРА

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – Москва: Мир, 1984. – 310 с.
2. Everett D.H., Powl I.C. Adsorption in slit-like and cylindrical micropores in the Henry's law region. A model for the microporosity of carbons // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1976. – V. 72, N 3. – P. 619–623.
3. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. – Москва: Наука, 1964. – 567 с.
4. Pierce C., Wiley I.W., Smith R.N. Capillarity and surface area of charcoal // J. Phys.Chem. – 1948. – V. 53, N 5. – P. 669–683.
5. Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Радушкевич Л.В. Сорбция и структура активных углей // Журн. физ. химии. – 1947. – Т. 21, № 11. – С. 1351–1362.

6. Дубинин М.М. Современное состояние теории объемного заполнения микропор углеродных адсорбентов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1991. – № 1. – С. 9–30.
7. Поляков Н.С., Петухова Г.А., Гурьянов В.В., Гурьянова Н.Л. Процессы адсорбции на непористых супермикропористых адсорбентах // Изв. АН России. Сер. хим. – 2003. – № 5. – С. 1021–1027.
8. Товбин Ю.К. Молекулярная теория сферических капель в паровой фазе // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 10. – С. 1882–1891.
9. Товбин Ю.К., Еремич Д.В. Сферические частицы в малых пористых сфероцилиндрических системах: фазовые диаграммы и коэффициенты переноса // Изв. АН России. Сер. хим. – 2003. – № 11. – С. 2208–2219.
10. Kuchma O.V., Zub Yu.L., Dabrowski A. Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications // Proc. X Polish-Ukrainian Symposium (Sept. 26-30, 2006, Lviv-Uzlyssa, Ukraine). – Part 1, P. 187–190.
11. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. – Киев: Наукова думка. 1982. – 216 с.

Поступила 29.03.2013, принята 02.04.2014