

УДК 539.217.1 + 661.183

ДИФФУЗИОННАЯ ДИАГНОСТИКА МИКРО- И МЕЗОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АДсорбЕНТОВ

В. А. Крейсберг, В. П. Ракчеев

(кафедра физической химии)

Разработан новый метод диагностики морфологии микро- и мезопористой структуры адсорбентов и катализаторов. Это динамический, высоко чувствительный десорбционно-кинетический метод с масс-спектрометрическим анализом потоков десорбирующегося в высокий вакуум адсорбата. После предварительной адсорбции при низком парциальном давлении газа при температуре жидкого азота производится вакуумирование системы и масс-спектрометрическая регистрация потока десорбирующегося газа. Различие в диффузионном торможении транспорта газа в порах разной морфологии приводит к существенному различию вида изотермических кинетических кривых десорбции, из которых могут быть определены соответствующие коэффициенты диффузии. Были измерены коэффициенты диффузии кислорода при 77,5 К из микро- и мезопористых образцов: цеолитов NaA и NaX и кремнезема КСМ-6С. Обнаруженная прямая пропорциональная зависимость начального коэффициента кнудсеновской диффузии кислорода от среднего диаметра пор d_n в диапазоне изменения диаметра пор от 0,8 до 3,0 нм $D_0(\text{O}_2)[\text{см}^2/\text{с}] = 8,93 \cdot 10^{-13} d_n [\text{нм}]$ позволяет создать модель соответствия диффузионно-транспортных характеристик и параметров мезопористой структуры. Предложенный десорбционно-кинетический метод не диагностирует макропоры, что позволяет изучать микропористость и в присутствии пор большего диаметра. Благодаря высокой чувствительности масс-спектрометрического анализа к потокам десорбирующегося газа открывается возможность изучать поверхностные микропоры чрезвычайно малого объема ($10^{-10} \text{ см}^3/\text{г}$).

Наличие макро-, мезо- и микропор на поверхности твердых тел влияет на адсорбционные, диффузионные, механические, капиллярные и др. свойства этих систем, зависящие от пористости, и определяет многие важнейшие особенности протекания адсорбционных и каталитических процессов на них. Согласно классификации IUPAC [1], к макропорам относятся поры со средним диаметром

> 50 нм, к микропорам – поры с диаметром < 2 нм, к мезопорам – поры промежуточного размера 2–50 нм. Особую роль в указанных процессах играют микропоры, играющие роль «молекулярных сит» в твердом теле. Наличие микропор в адсорбентах и катализаторах приводит к существенному замедлению транспорта адсорбата или компонентов каталитической реакции. В отличие от

макро- и крупных мезопор, для изучения морфологии которых весьма результативны существующие адсорбционные методы (ртутная порометрия, полные адсорбционно-десорбционные изотермы, включающие область капиллярной конденсации), структура микропор в адсорбентах и катализаторах не может быть полностью диагностирована одним методом. Это касается как геометрических факторов (объем, размер и форма пор), так и энергетических (влияние химии поверхности пор на силу адсорбционного взаимодействия).

Начиная с работ Дубинина [2], Киселева [3], Баррера [4], общепринятым методом обнаружения микропор на поверхности твердых тел является Г-образная форма равновесной изотермы адсорбции или десорбции. Из изотермы адсорбции газов (азот, кислород, аргон и др.) при температуре жидкого азота и паров (вода, аммиак, углеводороды и др.) при комнатной и более высокой температуре на микропористой поверхности можно определить, следуя теории объемного заполнения микропор Дубинина [2], объем пор. Для отдельных типов адсорбентов удалось найти связь параметров изотермы равновесной адсорбции с диаметром микропор. Проблема изучения микропор равновесными адсорбционными методами становится практически неразрешимой, если объем микропор в твердом теле небольшой и если помимо микропор присутствуют еще и более крупные поры.

Кроме адсорбционных методов пористость адсорбентов изучали также и другими методами: Фурье-ИК-спектроскопией [5], по рассеиванию нейтронов [6], методом ЯМР [7]. В единичных работах [8], появившихся в последнее время, по изучению динамики адсорбции паров в микропористых средах, носящих, как правило, описательный характер и не касающихся проблемы диагностирования морфологии пор, используются в основном волюмометрический или хроматографический методы регистрации, по чувствительности значительно уступающие масс-спектрометрическому методу.

Для изучения морфологии микро- и мезопор предлагается использовать не равновесные адсорбционно-десорбционные методы, возможности которых для изучения ультрапористости весьма ограничены, а динамический, высоко чувствительный десорбционно-кинетический метод с масс-спектрометрическим анализом потоков десорбирующегося в высокий вакуум адсорбата, ранее используемый нами для изучения газовой выделенности и газотранспортных характеристик кристаллических, аморфных и стеклообразных кремнезёмов и глинозёмов [9–13]. Сущность нового метода диагностики микро- и мезопор заключается в следующем.

После предварительной адсорбции при низких парциальных давлениях газов (кислород, азот, аргон и др.) при температуре жидкого азота производится вакуумирование системы и через 200 с – масс-спектрометрическая регистрация потока газа, десорбирующегося при той же температуре из микропористого образца в высокий вакуум. Различие в диффузионном торможении транспорта газов в порах разной морфологии приводит к существенному различию вида изотермических кинетических

кривых десорбции, из которых могут быть определены соответствующие коэффициенты диффузии.

Для полидисперсных материалов с объемной пористостью диффузия газа из пористого тела в вакуум радиально симметрична и описывается общими уравнениями диффузии из сферы, справедливыми для всех стадий диффузии,

$$I = \frac{2mC_0 s^2 \rho^2 D}{3B} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 s^2 \rho^2 D}{9} t\right), \quad (1)$$

$$C = \frac{6C_0}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 s^2 \rho^2 D}{9} t\right). \quad (2)$$

На начальной и средней стадиях диффузии удобнее пользоваться более простыми уравнениями:

$$I = \frac{mC_0 s \rho D}{B} \left[\frac{1}{(\pi D t)^{0,5}} - \frac{s \rho}{3} \right], \quad (3)$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 2s \rho \left(\frac{D}{\pi} \right)^{0,5} t^{0,5} + \frac{s^2 \rho^2 D}{3} t, \quad (4)$$

где ρ – плотность, s – удельная поверхность, m – навеска, B – коэффициент чувствительности масс-спектрометра в отношении потока соответствующего газа, I – интенсивность ионного тока молекулярного пика в масс-спектре, t – время, C_0 и C – начальная и текущая концентрации диффузанта в твердом теле. Текущая концентрация C определялась интегрированием зависимости $I(t)$, а начальная концентрация C_0 определялась двумя способами: по величине предварительной адсорбции и экстраполяцией кинетической зависимости $I(t)$ или $C(t)$ к началу времени десорбции газа по уравнениям (3) и (4). Совпадение вычисленных двумя способами значений C_0 указывает на

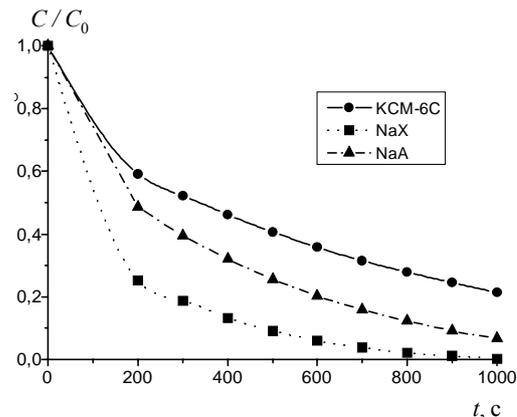


Рис. 1. Кинетика десорбции кислорода при 77,5 К из образцов с различной пористостью

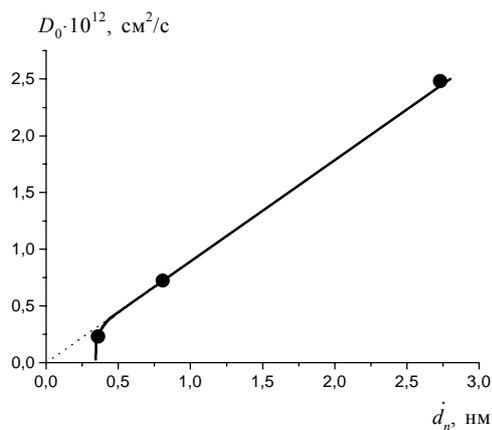


Рис. 2. Зависимость начального коэффициента диффузии кислорода при 77,5 К от среднего диаметра пор

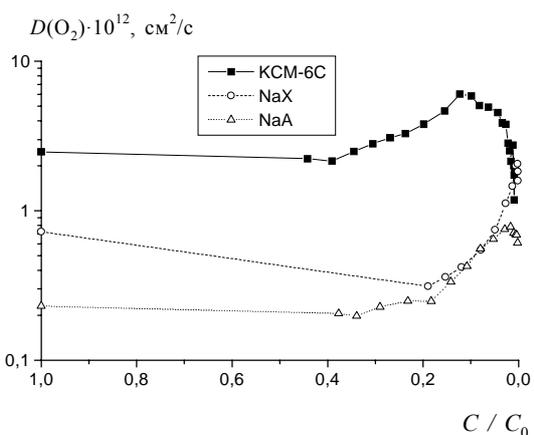


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии кислорода при 77,5 К

то, что весь адсорбированный газ находится на поверхности микро- и мезопор и, наоборот, несовпадение свидетельствует, что доля адсорбированного газа на поверхности макропор и (или) на открытой поверхности существенна и таким образом может быть определена.

Разработанный алгоритм расчета коэффициента диффузии включал также учет дисперсионного распределения по размерам частиц и коэффициент формы, учитывающий отклонение формы частиц от идеальной.

В качестве адсорбата и диффузанта был выбран кислород, поскольку он имеет меньший, по сравнению с азотом, кинетический диаметр молекулы и меньший квадрупольный момент, обуславливающий ион- и диполь-квадрупольное взаимодействие.

Объектами исследования были модельные адсорбенты с известной структурой микро- и мезопор: цеолиты NaA и NaX с трехмерной сеткой каналов-микропор и кремнезем глобулярной структуры КСМ-4С с одномодульной структурой мелких мезопор. Вакуумно-термическое обезгаживание адсорбентов проводилось в напускной системе масс-спектрометра непосредственно перед началом адсорбционно-десорбционного эксперимента. Структурные характеристики этих образцов даны в табл. 1.

Фракционный состав и средний размер частиц $a_{cp} = \sum n_i a_i^3 / \sum n_i a_i^2$ были определены микроскопически, общая удельная поверхность s_n , включающая внутреннюю поверхность пор, измерена методами БЭТ и ДРК, внешняя удельная поверхность s (без поверхности пор) была оценена из среднего размера частиц, дисперсионной функции распределения по размерам частиц и коэффициента формы, кажущаяся плотность частиц ρ была определена из истинной плотности и пористости материала.

В случае высоко дисперсных адсорбентов с объемной микро- и мезопористостью весь адсорбированный кислород находится на поверхности стенок пор и удаляется в вакуум с различной скоростью в зависимости от размеров пор (рис. 1).

В случае высоко дисперсных образцов с макропористостью (на рис. 1 не приведены) почти весь адсорбированный кислород удаляется на начальной стадии десорбции до начала масс-спектральной регистрации.

С помощью уравнений (3) и (4) были определены коэффициенты диффузии кислорода D_0 при 77,5 К на начальной стадии десорбции кислорода из цеолитов NaA и NaX и кремнезема КСМ-6С. Значения D_0 и C_0 при соответствующем относительном давлении кислорода p/p^0 приведены в табл. 2.

В табл. 2 приведены также значения среднего диаметра пор d_n , соответствующие эффективным диаметрам каналов цеолитов [14] и диаметру устья пор для глобулярной модели кремнезёмов [15], который определяется по формуле $d_n = 2,8 v_n / s_n$, где v_n и s_n – удельные объем и поверхность пор. Зависимость коэффициента диффузии кислорода D_0 от среднего диаметра пор d_n прямо пропорциональна (рис. 2) для образцов цеолита NaX и кремнезема КСМ-6С в диапазоне изменения диаметра пор от 0,8 до 3,0 нм $D_0(\text{O}_2)$ [cm^2/c] = $8,93 \cdot 10^{-13} d_n$ [нм]. Это подтверждает кнудсеновский характер механизма диффузии кислорода при температуре жидкого азота. Для цеолита NaA, для которого диаметры молекулы и канала становятся близки, наблюдается отклонение от этой зависимости, обусловленное вкладом поверхностного механизма диффузии.

Таблица 1

Структурные характеристики изученных образцов

Образец	Фракция, мкм	a_{cp} , мкм	s_n , м ² /г	s , м ² /г	ρ , см ³ /г
Кремнезем КСМ-6С	1,7–5,8	3,98	248	1,33	1,361
Цеолит NaX	1,2–1,5	1,29	(859)	3,86	1,805
Цеолит NaA	0,5–1,7	1,13	(819)	5,16	1,543

Т а б л и ц а 2

Результаты десорбционно-диффузионных исследований модельных пористых образцов

Образец	C_0 , мкмоль/г	$p/p^0 \cdot 10^5$	$D_0 \cdot 10^{13}$, см ² /с	d_n , нм
Кремнезем КСМ-6С	2,61±0,05	1,92±0,02	24,8±1,2	2,73±0,08
Цеолит NaX	5,03±0,10	1,99±0,02	7,23±0,36	0,81±0,01
Цеолит NaA	4,76±0,09	1,77±0,02	2,30±0,11	0,36±0,01

Зависимость D_0 от d_n должна пройти через точку ($d_n = 0,343$ нм, $D_0 = 0$), соответствующую кинетическому диаметру молекулы кислорода, поскольку поры диаметром меньшим, чем это значение, не могут быть диагностированы предложенным методом.

Расчет значений коэффициента диффузии кислорода для средней и конечной областей диффузии по уравнениям (1) и (2) показывает (рис. 3), что существует концентрационная зависимость коэффициента диффузии, аналогичная наблюдаемым для диффузии других газов в пористых средах.

Таким образом, предлагаемая модель соответствия диффузионно-транспортных характеристик и параметров микропористой структуры позволяет определить средний диаметр микро- и мезопор по значению коэффициента диффузии кислорода при температуре жидкого азота. Зная эффективный диаметр и внутреннюю поверхность пор, для любой геометрической модели можно рассчитать объем микро- и мезопор, сопоставимый со значением объема пор, измеренного равновесно-адсорбционным методом. С помощью предложенного десорбционно-кинетического метода можно сопоставить кинетические и равновесные характеристики адсорбции и транспорта газа

в микро- и мезопорах и не диагностировать макропоры, что позволяет изучать микропористость в присутствии пор большего диаметра. Благодаря высокой чувствительности масс-спектрометрического анализа к потокам десорбирующегося газа открывается возможность изучения поверхностных микропор чрезвычайно малого объема (10^{-10} см³/г), что невозможно сделать другими методами.

В дальнейшем предполагается установление пределов чувствительности метода к варьированию типа текстуры адсорбента (глобулярная, слоистая, волокнистая, каркасная и др.), диаметра каналов пор, формы пор, размерность сетки каналов (одномерная, трехмерная), химии поверхности стенок пор (варьирование ионообменных катионов и химии адсорбента), распределению пор по размерам (одномодальное, бимодальное), размеров десорбирующихся молекул, температуры адсорбции и десорбции, состава смеси газов; распространения метода диагностики микропористости на системы важного прикладного значения – высокодисперсные кремнеземы и глиноземы, адсорбенты и катализаторы на их основе, пористые стекла, цеолиты с переменным содержанием кремния и алюминия, оптически чистые поверхности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 99-03-32115a)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haines J.H., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., Unger K.K. // Pure Appl. Chem. 1994. **66**. P. 1739.
2. Dubinin M.M., Stoeckli H.F. // J. Colloid Interface Sci. 1980. **75**. P. 34.
3. Киселев А.В. / Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., 1953. С. 86.
4. Barrer R.M. / Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. L., 1978. P. 257.
5. Brenner A.M., Adkins B.D., Spooner S., Davis B.H. // J. Non-Crystalline Solids 1995. **185**. P. 73.
6. Ramsay J.D.F., Poinignon C. // Langmuir. 1987. **3**. P. 320.
7. Ballinger T.H., Basu P., Yates J.T. // J. Phys. Chem. 1989. **93**. P. 6758.
8. Stumpf C., von Gessler K., Reichenauer G., Fricke J. // J. Non-Crystalline Solids. 1992. **145**. P. 180.
9. Kreisberg V.A., Spivakova N.Ya. / Proc. XVII Intern. Congress on Glass. Beijing. 1995. **3**. P. 51.
10. Kreisberg V.A. / Proc. Intern. Symposium on Glass Problems. Istanbul. 1996. **1**. P. 185.
11. Kreisberg V.A., Rakcheev V.P., Spivakova N.Ya. / Fundamentals of Glass Science and Technology. Växjö. 1997. P. 93.
12. Kreisberg V.A., Spivakov M.V. / Proc. XVIII Intern. Congress on Glass. San Francisco. 1998. **C4**. P. 25.
13. Данчевская М.Н., Крейсберг В.А., Ракчев В.П., Муравьева Г.П., Панасюк Г.П., Будова Г.П., Привалов В.И., Панасюк А.Г. // Неорг. матер. 1999. **35**. С. 1243.
14. Брек Д. / Цеолитовые молекулярные сита. М., 1976. С. 650.
15. Карнаухов А.П. / Моделирование пористых материалов. Новосибирск. 1976. С. 42.

Поступила в редакцию 28.02.2000