



**В. Б. Фенелонов**

**ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ  
ФОРМИРОВАНИЯ  
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г. К. БОРЕСКОВА

**В. Б. ФЕНЕЛОНОВ**

**ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ  
ФОРМИРОВАНИЯ  
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ**

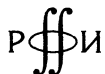
Ответственный редактор  
академик В. Н. Пармон



НОВОСИБИРСК  
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
2002

УДК 544  
ББК 24.5  
Ф 42

*Издание осуществлено при поддержке Российского фонда  
фундаментальных исследований по проекту 02-03-460004*



**Фенелонов В. Б.** Введение в физическую химию формирования супра-молекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. — Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002. — 414 с.

На основе фундаментальных закономерностей поверхностно-капиллярных явлений рассмотрены механизмы формирования пористой (супрамолекулярной) структуры катализаторов, носителей, адсорбентов и других пористых материалов и адсорбционные методы их исследований.

Монография написана в качестве вводного курса в физико-химические основы формирования пористой структуры и рассчитана на студентов, аспирантов, научных сотрудников и инженеров, специализирующихся в области синтеза и исследования гетерогенных катализаторов и других пористых материалов.

Утверждено к печати Ученым советом Института катализа  
им. Г. К. Борескова СО РАН

---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	9
<b>Глава 1. ВВЕДЕНИЕ В ОБЩУЮ ТЕОРИЮ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ</b> .....	13
1.1. Дисперсность .....	14
1.2. Способы снижения избыточной поверхностной энергии .....	15
1.3. Адсорбционная терминология .....	16
1.4. Физическая и химическая адсорбция .....	17
1.5. Силы межмолекулярного взаимодействия при физадсорбции. Общие характеристики .....	18
1.6. О прямых измерениях поверхностных сил .....	22
1.7. Основные различия между химической и физической адсорбцией .....	24
Литература .....	28
<b>Глава 2. ДИНАМИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР АДСОРБЦИИ</b> .....	29
2.1. Изменения структуры конденсированной фазы .....	—
2.2. Процессы на поверхности адсорбента .....	30
2.2.1. «Бомбардировка» поверхности .....	—
2.2.2. Среднее время «жизни» молекулы в адсорбированном состоянии .....	31
2.2.3. Поверхностная диффузия .....	—
2.3. Изотерма адсорбции Генри .....	34
2.4. Изотерма адсорбции Ленгмюра .....	35
2.5. Другие уравнения мономолекулярной локализованной адсорбции .....	36
2.6. Полимолекулярная адсорбция .....	37
2.7. Уравнение БЭТ .....	38
2.8. Величина молекулярной посадочной площадки $\omega$ в заполненном «бэтовском» монослое .....	40
Литература .....	43
<b>Глава 3. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ПЛОСКОЙ ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА</b> .....	44
3.1. Особые термодинамические свойства поверхности раздела .....	—
3.2. Основные подходы в термодинамике поверхностных явлений. Метод слоя конечной толщины .....	45
3.3. Термодинамика поверхностных избытков Гиббса .....	46
3.4. Поверхностно-активные и инактивные компоненты, «положительная» и «отрицательная» адсорбция .....	51
3.5. Применение уравнения Гиббса для анализа адсорбции .....	54
3.6. Уравнения изотерм адсорбции де Бура—Хилла и Фольмера .....	—
3.7. Джозайя Уиллард Гиббс .....	56
Литература .....	57



<b>Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ РАВНОВЕСНОЙ АДСОРБЦИИ</b> .....	58
4.1. Общие определения .....	—
4.2. Правило фаз Гиббса с учетом адсорбции на межфазовой поверхности раздела .....	60
4.3. О методах измерения адсорбции и исследования структуры поверхности ...	62
4.4. Объемный (волюмометрический) метод измерения изотерм адсорбции газов и паров .....	63
4.5. Весовой (гравиметрический) метод измерения изотерм адсорбции газов и паров .....	65
4.6. Проточные методы измерения равновесных величин адсорбции .....	67
4.7. Адсорбция из растворов .....	69
4.8. Измерение теплот адсорбции .....	70
Литература .....	74
<b>Глава 5. НАЧАЛЬНЫЕ УЧАСТКИ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И МИКРОПРИСТОСТИ ТРАДИЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ</b> .....	76
5.1. Терминология и классификация, основанные на размерах пор .....	—
5.2. Применение метода БЭТ для расчетов удельной поверхности катализаторов и адсорбентов .....	77
5.3. Пути усовершенствования модели БЭТ и поиск альтернативных решений .....	78
5.4. Сравнительный метод анализа изотерм адсорбции .....	80
5.4.1. Стандартные изотермы адсорбции .....	—
5.4.2. Сравнительный метод определения объема микропор и поверхности мезопор .....	82
5.4.3. Сравнительный метод анализа модифицированных систем .....	85
5.4.4. Преимущества и недостатки сравнительного метода анализа ИА .....	87
5.5. Теория объемного заполнения микропор .....	90
Литература .....	93
<b>Глава 6. ПАРЦИАЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ И ДРУГИЕ ПАРАМЕТРЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОНЕНТОВ МНОГОФАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И КОМПОЗИТОВ</b> .....	95
6.1. Определение активной поверхности нанесенных катализаторов традиционными методами .....	—
6.2. Универсальный адсорбционный метод определения парциальной поверхности композитов и нанесенных катализаторов .....	99
6.2.1. Двухфазные композиции .....	—
6.2.2. Многофазные композиции .....	102
6.3. Дополнительные возможности анализа распределения компонента в нанесенных катализаторах .....	103
Литература .....	106
<b>Глава 7. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ</b> .....	107
7.1. Введение .....	—
7.2. Соотношение между численным и физическим экспериментами .....	108
7.3. Методология адсорбционного численного эксперимента .....	109
7.4. Модели, используемые в современных адсорбционных численных экспериментах .....	111
7.5. Методы и некоторые результаты современных адсорбционных численных экспериментов .....	114
Литература .....	127

<b>Глава 8. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ТРЕХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ</b> .....	129
8.1. Капля жидкости на плоской поверхности, смачивание и растекание, когезия и адгезия.....	—
8.2. Адгезия между твердыми телами.....	132
8.3. Кривизна поверхности.....	135
8.4. Уравнение Лапласа.....	137
8.5. Зависимость химического потенциала $\mu$ от кривизны поверхности и уравнение Кельвина.....	140
8.6. Зависимость поверхностного натяжения от межмолекулярных взаимодействий, температуры и кривизны поверхности.....	142
8.7. Равновесная форма и поверхностное натяжение твердых фаз.....	144
8.8. Ртутная порометрия в модели индивидуальных пор.....	145
Литература.....	150
<b>Глава 9. КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ И ГИСТЕРЕЗИС</b> .....	152
9.1. Обратимая и необратимая капиллярная конденсация.....	—
9.1.1. Обратимая капиллярная конденсация.....	153
9.1.2. Необратимая капиллярная конденсация в цилиндрических порах.....	155
9.1.3. Необратимая капиллярная конденсация в других моделях пор.....	157
9.2. Расчеты распределения мезопор по изотермам адсорбции.....	161
9.3. Особенности капиллярной конденсации в системах взаимосвязанных пор.....	165
Литература.....	168
<b>Глава 10. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА (ТЕКСТУРА) ПОРИСТЫХ ТЕЛ</b> .....	170
10.1. Введение. Морфология пористых и дисперсных систем.....	—
10.2. Проблемы классификации и моделирования пористых тел.....	173
10.3. Обобщенные модели и системный набор моделей.....	178
10.4. Безмодельные характеристики супрамолекулярной структуры: плотность и пористость.....	180
10.4.1. Плотность.....	—
10.4.2. Пористость.....	181
10.5. Удельная поверхность, средние размеры частиц и пор.....	185
Литература.....	188
<b>Глава 11. ЭЛЕМЕНТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ</b> .....	190
11.1. Первичные структурные модельные элементы.....	—
11.2. Многогранники и решетки (мозаики) Вороного—Делоне.....	191
11.3. Решеточные модели и теория перколяции.....	195
11.3.1. Задача связей.....	196
11.3.2. Задача узлов.....	198
11.4. Фрактальная геометрия.....	199
11.5. Модель хаотично расположенных сфер.....	204
11.6. Статистический анализ текстуры методами количественной микроскопии и стереологии.....	208
11.7. Заключение.....	210
Литература.....	211
<b>Глава 12. МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ В ПОРИСТОМ ТЕЛЕ</b> .....	213
12.1. Глобальное и локальное равновесие т/ж/п в лабиринте пор. Домены Лапласа и Кельвина.....	214

12.2. Равновесие и перенос в адсорбционной пленке. Фольмеровские и дерягинские домены.....	216
12.3. Скорость установления равновесия.....	218
12.4. Перенос и перераспределение жидкости в простейших модельных системах.....	219
12.5. Перенос и перераспределение жидкости в элементах лабиринта пор.....	222
12.6. Стадия сушки в приготовлении нанесенных катализаторов.....	224
12.7. Некоторые особенности получения нанесенных адсорбционных катализаторов.....	229
12.8. Некоторые особенности катализаторов с жидкофазным нанесенным компонентом.....	232
Литература.....	233
<b>Глава 13. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....</b>	<b>235</b>
13.1. Принципы образования высокодисперсных систем.....	—
13.2. Общая схема фазовых превращений в гомогенных средах.....	236
13.3. Некоторые особенности процессов осаждения из водных растворов.....	240
13.4. Гетерогенное зародышеобразование.....	242
13.5. Особенности роста кристаллических частиц.....	244
13.6. Объемные изменения при твердофазных превращениях.....	249
Литература.....	253
<b>Глава 14. МЕХАНИЗМЫ АГРЕГАЦИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ И МАССООБМЕНА МЕЖДУ НИМИ.....</b>	<b>255</b>
14.1. Стабилизация и дестабилизация (коагуляция) золей.....	—
14.1.1. Силы притяжения между частицами.....	—
14.1.2. Электростатическое взаимодействие.....	256
14.1.3. О кинетике коагуляции.....	260
14.1.4. Гидрофобно/гидрофильное взаимодействие.....	261
14.2. Механизмы массообмена между дисперсными частицами.....	263
14.2.1. Переконденсация и срастание.....	—
14.2.2. Особенности срастания на стадии гидрогеля.....	266
14.2.3. Особенности срастания на стадии ксерогеля.....	—
14.3. Механизмы изменения текстуры при спекании.....	268
14.4. Механизмы спекания нанесенных катализаторов.....	271
Литература.....	274
<b>Глава 15. МЕХАНИЗМЫ И СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ СИСТЕМ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДАМИ ОСАЖДЕНИЯ.....</b>	<b>276</b>
15.1. Формирование текстуры силикагелей, получаемых золь—гель-методом.....	—
15.1.1. Стадия образования и коагуляции золя.....	—
15.1.2. Старение гидрогеля.....	277
15.1.3. Формирование текстуры силикагеля при сушке гидрогеля.....	279
15.1.4. Суммарная схема формирования текстуры силикагелей золь—гель-методом.....	285
15.2. Формирование текстуры силикагелей, осаждаемых через коагели.....	287
15.3. Особенности формирования ксерогелей, осаждаемых из алкоксидов металлов.....	290
15.4. Некоторые особенности формирования текстуры кристаллизующихся веществ.....	292
Литература.....	297

<b>Глава 16. ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b> .....	299
16.1. Введение .....	–
16.2. Структура фаз углерода и ПУМ .....	–
16.3. Традиционные методы получения ПУМ из твердых углеродсодержащих предшественников .....	302
16.3.1. Стадия коксования при получении ПУМ методом «физической активации» .....	303
16.3.2. Стадия активации при получении ПУМ методом «физической активации» .....	307
16.3.3. Получение ПУМ методом «химической активации» .....	308
16.4. Получение ПУМ из углеродсодержащих газов некаталитическими методами .....	310
16.4.1. Технический углерод (сажи) и пироуглерод .....	–
16.4.2. Сибуниты .....	313
16.5. Каталитический волокнистый углерод .....	314
16.6. Фуллерен и его ближайшие родственники .....	322
Литература .....	324
<b>Глава 17. ПОРИСТЫЕ И ДИСПЕРСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ (ТЕКСТУРОЙ): ЦЕОЛИТЫ, ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ПИЛЛАРИРОВАННЫЕ СЛОИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b> .....	326
17.1. Порядок и хаос .....	–
17.2. Цеолиты .....	328
17.2.1. Строение цеолитов и цеолитоподобных материалов .....	329
17.2.2. Механизмы формирования .....	332
17.2.3. О молекулярном механизме самоорганизации .....	336
17.2.4. Некоторые свойства цеолитов .....	340
17.3. Жидкие кристаллы .....	343
17.4. Интеркаляция и пилларированные слоистые системы .....	344
Литература .....	347
<b>Глава 18. САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ МИЦЕЛЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ С ПАВ, БИОМИНЕРАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ, БИОМИМЕТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕЗОФАЗЫ</b> .....	349
18.1. Введение .....	–
18.2. Мицеллярные системы из ПАВ .....	351
18.2.1. Общие свойства .....	–
18.2.2. Типовые трансформации мицеллярных систем .....	354
18.3. Биоминерализация .....	357
18.4. Неорганические мезопористые мезофазные материалы .....	358
18.4.1. Открытие .....	–
18.4.2. Структура и свойства мезофаз типа МСМ-41 .....	360
18.4.3. О формировании структуры МММ .....	364
18.4.4. Перспективы .....	368
Литература .....	369
<b>Глава 19. ПРИКЛАДНЫЕ ЗАДАЧИ АДсорБЦИИ</b> .....	371
19.1. Введение .....	–
19.2. Использование адсорбции для задач очистки .....	372
19.3. Использование адсорбентов для выделения компонентов газовых и жидких сред .....	374
19.4. Использование адсорбции для задач хранения .....	375
19.5. Адсорбенты как носители и диспергаторы .....	376
19.6. Адсорбенты в энергетике .....	377

19.7. Основные понятия кинетики и динамики адсорбции.....	378
19.7.1. Динамика адсорбции в изотермических условиях .....	379
19.7.2. Влияние формы изотермы адсорбции на динамику сорбции.....	381
19.7.3. Динамика неизотермической адсорбции.....	384
19.8. Схемы адсорбционно-десорбционных циклов с термической регенерацией.....	385
19.9. Метод PSA.....	386
Литература .....	388
<b>Глава 20. ПРОШЛОЕ, НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ АДСОРБЦИИ     И ТЕКСТУРОЛОГИИ (вместо заключения) .....</b>	<b>389</b>
20.1. Место текстурологии среди наук о природе .....	—
20.2. Истоки.....	391
20.3. Немного о философии естественного и неестественного развития науки.....	395
20.4. Расцвет и гибель алхимии. Теория флогистона .....	396
20.5. Открытие явления адсорбции.....	399
20.6. Переход к современности.....	401
20.7. Взгляд в будущее .....	407
Литература .....	409
<b>ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.....</b>	<b>411</b>

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Эта монография основана на расширенном курсе лекций по адсорбции и текстуре катализаторов, который автор с 1994 г. читает на факультете естественных наук Новосибирского государственного университета студентам кафедры «Катализ и адсорбция». В ходе ежегодного усовершенствования этот курс существенно изменялся, так как адсорбция и текстура тесно взаимосвязаны. И эта связь не только в том, что адсорбционные методы остаются основной определением важнейших текстурных характеристик — удельной поверхности, пористости, распределения объема по характерным размерам пор. Существенно, что многие механизмы формирования и свойства текстуры катализаторов определяются закономерностями адсорбционно-капиллярных или, в более общем случае, поверхностных явлений. А для полноты рассмотрения ряда ситуаций пришлось в минимальной форме коснуться и некоторых химических процессов и механизмов, выходящих за рамки чисто поверхностных явлений.

С течением времени наряду с термином текстура стал использоваться заимствованный у Ж.-М. Лена термин супрамолекулярная структура (см. его прекрасную монографию «Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы», Новосибирск: Наука, 1998). Супрамолекулярная химия Лена — это химия образования молекулярных ансамблей, формирующихся преимущественно за счет нековалентных межмолекулярных связей и обладающих, как правило, определенной структурной организацией. Но удачный термин супрамолекулярная структура представилось правомочным распространить на разные иерархические уровни надмолекулярной структуры (текстуры) вне зависимости от степени их упорядоченности и механизмов формирования. Особенности супрамолекулярного уровня в такой трактовке наиболее очевидны при характерном размере объектов более 1—2 нм, когда становятся допустимыми понятия *фаза* и *межфазовая поверхность* раздела. Свойства таких объектов уже зависят не только от их химического и фазового состава, но и от избыточной поверхностной энергии, взаимодействия частиц, их размеров, морфологии, кривизны поверхности и других геометрических и топологических факторов, а определяющими и в этих случаях являются преимущест-



венно нековалентные взаимодействия. И применение термина супрамолекулярная структура здесь представляется более однозначным, чем текстура, под которой часто подразумевается наличие определенной ориентации кристаллов, молекул или других структурных составляющих (например, текстура древесины, ткани и т.д.) и соответствующей анизотропии свойств.

Соответственно, супрамолекулярной структурой или текстурой в этой монографии названо пространственное строение (структура) катализатора на уровне пор, частиц и их ассоциатов. Введение этих терминов подчеркивает различие проблем и подходов при исследовании и регулировании структуры на молекулярном и супрамолекулярном уровнях.

Молекулярная структура характеризует химический и фазовый состав катализатора, определяющий его удельную каталитическую активность. Однако катализаторы с идентичным химическим и фазовым составом, но разной супрамолекулярной структурой могут существенно различаться по активности, селективности, стабильности. Эти различия обусловлены тем, что именно текстура определяет величину и доступность активной и суммарной поверхности, транспорт реагентов и отвод продуктов реакции в зерне катализатора, а также существенно влияет на его механическую прочность, теплофизические, электрические и другие свойства надмолекулярного уровня. Конечно, без химической активности нет *катализа*, но без оптимизации текстуры нет хорошего *катализатора*. Поэтому исследования и методы регулирования текстуры являются важной составляющей научных основ приготовления катализаторов.

Формирование молекулярной структуры катализатора основано преимущественно на фундаментальных закономерностях современной неорганической и координационной химии. В свою очередь, формирование супрамолекулярной структуры управляется рядом специфических механизмов и закономерностей, которые находятся вне традиционных рамок этих разделов химии, причем многие свойства и механизмы формирования супрамолекулярной структуры проявляются *после* образования частиц, т. е. вне уже сложившихся рамок супрамолекулярной химии Лена. Исследования механизмов формирования катализаторов безусловно должны, где необходимо, учитывать достижения этого нового и крайне перспективного направления химии, но одновременно необходимо решать и ряд специфических задач, связанных, например, с многообразными адсорбционно-капиллярными и поверхностными процессами, происходящими при сушке, термообработке, фазовых превращениях и прочих стадиях получения, исследования и использования катализаторов и других пористых материалов.

Именно совокупность специфических закономерностей этого уровня названа в данной монографии *физической химией супрамолекулярных структур* или *текстуринологией*, под которыми подразумеваются как общие закономерности формирования текстуры, так и методы ее контроля, без которых невозможно направленное регулирование.

Основные задачи физической химии супрамолекулярных структур в слегка шутливой форме иллюстрируют четыре гнома на обложке. Это —

описать и измерить текстурные характеристики пористого тела, понять законы их формирования, а затем — направленно регулировать. А если более серьезно — то это новое междисциплинарное направление, которое интенсивно развивается, и многие проблемы, рассмотренные в монографии на качественном уровне, уже нашли модельные количественные решения.

Содержание монографии может быть условно разделено на три части. В первой (главы 1—9) рассмотрены фундаментальные закономерности физической адсорбции и ряда других физико-химических явлений, происходящих на границе раздела фаз, и основанные на них адсорбционные методы исследования пористых и высокодисперсных материалов. Вторая часть (главы 10, 11), из-за перегруженности монографии самая короткая, посвящена общим методам моделирования строения пористых тел. В третьей части (главы 12—18) рассмотрены фундаментальные механизмы формирования и эволюции супрамолекулярной структуры пористых материалов, их особенности и свойства, которые следуют из общих закономерностей поверхностных явлений и реальной геометрии дисперсных систем. В качестве типовых примеров обсуждаются генезис текстуры систем, получаемых методами осаждения, как кристаллизующихся, так и не кристаллизующихся, включая формирование текстуры при сушке, термообработке и при топахимических превращениях на разных стадиях; механизмы распределения и перераспределения компонентов нанесенных катализаторов, особенности формирования пористых углеродных систем. Две главы специально посвящены пористым самоорганизующимся системам: в главе 17 рассмотрены цеолиты, жидкие кристаллы, пилларированные системы, а в главе 18 — природные биоминеральные системы, элементы биомиметического (подобного существующему в природе) синтеза, неорганические мезофазы типа МСМ-41. В дополнительной главе 19 рассмотрены варианты использования пористых адсорбентов для задач адсорбционной очистки, разделения и хранения веществ, энергии и т. д. Заключительная глава 20 посвящена истории и перспективам развития науки об адсорбции и супрамолекулярной структуре пористых материалов.

Эта книга существенно отличается от недавно изданной монографии А. П. Карнаухова («Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов», Новосибирск: Наука, 1999), который ранее читал тот же курс в НГУ. Эти отличия — в более детальном рассмотрении механизмов формирования текстуры пористых тел и проблем их моделирования.

В данном виде книга адресуется в качестве вводного курса по проблемам формирования и исследования текстуры пористых материалов студентам, аспирантам, преподавателям и научным сотрудникам, специализирующимся в области синтеза и исследования гетерогенных катализаторов, адсорбентов, носителей, а также других высокодисперсных и пористых систем.

Главная задача, которую ставил автор как при чтении курса студентам (будущим катализаторам, экологам или специалистам в области синтеза и физико-химических исследований пористых систем), так и при оформлении его в монографию, — показать, прежде всего, современное состояние науки о

супрамолекулярной структуре пористых материалах, адсорбционных методов ее контроля, отразить тенденции их развития. Эта монография должна упростить изучение специализированной литературы, хотя по многим из проблем, возникающим на практике, в книге что-то есть, по крайней мере, постановка задач и общая ситуация. А уж решение новых конкретных задач — это зависит от вас, мой читатель, но мне искренне хотелось помочь, а что получилось — решать вам.

Автор выражает благодарность фонду CRDF за поддержку в подготовке рукописи (грант REC-008) и Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 02-03-46004) за финансирование издания монографии.

## ВВЕДЕНИЕ В ОБЩУЮ ТЕОРИЮ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

---

*Рассмотрены роль супрамолекулярной структуры катализатора, общие особенности дисперсных систем, обусловленные поверхностью раздела фаз, определения дисперсности, адсорбционная терминология, типы межмолекулярных взаимодействий и главные различия между физической и химической адсорбцией*

В гетерогенном катализе химические превращения реагентов происходят на поверхности твердого катализатора. Поэтому эффективность катализатора зависит от величины и состава его поверхности, особенно ее активной составляющей. Величина удельной поверхности катализатора  $A$  обратно пропорциональна размеру частиц  $D$ , а стремление максимально увеличить значения  $A$  требует использования частиц малого размера  $s$ , соответственно, малым размером пор между ними. Так, например, значения  $A \sim 1000 \text{ м}^2$  на грамм алюмосиликатного катализатора обычно реализуются при размере пор  $3 + 4 \text{ нм}$ . Но поры малого размера замедляют диффузию реагентов, в результате оптимизация катализатора неизбежно включает не только подбор эффективного химического и фазового состава, т. е. *молекулярной структуры* катализатора, но и управление *супрамолекулярной* (т. е. надмолекулярной) *структурой* или, что тождественно, *текстурой*, включающей внутреннюю морфологию катализатора, его удельную поверхность, пористость, размеры частиц, пор, распределение активных компонентов и т. д. Супрамолекулярная структура определяет также особенности тепломассообмена, механическую прочность, влияет на стабильность, селективность и ряд других важнейших свойств катализатора, а неудачный ее выбор может загубить любой самый гениально подобранный состав катализатора.

Но управление молекулярной и супрамолекулярной структурой гетерогенного катализатора — это два совершенно разных класса фундаментальных задач. Химический и фазовый состав, т. е. молекулярная структура, определяются преимущественно химическими процессами ближнего взаимодействия на атомном уровне. В свою очередь, в формировании супрамолекулярной структуры ключевую роль играют дальнедействующие силы взаимодействия частиц, их морфология и связность, процессы на межфазовой поверхности и многие другие факторы, не свойственные атомно-молекулярному уровню.

Начнем с того, что атомы (или молекулы), примыкающие к поверхности, ограничивающей конденсированную фазу, отличаются от расположенных в объеме той же фазы отсутствием части соседей и, соответственно, не полной скомпенсированностью межатомных или межмолекулярных связей. Особое

состояние таких атомов характеризуется величиной избыточной поверхностной энергии, которая проявляется во многих явлениях, выделяемых в особый класс *поверхностных явлений*. К этому классу относятся адсорбция и гетерогенный катализ, образование двойного электрического слоя, адгезия и когезия, смачивание и растекание, с ними связаны коррозия, выветривание горных пород, фильтрация, флотация, моющее действие стиральных порошков и многие важнейшие биологические процессы. В данном курсе рассматриваются специфические закономерности поверхностных явлений, связанные с адсорбцией, гетерогенным катализом, формированием и исследованием супрамолекулярной структуры катализаторов, адсорбентов и других пористых материалов. Для начала определим термин дисперсность, важный для многих поверхностных явлений и их приложений.

### 1.1. ДИСПЕРСНОСТЬ

Термин *дисперсность* — производный от лат. слова *dispersus* (рассеянный, рассыпанный), в современной научной терминологии характеризует величину, обратную размеру частиц  $D$  (т. е. чем меньше размер, тем дисперснее, отсюда диспергировать — в смысле измельчать). Численно дисперсность часто выражается как отношение поверхности индивидуальной частицы  $A$  к ее объему  $V$  в виде

$$\psi_{A/V} = A/V = k_{AV}/X, \quad (1.1)$$

где  $V = k_V X^3$  и  $A = k_A X^2$ ,  $k_V$  и  $k_A$  — коэффициенты формы, определяющие объем и поверхность через один и тот же характерный размер частицы  $X$ ,  $k_{AV} = k_A/k_V$ . Параметр  $A/V$  называют *поверхностно-объемным соотношением*, а  $k_{AV} = k_A/k_V$  — *поверхностно-объемным коэффициентом формы*. Для сферических частиц с характерным размером  $X$ , равным диаметру  $D$ , величина  $k_{AV} = 6,0$ , для правильных многогранников, которые могут быть описаны вокруг сферы диаметра  $D$ ,  $k_{AV}$  равно отношению  $A/V$  для такой вписанной сферы, если ее диаметр принят в качестве характерного размера многогранника.

Дисперсность часто выражают количественно и как отношение числа поверхностных атомов  $N_S$  к общему числу атомов  $N$  в виде  $\psi_N = N_S/N$ , где значения  $N_S$  и  $N$  рассчитываются из модельных соображений. На рис. 1.1 приведены примеры расчетных зависимостей  $\psi_N(N)$  для кристаллических частиц простейшей формы. При  $N > 10^5 + 10^6$  величина  $\psi_N \sim 6/N^{1/3} \approx a\psi_{A/V}$ , где  $a$  — размер атомов, образующих решетку.

В частицах с размерами до  $\sim 10a$  ( $< 1$  нм) величина  $\psi_N > 0,5$ , т. е. значительная часть атомов связана с поверхностью. Такие частицы называют *ультрадисперсными* (или *кластерами*), по свойствам они находятся на границе между молекулярными системами и объемными фазами. В области размеров  $1 + 100$  нм значения  $\psi_N$  снижаются до  $\sim 10^{-2}$ , такие системы называют *высокодисперсными*, они также обладают особыми поверхностно-избыточ-

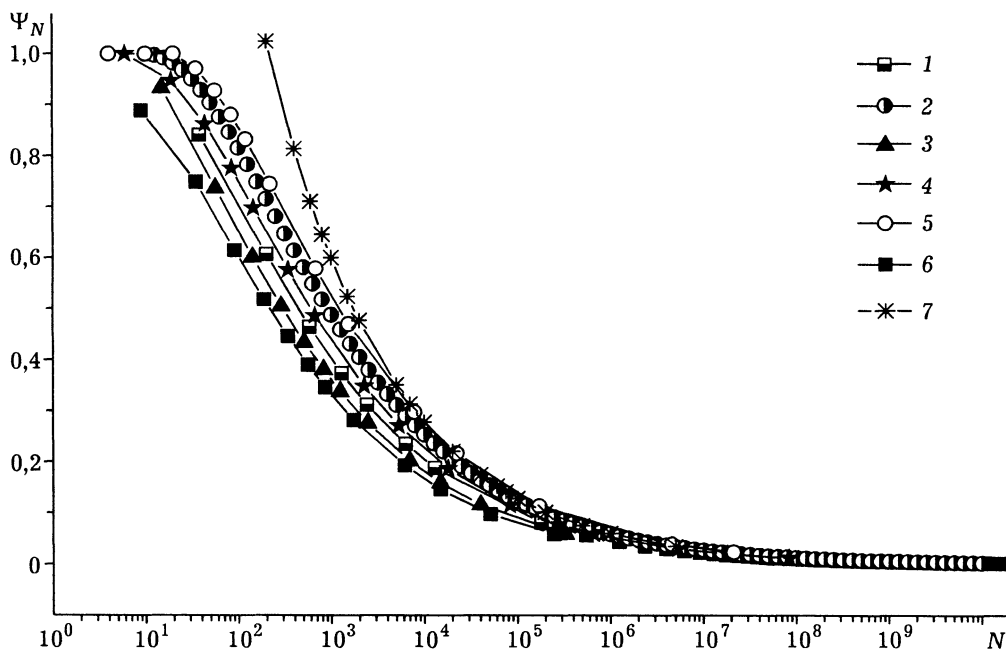


Рис. 1.1. Зависимость дисперсности  $\Psi_N$  от числа атомов  $N$  в кристаллических частицах разной формы с гранецентрированной (fcc), объемно-центрированной (bcc) и простой кубической упаковкой, а также рассчитанная как  $\Psi_N \sim 6/N^{1/3}$ .

1 — кубоктаэдр, fcc; 2 — куб, простая кубическая; 3 — октаэдр, bcc; 4 — октаэдр, fcc; 5 — тетраэдр, fcc; 6 — куб, fcc; 7 —  $\Psi_N \sim 6/N^{1/3}$ .

ными свойствами, но одновременно и свойствами объемной фазы. В *грубодисперсных системах* с размерами частиц  $> 100$  нм вклад избыточной поверхностной энергии мал, хотя еще возможно проявление особых свойств, связанных с сыпучестью, агломерируемостью, способностью увлекаться потоком жидкости или газа и т. д.

Далее в основном рассматриваются высокодисперсные системы, свойства которых существенно зависят от избыточной поверхностной энергии. Такие системы широко распространены в природе и технике. К ним относятся многие гетерогенные катализаторы и адсорбенты, пигменты, компоненты красок и смазок, наполнители резин и пластмасс, почвы, растительные и животные ткани, облака и туманы (но брызги и капли дождя — это уже грубодисперсные системы). Через стадию образования высокодисперсных систем проходят фазовые превращения пар/жидкость или жидкость/пар, раствор/осадок и т. д.

## 1.2. СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ ИЗБЫТОЧНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ

Избыточная поверхностная энергия  $F_A$  в общем случае пропорциональна поверхности  $A$  и удельной поверхностной энергии  $f_A$ . Поэтому снижение  $F_A$



может быть реализовано как путем сокращения величины поверхности  $A$ , так и изменением структуры или состава поверхности, которые определяют значения  $f_A$ .

Сокращение поверхности при постоянном объеме частиц  $V$  может осуществляться путем изменений их формы, приводящих к снижению соотношения  $A/V$ . Так, поверхность правильного тетраэдра больше поверхности сферы эквивалентного объема в  $\approx 1,49$  раза, поверхность куба — в  $\approx 1,24$  раза, октаэдра (восьмигранник) — в  $\approx 1,18$  раза, кубооктаэдра (14-гранник) — в  $\approx 1,10$  раза, додекаэдра (многогранник с 12 пятиугольными гранями) — в  $\approx 1,09$  раза, икосаэдра (многогранник с 20 треугольными гранями) — в  $\approx 1,06$  раза. Из этого сопоставления видно, что при  $V = \text{const}$  величина поверхности убывает по мере приближения к сфере, причем для сферы диаметра  $D$  величина  $A/V = 6/D$ .

Поэтому изолированные частицы мобильных некристаллизующихся фаз стремятся приобрести сферическую форму. При ограниченной мобильности возникают другие промежуточные формы, характерные для кристаллизации, топохимических превращений, а также спекания, срастания и других вариантов частичного слияния частиц, также приводящие к снижению значений параметра  $A/V$ .

Снижение  $f_A$  при  $A \approx \text{const}$  и  $V \approx \text{const}$  может осуществляться путем перестройки атомных слоев, непосредственно примыкающих к межфазовой поверхности раздела, или за счет адсорбции на этой поверхности компонентов из объема сопредельных фаз. В данной главе остановимся подробнее на адсорбции.

### 1.3. АДСОРБЦИОННАЯ ТЕРМИНОЛОГИЯ

Слово адсорбция образовано из латинского слова *sortico* — поглощение и приставки *ad* — т. е. над или у и означает *поглощение* (точнее — *концентрирование*) каких-либо компонентов из объема гомогенных сопредельных фаз на поверхности раздела этих фаз. Адсорбированные молекулы взаимодействуют с молекулами или атомами поверхности и снижают как свободную поверхностную энергию конденсированной фазы, так и суммарную энергию системы. Поэтому адсорбция — самопроизвольный процесс, происходящий с выделением тепла; процесс, обратный адсорбции, называют *десорбцией*. Сразу отметим, что кроме общеизвестной адсорбции на поверхности твердых тел возможна, например, и адсорбция компонентов твердых фаз на границе их раздела и т. д.

Часто встречается и очень похожий термин — *абсорбция*. Отличие в том, что адсорбция происходит на поверхности конденсированной фазы, а абсорбция — в ее объеме (например, растворение  $\text{CO}_2$  в воде или  $\text{H}_2$  в непористом металлическом палладии). Термин абсорбция — синоним термину *растворение*, но включает растворение как в жидкой, так и твердой фазе. В ситуациях, когда различия между адсорбцией и абсорбцией неуловимо малы

или механизм поглощения не ясен, используют более общий термин *сорбция*, как синоним термина поглощение без указания детального механизма.

Введем еще несколько терминов, предложенных Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC): *адсорбентом* называют вещество, на котором происходит адсорбция; *адсорбатом* называют уже адсорбированное вещество, находящееся на поверхности или в объеме пор адсорбента; *адсорбтивом* называют вещество, способное адсорбироваться, но еще не адсорбированное. Допускается и использование более общих терминов *сорбент*, *сорбат*, *сорбтив*. Итак, адсорбтив адсорбируется на адсорбенте, превращаясь в адсорбат. В последнее время системы типа адсорбат/адсорбент часто обсуждают в терминах «гость»/«хозяин» (Г/Х). При этом обычно подразумевается, что «гость» (адсорбат) подчиняется правилам игры, которые задает «хозяин», хотя, как и в социальной жизни, здесь возможен широкий спектр различных ситуаций.

#### 1.4. ФИЗИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ

Обычно выделяют два предельных случая адсорбции: адсорбцию химическую или *хемосорбцию* и физическую или *физадсорбцию*. Типичная *хемосорбция* — это химическая реакция между адсорбатом и поверхностными атомами или группами атомов адсорбента, при которой молекула адсорбата отдает или получает от поверхности электрон (гомолитические реакции) или электронную пару (гетеролитические реакции). При этом молекула адсорбата диссоциирует на радикалы или отдельные атомы. В результате хемосорбированные молекулы теряют индивидуальность и обычно могут десорбироваться только в виде продуктов реакции, участвуют в изотопном обмене с атомами поверхности или другими хемосорбированными молекулами. Природа образующихся при хемосорбции связей в принципе та же, что и в объемных химических соединениях. Однако состояние поверхностных атомов адсорбента отличается от объемного, что может существенно влиять на особенности образующихся связей, распределение электронов и т. д.

Типичная *физадсорбция* осуществляется только за счет сил межмолекулярного взаимодействия без переноса или обобществления электронов. Молекулы «гостя» сохраняют индивидуальность, десорбируются в том же виде, обычно не способны к внутримолекулярному изотопному обмену, поэтому физадсорбцию часто называют *молекулярной адсорбцией*. В терминологии Г/Х физадсорбция — это процесс, в котором возвращение из «гостей» гарантируется, хотя и возможны осложнения в связи со слишком долгой задержкой, определяемой энергией взаимодействия. В свою очередь, хемосорбция — это очень специфическое «хождение в гости», откуда можно не вернуться совсем или вернуться в сильно преобразованном виде, например, поменявшись некоторыми частями тела с «хозяином». Но такой прием оказывают далеко не всем, хемосорбция крайне специфична в выборе «гостей», так как других «гостей» тот же «хозяин» принимает по программе физадсорбции.

Если сорбционные процессы не ограничены поверхностью конденсированной фазы, а продолжаются в ее объеме за счет химического или физического взаимодействия, то такие процессы могут быть названы, соответственно, *химической или физической абсорбцией* (химическую абсорбцию часто называют химическим поглощением).

В популярном курсе Фейнмановских лекций силы межмолекулярного взаимодействия рассматриваются как результат «неимоверно сложного взаимодействия всех электронов и ядер одной молекулы со всеми электронами и ядрами другой» и отмечается, что их нельзя свести полностью к фундаментальным элементарным взаимодействиям типа кулоновских или гравитационных. Поэтому эти силы относят к нефундаментальным, а их разбиение на составляющие базируется на различных модельных приближениях. Но в общем случае все виды адсорбции имеют общую квантово-механическую основу, природа взаимодействия определяется электронной структурой молекул адсорбата и адсорбента. Существует непрерывный спектр форм адсорбции, различающихся по интенсивности взаимодействия, типу сил, характеру образующихся связей Г/Х, изменениям в структуре как адсорбированных молекул, так поверхности адсорбента.

### 1.5. СИЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ФИЗАДСОРБЦИИ. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

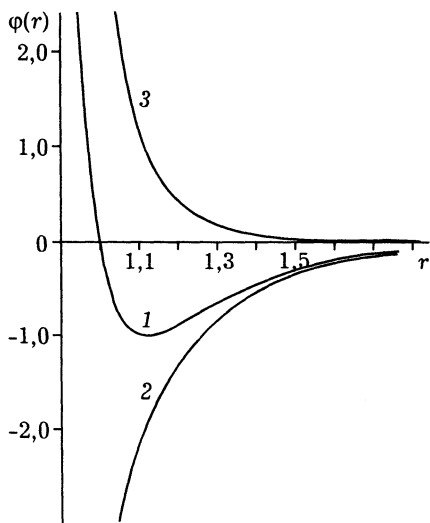


Рис. 1.2. Суммарный потенциал сил взаимодействия (1) и его составляющие: силы притяжения (2) и силы отталкивания (3).

Качественно картина взаимодействия двух молекул *A* и *B* выражается показанным на рис. 1.2 графиком зависимости суммарной потенциальной энергии (кривая 1) от расстояния  $r_{12}$  между центрами этих молекул. На большом удалении этих молекул не взаимодействуют. При их сближении возникает сила притяжения, которая достигает некоторого максимального значения, а при дальнейшем сближении молекулы начинают отталкиваться друг от друга из-за перекрывания электронных оболочек. Для разделения этих эффектов кривую 1 представляют в виде суммы кривых 2 и 3, соответствующих потенциальной энергии притяжения и отталкивания.

Энергия отталкивания обычно описывается эмпирическими формулами типа  $\varphi_{от}(r) = Br^{-n}$  или  $\varphi_{от}(r) = be^{-ar}$ , где  $r$  — расстояние между центрами взаимодействующих молекул. Силы притяжения в

модельном приближении представляют в виде суммы вкладов электростатического, индукционного и дисперсионного межмолекулярных взаимодействий.

Электростатическая составляющая проявляется при адсорбции полярных молекул на поверхности, несущей постоянные электростатические заряды, т. е. ионы (монополи), диполи, квадруполь. При этом потенциал кулоновского взаимодействия разноименных ионов с зарядами  $q_A$  и  $q_B$  определяется как  $\varphi_C(r) = -q_A q_B / r$ . Потенциал взаимодействия иона А с постоянным диполем В равен  $\varphi_{C, \mu} = -q_A \mu_B \cos \theta_B / r^2$ , где  $\mu_B$  — дипольный момент молекулы В,  $\theta_B$  — угол между осью диполя и линией, соединяющей центры взаимодействующих молекул. Взаимодействие иона А с квадруполем  $Q_B$  молекулы В определяется уравнением  $\varphi_{C, q} = -q_A Q_B (3 \cos^2 \theta_B - 1) / 4r^3$ ; диполь-дипольное взаимодействие двух полярных молекул А и В равно  $\varphi_{\mu_A, \mu_B} = -\mu_A \mu_B (2 \cos \theta_A \cos \theta_B - \sin \theta_A \sin \theta_B) \cos \theta_B (\theta'_A - \theta'_B) / r^3$ , где  $\theta'_A$  и  $\theta'_B$  — углы поворота квадруполей относительно линии, соединяющей центры молекул; потенциальная энергия взаимодействия диполь  $\mu_A$ /квадруполь  $Q_B$  равна  $\varphi_{\mu_A, Q_B m} = -3\mu_A Q_B f(\theta_A, \theta_B, \theta'_A, \theta'_B) / (4r^4)$ ; взаимодействие квадруполь/квадруполь пропорционально  $Q_A Q_B / r^5$  и не приводимой здесь достаточно громоздкой функции углов, определяющих взаимную ориентацию квадруполей т. д. Более полное рассмотрение этих и последующих типов взаимодействий см., например, в [3].

Индукционная составляющая обусловлена индукцией (т. е. наведением) дипольных или квадрупольных моментов в нейтральной молекуле при ее взаимодействии с заряженной или полярной молекулой. Если поляризуемость нейтральной молекулы В равна  $\alpha_B$ , а заряд иона А равен  $q_A$ , то дипольный момент  $\mu_B$ , индуцированный в молекуле В, равен  $\alpha_B q_A / r^2$ , где  $r$  — расстояние между центрами молекулы и иона. Потенциал такого взаимодействия между зарядом и наведенным диполем (взаимодействие ион/индуцированный диполь) равен  $\varphi_{C, \text{инди}} = q_A^2 \alpha_B / (2r^4)$ . Аналогично, потенциал взаимодействия между постоянным точечным диполем А с моментом  $\mu_A$  и наведенным в нейтральной молекуле диполем  $\mu_B$  равен  $\varphi_{\mu, \text{инди}} = \mu_A^2 \alpha_B (3 \cos^2 \theta + 1) / (2r^6)$ . По аналогичной схеме рассчитываются взаимодействия типа постоянный квадруполь/индуцированный диполь и т. д. Подобные мультипольные моменты вводятся и в молекулах, имеющих собственные постоянные моменты (диполи, квадруполь). Дополнительно на поверхности металла или другого проводника при приближении к ней заряда индуцируется заряд противоположного знака, усиливающий взаимодействие Г/Х (гость/хозяин).

Из полученных соотношений видно, что энергия взаимодействия ион/диполь, диполь/диполь, диполь/квадруполь и т. д. зависит от взаимной ориентации ионов, диполей или квадруполей адсорбата и адсорбента, поэтому эту составляющую часто называют ориентационной. Подобная преимущественная ориентация проявляется и в некоторых типах индукционного взаимодействия. Примечательно, что силы электростатического и индукционного взаимодействия обратно пропорциональны расстоянию как  $r^{-n}$ , где значения показателя  $n$  увеличиваются по мере рассредоточения заряда партнеров — при переходе от ион/ион-взаимодействия к ион/дипольному и т. д. Поэтому

при локальном сосредоточении заряда силы взаимодействия являются дальнедействующими, а с рассредоточением зарядов взаимодействие убывает с расстоянием более быстро. Отметим, что дальнедействие играет важнейшую роль в механизмах формирования самоорганизующихся систем.

А. В. Киселев отнес физадсорбцию, определяемую электростатическим взаимодействием, к специфической, так как она происходит лишь при наличии более или менее локально сосредоточенной электронной плотности у Г и Х. Индукционные силы в литературе часто называют силами Кеезома, они могут быть отнесены как к специфическим, так и неспецифическим, поскольку требуют наличия локализованной электронной плотности только у одного из партнеров.

Но наиболее универсальным и неспецифическим является дисперсионное взаимодействие, которое впервые было описано Лондоном в 1930 г. как результат кооперативного взаимодействия мгновенных диполей, возникающих из-за флуктуаций при движении электронов. Это взаимодействие проявляется независимо от природы и ориентации молекул, наличия электростатических зарядов, постоянных дипольных моментов и т. д., т. е. дисперсионная составляющая сопутствует любому взаимодействию Г/Х, Г/Г и Х/Х. Другое дело, что оно может быть как определяющим, так и относительно малым на фоне других типов межмолекулярного взаимодействия.

Поясним механизм возникновения дисперсионных сил на примере взаимодействия двух одноатомных молекул А и В (рис. 1.3). Пусть для упрощения эти молекулы не имеют постоянных дипольных моментов или зарядов. Но

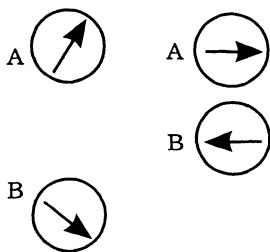


Рис. 1.3. Схема дисперсионного взаимодействия нейтральных молекул А и В:

слева — молекулы не взаимодействуют, их мгновенные дипольные моменты (см. стрелки) направлены произвольно; справа — те же молекулы взаимодействуют, их мгновенные дипольные моменты изменяются согласованно.

в любой молекуле из-за движения электронов мгновенное положение центра электронного облака не совпадает с центром положительных зарядов, что приводит к появлению некоторого флуктуирующего электрического дипольного момента  $\mu^*$ . Усредненный по времени суммарный дипольный момент такой изолированной молекулы равен нулю, но при сближении молекул А и В до расстояния  $r_{AB}$  мгновенный дипольный момент  $\mu_A^*$  молекулы А создает в молекуле В электрическое поле с напряженностью  $E = 2\mu_A^* / r_{AB}^3$ , т. е. поляризует молекулу В. В результате в молекуле В возникает мгновенный дипольный момент  $\mu_B^* = \alpha_B E$ , где  $\alpha_B$  — электронная поляризуемость молекулы В, и эта молекула наводит по тем же причинам дипольный момент в молекуле А. В результате образуется пара притягивающихся взаимно индуцированных диполей, из-за чего этот тип взаимодействия часто называют *индуцированным диполь-дипольным* (или *электродинамическим*, иногда — *лондоновским*) *взаимодействием*.

Согласно квантово-механическим расчетам Лондона, потенциал дисперсионного взаимодействия пары сферических молекул А и В с поляризуемостью  $\alpha_i$  и потенциалом ионизации  $I_i$  описывается уравнением  $\phi_{\text{дисп}}(r) = -C_{\text{дисп}}/r^6$ , где  $C_{\text{дисп}} = (3/2)\alpha_A\alpha_B[I_A \cdot I_B]/[I_A + I_B]$ . Поляризуемость  $\alpha_i$  имеет размерность  $\text{см}^3$  и величину порядка значений объема электронной оболочки молекулы, рассматриваемой как сфера. Поэтому чем больше электронов в молекулах, тем больше их объем, выше поляризуемость и больше потенциал дисперсионного взаимодействия.

В практических расчетах потенциал дисперсионного взаимодействия пары атомов или молекул (*парный потенциал*) часто задают в форме *потенциала Леннарда-Джонса* (сокращенно ЛД или потенциал 6-12)

$$\phi(r) = -Cr^{-6} + Br^{-12}, \quad (1.2)$$

где первый член выражает притяжение, второй — отталкивание на малых расстояниях, а суммарный потенциал выражается показанным на рис. 1.4 графиком, идентичным графику на рис. 1.2. Уравнение (1.2) обычно записывается в форме

$$\phi(r) = -4\epsilon[(\sigma/r)^{12} + (\sigma/r)^6], \quad (1.3)$$

где  $\sigma = \sigma_{\text{LD}} = (B/C)^{1/6}$  — межатомное (межмолекулярное) расстояние, на котором величина потенциала  $\phi(r) = 0$ , а  $\epsilon$  — глубина потенциальной ямы, соответствующая межатомному расстоянию  $R_{\text{ww}} = 2B/C$  (см. рис. 1.4). Размеры  $R_{\text{ww}}$  и  $\sigma$  связаны соотношением  $R_{\text{ww}}/\sigma = 2^{1/6} \approx 1,22$  и рассчитываются при дифференцировании уравнения (1.3). Определенный таким образом размер  $R_{\text{ww}}$  равен сумме ван-дер-ваальсовских радиусов взаимодействующих атомов или молекул, это ближайшее равновесное межмолекулярное расстояние при физических взаимодействиях, например, в молекулярных кристаллах, жидкостях и т. д. Размер  $\sigma$  равен сумме так называемых кинетических или леннарда-джонсовских радиусов взаимодействующих атомов или молекул.  $\sigma$  — минимальное расстояние, на которое эти молекулы могут самопроизвольно сближаться, дальнейшее сближение требует преодоления сил отталкивания электронных оболочек.

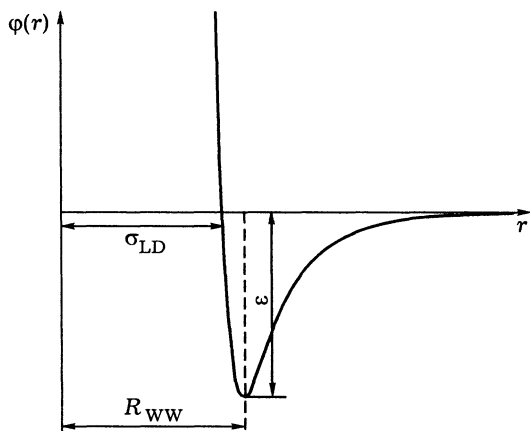


Рис. 1.4. Потенциал парного взаимодействия Леннарда-Джонса  $\phi(r)$  в зависимости от межмолекулярного расстояния  $r$ ,  $\sigma_{\text{LD}}$  — сумма леннарда-джонсовских и  $R_{\text{ww}}$  — ван-дер-ваальсовских радиусов соответственно,  $\epsilon$  — глубина потенциальной ямы при максимальном взаимодействии.



Важнейшая особенность дисперсионного взаимодействия в том, что молекула адсорбата взаимодействует одновременно со всеми молекулами на поверхности адсорбента. Принимается, что каждое парное взаимодействие не зависит от других парных взаимодействий, а потенциал суммарного взаимодействия молекулы адсорбата с поверхностью адсорбента равен сумме всех таких парных взаимодействий. Учитывая, что интенсивность дисперсионного взаимодействия быстро убывает с расстоянием, достаточно корректные расчеты обычно требуют суммирования  $10^3 + 10^4$  парных взаимодействий.

В результате суммарное дисперсионное взаимодействие всегда больше парного взаимодействия одной молекулы адсорбата с одной молекулой адсорбента. В то же время суммарное электростатическое взаимодействие молекулы адсорбата со всей поверхностью адсорбента может быть меньше парного взаимодействия с одним центром, так как, например, диполь молекулы адсорбата может притягиваться поверхностным катионом и одновременно отталкиваться соседними анионами.

Кроме того, при адсорбции возможно образование водородных связей, которые слабее одинарной ионной и химической ковалентной, но сильнее рассмотренных выше ван-дер-ваальсовских взаимодействий. Такие связи возникают при адсорбции воды, спиртов, эфиров, аминов и др. на адсорбентах, поверхность которых покрыта гидроксильными группами, например, на силикагеле с гидратированной поверхностью. В этих случаях образуются молекулярные комплексы с водородной связью при одновременном сохранении неспецифического дисперсионного и индукционного взаимодействий.

Специфические взаимодействия проявляются также при адсорбции и других молекул с периферическим сосредоточением электронной плотности, например, имеющих  $\pi$ -электронные связи, а также на поверхностях, несущих гидроксильные группы или катионы. При адсорбции молекул, обладающих электрон-донорными или электрон-акцепторными центрами на апротонных кислотных центрах или полупроводниках соответствующих типов, часто возникает донорно-акцепторное взаимодействие. При этом обычно образуются непрочные комплексы со сравнительно небольшой энергией связи, образование высокопрочных комплексов уже относят к явной хемосорбции, хотя в общем случае сильная специфическая «физадсорбция» постепенно переходит в слабую «хемосорбцию». Образование прочной химической связи с появлением поверхностного химического соединения всегда относят к хемосорбции.

## 1.6. О ПРЯМЫХ ИЗМЕРЕНИЯХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СИЛ

Сравнительно недавно появились высокоточные экспериментальные методы прямого измерения межмолекулярных сил взаимодействия, определяющих физическую адсорбцию и связанные с ней явления. Родоначальником этих методов была туннельная сканирующая микроскопия (STM), созданная в самом начале 1980-х в Цюрихской исследовательской лаборатории ИВМ Г. Биннигом и Х. Рохерером. В 1986 г. они получили за это Нобелевскую пре-

мию, хотя саму идею STM предложил еще в 1960 г. И. Джавер. Идея состоит в том, что при наложении некоторой разницы потенциалов между двумя проводящими элементами, разделенными тонким зазором шириной до 10 нм, должен течь так называемый туннельный ток, возникающий при преодолении электронами потенциально непроводящего барьера. Идеальным непроводящим барьером является вакуум, а величина тока крайне чувствительна к ширине барьера, убывая почти в два раза при увеличении зазора на 0,2 нм. Сделав один из электродов в виде иглы с ультратонким концом и решив множество научных и инженерных проблем, будущие нобелевские лауреаты создали STM, где сканирующая по поверхности исследуемого материала игла позволяет воспроизвести рельеф этой поверхности с точностью не хуже 1 нм по горизонтали и 0,1 нм по вертикали. Сейчас это обычный прибор фирменного изготовления, например, Nanoscope III STM Digital Instruments.

STM применим для исследования поверхности только электропроводящих материалов. Но уже в 1985 г. Г. Бинниг создает микроскоп атомных сил (AFM), позволяющий измерять ультрамалые (менее 1 мкН) силы взаимодействия между иглой и исследуемым объектом, который может быть как проводником, так и изолятором. Принцип действия AFM поясняется приведенной на рис. 1.5 схемой.

Важнейшим узлом этого микроскопа является консоль (рычаг) с иглой, имеющие настолько ультрамалые массу и жесткость, что при взаимодействии кончика иглы с элементами поверхности исследуемого образца консоль изгибается, и эта деформация точно измеряется датчиками, основанными на токе туннелирования электронов, электрической емкости или оптике. Изгиб измеряется с погрешностью не более  $\pm 0,02$  нм, что позволяет измерять силы взаимодействия порядка  $0,2 \cdot 10^{-9}$  Н или поверхностное натяжение образца с погрешностью  $\sim 10$  Н/м. Строго контролируемое перемещение образца (или иглы) осуществляется, например, с помощью пьезоэлектрического сканера.

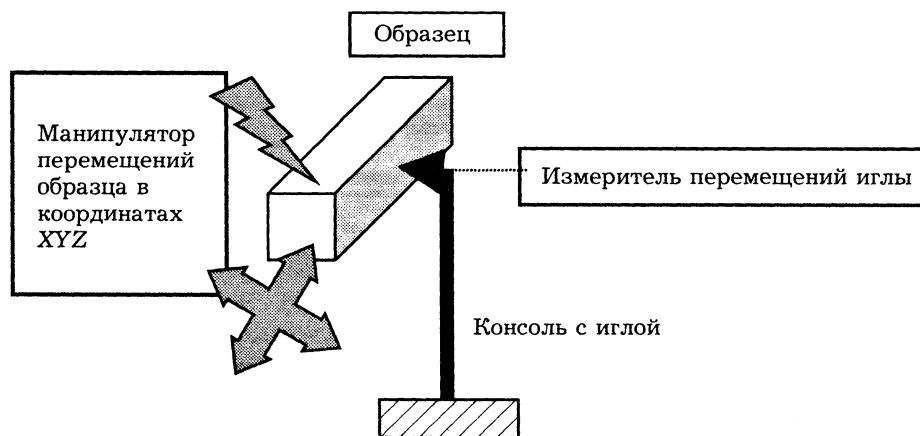


Рис. 1.5. Принципиальная схема атомных сил микроскопа AFM (по [4]).

Многочисленные модификации микроскопа типа АФМ в комбинации с STM обеспечивают одновременные измерения энергетического и геометрического профилей на уровне атомного разрешения, отдельные измерения разных типов взаимодействия (за счет наложения электрического или магнитного поля, измерения взаимодействия в зависимости от расстояния, вибрации консоли с измерением резонансной частоты и т. д.). Такие приборы, выпускаемые рядом фирм США, Японии, Франции, Швейцарии, Германии и т. д., позволяют измерять поверхностное натяжение твердой фазы, силы адгезии разных материалов, трение и износ, влияние адсорбции и модификации поверхности на взаимодействие, существуют модификации, предназначенные для измерений в растворах, при довольно высоком давлении инертного или адсорбирующегося газа и т. д.

Основным потребителем таких приборов пока является микроэлектроника, где они уже широко применяются в разработке и производстве чипов, элементов магнитной памяти и микроэлектромеханических систем (MEMS). Но их использование и в других направлениях науки и техники, связанных с поверхностными явлениями и дисперсными системами, включая синтез и исследования катализаторов, адсорбентов, многими задачами экологии, биологии и т. д. и т. п., может привести к мощному (даже взрывообразному) развитию этих направлений. Возможности, которые открывает использование такой техники, особенно с учетом крайне интенсивного ее развития (все вышеперечисленные приборы созданы за последнее десятилетие), невозможно переоценить, так как в этом случае реальность может превзойти самые буйные фантазии.

А теперь вернемся к фундаменту теории, без знания которой любой самый умный научный прибор малоэффективен.

### 1.7. ОСНОВНЫЕ РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ АДОРБЦИЕЙ

Сначала проиллюстрируем эти различия на зависимости потенциала взаимодействия  $\varphi(r)$  от межатомного расстояния  $r$  (рис. 1.6).

Такой метод наглядной иллюстрации различий между химической и физической адсорбцией был предложен в 1932 г. Леннард-Джонсом. Пусть для конкретности эти графики условно изображают адсорбцию кислорода на платине. График 2 соответствует рассмотренной выше физической адсорбции. Здесь глубина потенциальной «ямы»  $\varepsilon_2$  связана с теплотой физадсорбции, которая обычно близка теплоте конденсации адсорбтива (в случае кислорода  $\sim 7 + 10$  кДж/моль). При ван-дер-ваальсовском радиусе атома кислорода  $\sim 0,140$  нм и платины  $\sim 0,138$  нм суммарный размер  $R_{\text{ww}} = R_{\text{min}2} = 0,278$  нм. Дальнейшему сближению препятствует отталкивание электронных оболочек.

График 1 построен для условной ситуации, когда молекула адсорбтива на бесконечном расстоянии от поверхности диссоциирует на два атома и в результате имеет избыточную энергию, равную энергии диссоциации. Этой энергии обычно достаточно для преодоления сил отталкивания электронных

оболочек и сближения с поверхностными атомами вплоть до образования химической связи. Энергии связи соответствует глубокий минимум  $\epsilon_1$  на кривой 1, пропорциональный теплоте хемосорбции, которая в системе О/Pt составляет  $\sim 280 + 300$  кДж/моль. Межатомное расстояние  $R_x = R_{\min 1}$ , оцененное как сумма ионных радиусов (0,064 нм для платины и 0,136 нм для кислорода) близко 0,2 нм, теплота хемосорбции в  $30 + 40$  раз больше теплоты физадсорбции, а межатомное расстояние в 1,4 раза меньше.

Различие энергий взаимодействия приводит к столь же существенной разнице значений энтропии адсорбции и, соответственно, степеней свободы адсорбированных молекул. Так, при физадсорбции молекула может терять лишь способность к поступательному движению перпендикулярно к поверхности, а при хемосорбции могут ограничиваться и колебательные степени свободы. Из рис. 1.6 также следует, что переход от кривой 2 к кривой 1 связан с преодолением потенциального барьера, определяющего энергию активации хемосорбции  $E_a$ , причем  $E_a$  перехода от физадсорбции к хемосорбции на поверхности обычно ниже энергии, необходимой для активации в газовой фазе. При наличии нескольких форм хемосорбции, которым соответствуют разные минимумы потенциала и, соответственно, разные межатомные расстояния (например, образование одинарных, двойных и тройных связей), между этими формами также возможны активационные барьеры.

Сильное взаимодействие при хемосорбции сопровождается возмущением приповерхностного слоя атомов адсорбента. В результате поверхность при сильной хемосорбции может радикально реконструироваться, т.е. перестраиваться. Поэтому при хемосорбции адсорбент и адсорбат необходимо рассматривать как единую квантово-механическую систему. В то же время при физадсорбции возмущения в приповерхностном слое относительно слабы, структуру адсорбента в первом приближении допустимо рассматривать как инертную, а адсорбент и адсорбат — как две независимые системы.

Однако существующее многообразие форм адсорбции допускает и достаточно плавный переход от идеальной физадсорбции, обусловленной дисперсионными силами, к хемосорбции, обусловленной химическими поверхностными реакциями. Между этими предельными формами адсорбции возможны различные промежуточные типы специфической адсорбции и слабой хемосорбции. Поэтому часто затруднительно найти экспериментальные критерии, достоверно отличающие специфическую адсорбцию от слабой хемосорбции,

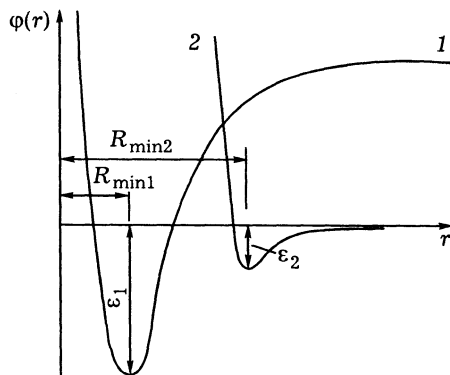


Рис. 1.6. Схема зависимости потенциала межмолекулярного взаимодействия  $\varphi(r)$  от межатомного расстояния  $r$ : 1 — при химической и 2 — физической адсорбции. Ост. поясн. см. в тексте.

хотя проблему идентификации типа адсорбции обычно позволяет решить совокупность используемых критериев. Рассмотрим эти критерии.

а. Теплота адсорбции. Теплота физадсорбции по порядку величины близка теплоте конденсации паров в жидкость и обычно находится в пределах  $10 \div 50$  кДж/моль. Однако, например, теплота адсорбции первых порций паров воды на цеолитах может достигать  $80\text{—}100$  кДж/моль из-за взаимодействия диполей молекул воды с катионами в цеолите, причем молекулы воды при такой адсорбции сохраняют индивидуальность и десорбируются в том же виде. Это случай сильной специфической физадсорбции. В свою очередь, теплота хемосорбции близка теплоте химических реакций и обычно превышает  $80\text{—}100$  кДж/моль. Однако в литературе описаны и случаи эндотермической хемосорбции, например, диссоциативной хемосорбции  $\text{H}_2$  на стекле, где эндотермичность адсорбции компенсируется ростом энтропии свободно мигрирующих по поверхности атомов водорода.

б. Зависимость адсорбции от температуры. Физадсорбция обычно происходит при сравнительно низких температурах, а повышение температуры, как правило, снижает величины адсорбции. Для хемосорбции характерны более высокие температуры и более сложная зависимость от температуры. Равновесные величины хемосорбции с ростом температуры, как и при физадсорбции, снижаются. Но в температурном диапазоне, где достижение равновесия лимитируется энергией активации, повышение температуры сопровождается ростом величин хемосорбции. Этот эффект наглядно проявляется при измерении изобар адсорбции, т. е. зависимости величин адсорбции  $a$  от температуры  $T$  при постоянном давлении адсорбтива  $P$  (рис. 1.7, а).

Кривая А на этом рисунке соответствует равновесной изобаре физадсорбции, экспоненциально убывающей с ростом  $T$ , а кривая С — равновесной (обратимой) изобаре хемосорбции, расположенной в области более высоких

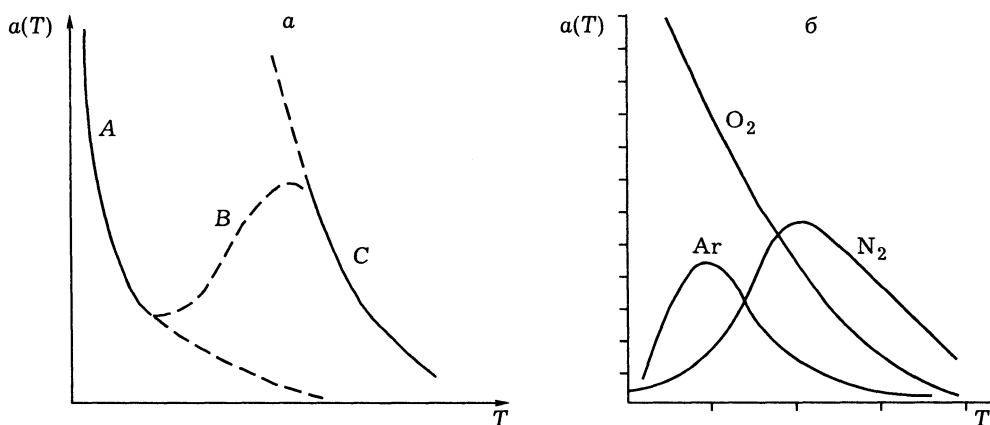


Рис. 1.7. Типовые изобары:

а — хемосорбции; б — физадсорбции. Поясн. см. в тексте.

температур. Переход от физадсорбции к хемосорбции осуществляется по штриховой кривой *B*. Таким переходам соответствует область неравновесной адсорбции, лимитируемой энергией активации хемосорбции или десорбции. Форма этой кривой зависит от направления процесса (повышение или снижение *T*) и времени выдержки до установления квазиравновесия. Область перехода часто называют областью необратимой адсорбции, так как здесь для полной десорбции простого вакуумирования обычно недостаточно. Из-за малой скорости десорбции компонента, хемосорбированного в количестве  $\Delta a$ , изобара десорбции смещается относительно кривой *A* на  $\Delta a$ .

Но увеличение адсорбции с ростом температуры при  $P = \text{const}$  также не является однозначным доказательством именно хемосорбции. Для иллюстрации на рис. 1.7, б показаны изобары физадсорбции  $N_2$ ,  $Ar$  и  $O_2$  на цеолите  $NaA$  с порами размером около 0,4 нм. Изобара адсорбции  $O_2$  с минимальным молекулярным размером  $d_m \sim 0,28$  нм имеет типичный для физадсорбции вид, но изобары  $N_2$  и  $Ar$  при снижении температуры аномальны из-за ограниченной диффузии этих относительно крупных молекул ( $d_m \sim 0,30$  и 0,38 нм соответственно) через микропоры столь малого размера.

Физадсорбцию и хемосорбцию иногда различают как процессы, происходящие, соответственно, при относительно низких и высоких температурах. Но такое определение без измерений изобар адсорбции в широкой температурной области также не является строгим. Например, в микропористых системах при комнатных температурах физадсорбция кислорода и азота происходит в столь заметных количествах, что на этом основаны современные методы разделения воздуха (метод PSA, см. главу 19). Но в этом случае температура физадсорбции  $O_2$  и  $N_2$  на  $\sim 200^\circ$  выше температуры кипения и на  $\sim 150^\circ$  выше критической, и поэтому вряд ли может быть названа относительно невысокой. Кстати, адсорбция воды на цеолитах заметна даже при  $\sim 500$  К. Наконец, известны и случаи диссоциативной хемосорбции при весьма низких температурах.

в. Специфичность адсорбции также часто используется в качестве критерия для установления форм адсорбции. Но, как следует из изложенного выше, хемосорбция практически всегда специфична, а физадсорбция может быть полностью неспецифична лишь при соответствующем подборе адсорбента и адсорбтива, на чем и основано широкое использование физадсорбции для измерения удельной поверхности и других текстурных характеристик катализаторов и адсорбентов.

с. Форма изотерм адсорбции (т.е. зависимостей величин адсорбции от давления паров адсорбтива при постоянной температуре) также в ряде случаев может быть использована в качестве критерия. Хемосорбция обычно завершается монослойным заполнением и имеет в таких случаях форму так называемых ленгмюровских изотерм или изотерм I типа, которые обсуждаются в главе 2. Для физадсорбции характерен более богатый ассортимент форм изотерм, который включает и ту же форму изотерм I типа, которая типична при адсорбции на микропористых адсорбентах.



д. Современные спектроскопические методы (ИКС, ЯМР, ЭПР, ЭСХА и т. д.) существенно расширяют возможности идентификации и исследования типов адсорбционных взаимодействий. Эти методы основаны на взаимодействиях излучения или потока электронов с веществом и квантово-механических переходах в молекулярных структурах адсорбата и адсорбента и составляющих их атомов и ядер. В результате методы чувствительны к разного рода изменениям в этих структурах. Измерение интенсивности соответствующих спектров, положения и ширины линий, характерных химических сдвигов и т.д. позволяют детально исследовать механизмы и энергетику межмолекулярных взаимодействий при адсорбции. Новые возможности открывают методы современной сканирующей полевой микроскопии, сочетающие возможности сканирующей туннельной микроскопии с прямыми измерениями межмолекулярного взаимодействия на супрамолекулярном уровне.

Современные адсорбционно-каталитические исследования проводятся, как правило, с использованием комплекса методов, сочетающих классические адсорбционные измерения с другими физико-химическими. Это — единственный путь получения однозначных и достоверных результатов, так как универсального метода исследования всей сложности явлений, происходящих на поверхности, нет, и, по-видимому, быть не может.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1986.
2. Somorjai G. A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. N. Y.: Wiley & Sons, 1994.
3. Гиршефельдер И. О., Кертис К. Ф., Берд Р. Б. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961.
4. Handbook of Micro/Nano Tribology/ Ed. B. Bhushan. Florida: CRC Press; Boca Raton, 1999.

---

## ДИНАМИЧЕСКИЙ ХАРАКТЕР АДСОРБЦИИ

---

*Рассмотрены динамический характер адсорбции, обусловленный явлениями в объемах сопредельных фаз и на поверхности их раздела, миграция адсорбированных молекул по поверхности, изотермы мономолекулярной адсорбции Генри, Ленгмюра, Фаулера—Гугенгейма и др., изотермы полимолекулярной адсорбции ФХХ и БЭТ, расчет удельной поверхности методом БЭТ*

Атомы, расположенные на поверхности конденсированной фазы, находятся под воздействием силового поля, обусловленного взаимодействием с собственной и внешней фазами, и создают внешнее силовое поле, приводящее к адсорбции. Оба силовых поля взаимосвязаны и в ходе адсорбции могут изменяться, приводя к согласованным структурным изменениям по обе стороны от поверхности раздела сопредельных фаз. Рассмотрим эти изменения.

### 2.1. ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ

Проведем мысленный эксперимент: разделим бесконечный кристалл плоскостью на две половины и начнем их медленно раздвигать. Атомы, оказавшиеся на поверхности раздела, начнут изменять свое положение так, чтобы уравновесить силы взаимодействия с атомами в объеме и снизить избыточную поверхностную энергию. Соответствующая перестройка осуществляется относительно быстро в мобильных жидкоподобных фазах и медленно — в менее мобильных твердых, ускоряясь при повышении температуры.

В современных работах по физике и химии поверхности твердых тел перестройку в приповерхностных слоях атомов часто подразделяют на реконструкцию и релаксацию [1, 2]. Под *реконструкцией* обычно подразумевают смещение атомов в плоскости, параллельной поверхности, а под *релаксацией* — в направлении, перпендикулярном поверхности. Тип перестройки или их комбинация в каждом конкретном случае определяются требованием минимизации избыточной энергии.

Для малых кристаллов инертных газов характерно увеличение параметров решетки на несколько процентов, обусловленное тем, что атомы в этом случае взаимосвязаны только аддитивными дисперсионными силами, а уменьшение числа партнеров ослабляет суммарное взаимодействие. Деформация экспоненциально убывает по мере удаления от поверхности и охватывает до 5—6 слоев. Более сложна картина на поверхности ионных кристаллов, например, типа NaCl, где катионы слегка втягиваются внутрь, а анионы смещаются в сторону поверхности, одновременно происходит поляризация ионов.

Результирующая конфигурация нейтрализует заряд и снижает удельную поверхностную энергию. В гомеополярных кристаллах типа Si, Ge или графита образование поверхности связано с разрывом ковалентных связей, в этом случае происходит «спаривание» оборванных связей соседних поверхностных атомов с соответствующим их смещением. В металлах возможны реконструкция, релаксация или их комбинации, а также фасетирование плоской поверхности некоторых граней, т. е. их трансформация в микрограни — фасетки.

Адсорбция изменяет ситуацию на межфазовой границе и также сопровождается перестройкой приповерхностных слоев адсорбента. Перестройка наиболее радикальна при сильной хемосорбции, где часто прямо говорят о реконструктивной хемосорбции, которая в пределе, например, при хемосорбции кислорода на металлах, может сопровождаться образованием дву- и трехмерных оксидов. Но даже низкотемпературная физадсорбция азота сопровождается заметной деформацией адсорбента (как правило, порядка долей процента), более существенные деформации происходят при физадсорбции на кристаллах со слоистой структурой (глины, ряд оксидов металлов, графит), где они обусловлены интеркаляцией гостя в межслоевое пространство хозяина.

Таким образом, приповерхностная объемная фаза адсорбента и окружающая среда находятся в динамическом равновесии, изменение внешних условий сопровождается деформационными процессами. В еще большей степени динамический характер адсорбции проявляется в процессах, происходящих на поверхности со стороны газовой фазы [1—5].

## 2.2. ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ АДсорбЕНТА

### 2.2.1. «Бомбардировка» поверхности

Поверхность твердого тела, находящегося при температуре  $T$  в контакте с газом при давлении  $P$ , непрерывно бомбардируется молекулами газа. Число ударяющихся о единицу поверхности за единицу времени молекул равно  $n = N_A P / [2\pi MRT]^{1/2}$ , где  $N_A$  — число Авогадро,  $M$  — молекулярный вес,  $R$  — газовая постоянная. При этом часть газовых молекул упруго отражается от поверхности, а часть на некоторое время задерживается, т. е. адсорбируется. Относительную долю задерживающихся («прилипших») молекул  $\chi$  часто называют *коэффициентом прилипания*. Вероятность и продолжительность адсорбции зависит от сил межмолекулярного взаимодействия, места, куда ударились молекула, температуры и т. д. Но даже кратковременная задержка молекул приводит к их концентрированию на поверхности или, как говорят, избыточной концентрации или плотности (по сравнению с концентрацией или плотностью на большом удалении от поверхности). Это избыточное содержание молекул в приповерхностном слое и называется *адсорбцией*.

В равновесных условиях величина адсорбции определяется равенством скоростей адсорбции и десорбции. При малых покрытиях, когда вероятность соударения адсорбтива с местом, уже занятым адсорбатом, мала, среднее

число молекул, адсорбированных на единице поверхности,  $\Gamma$ , может быть определено как  $\Gamma = \chi n \tau$ , где параметры  $\chi$  и  $n$  определены выше,  $\tau$  — среднее время пребывания молекулы в адсорбированном состоянии.

### 2.2.2. Среднее время «жизни» молекулы в адсорбированном состоянии

Яков Френкель в 1924 г. предложил уравнение, связывающее среднее время пребывания молекулы в адсорбированном состоянии  $\tau$  с теплотой десорбции  $Q_d$  в виде

$$\tau = \tau_0 \exp(Q_d/RT), \quad (2.1)$$

где  $\tau_0$  выражается через статистические суммы для адсорбата и образующегося активированного комплекса, причем в типовых случаях  $\tau_0 \approx 1/\nu_c \approx 10^{-13}$  с, где  $\nu_c$  — величина порядка частоты колебаний химических связей. Следовательно  $\tau \approx 10^{-13} \exp(Q_d/RT)$ .

Это уравнение применимо для различных оценок, в частности, любопытны оценки среднего времени  $\tau$  пребывания молекулы в адсорбированном состоянии в зависимости от  $Q_d$ . Для таких оценок используем характерные значения теплоты физадсорбции (He —  $\sim 0,4$  кДж/моль, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> —  $\sim 17$ , NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, этилена —  $\sim 30$ — $35$ , воды на полярной поверхности —  $\sim 40$ — $60$  кДж/моль), величины которых для обратимых процессов совпадают с  $Q_d$ . Во всех этих случаях при 293 К среднее время «жизни» молекул в физадсорбированном состоянии — малые доли секунды. Но при переходе к хемосорбции с  $Q_d > 80 + 100$  кДж/моль значения  $\tau$  быстро возрастают. Уже при 176 кДж/моль (хемосорбция CO на Ni) величина  $\tau \sim 7,8 \cdot 10^{10}$  лет, т. е. на порядок больше возраста Земли. В свою очередь, снижение температуры существенно увеличивает  $\tau$  даже при слабой физадсорбции. Так, расчетное время  $\tau$  для гелия при снижении температуры до 77 К увеличивается всего в 1,5 раза, но при 4 К — в  $1,4 \cdot 10^5$  раза (до значений, характерных для адсорбции при 293 К с теплотой в 27,9 кДж/моль). На образном языке Г/Х время  $\tau$  соответствует среднестатистической продолжительности пребывания «в гостях». Из приведенных оценок видно, что гостеприимство «хозяина» изменяется в чрезвычайно широких пределах и крайне сильно зависит от температуры и интенсивности межмолекулярного взаимодействия.

В общем случае при адсорбции молекула «гостя» теряет, по крайней мере, степень свободы поступательного движения в направлении, перпендикулярном поверхности. Остальные степени свободы могут сохраняться, в том числе две степени свободы поступательного движения, обеспечивающие миграцию по поверхности. Кратко остановимся на такой миграции, т. е. поверхностной диффузии.

### 2.2.3. Поверхностная диффузия

Диффузия адсорбированной молекулы даже по поверхности идеального монокристалла связана с преодолением энергетических барьеров. Такие барьеры

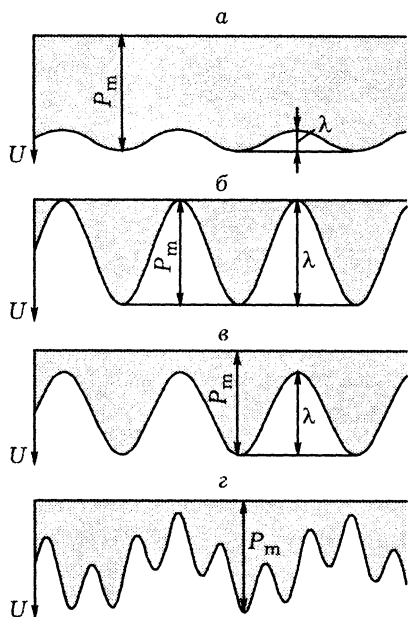


Рис. 2.1. Схема изменения адсорбционного потенциала  $U$  на однородной (а—в) и неоднородной (г) поверхности.

Поясн. см. в тексте.

$P_m \approx \lambda \gg kT$ , соответствует локализованной адсорбции, здесь адсорбированные молекулы разделены большими энергетическими барьерами и способны перемещаться только в ограниченных пределах отдельных «потенциальных ям», а при  $kT > \lambda \approx P_m$  просто десорбируются с поверхности. На рис. 2.1, в показана промежуточная ситуация: максимальные значения потенциала  $P_m$  те же, что и на рис. 2.1, б, но значения  $\lambda$  меньше. В этом случае молекулы адсорбата с энергией  $P_m > kT > \lambda$  могут перескакивать из одной «ямы» в другую. Но для изображенной ситуации число таких молекул должно быть мало и основным является механизм локализованной адсорбции, такую адсорбцию называют псевдолокализованной. Наконец, на рис. 2.1, г показана ситуация, возникающая на неоднородных поверхностях с нерегулярным расположением атомов. Здесь после заполнения мест с наибольшим потенциалом возможно сочетание локализованной адсорбции на одних и нелокализованной на других участках. С повышением температуры доля нелокализованной адсорбции возрастает.

Более полный анализ возможности миграции и предпочтительных ее маршрутов можно провести с помощью карт адсорбционного потенциала. Такие карты отражают энергетический рельеф поверхности аналогично геомет-

еры можно представить, мысленно перекачивая шарик — простейшую модель адсорбированной молекулы — по поверхности, образованной упаковкой других шаров, моделирующих разные грани монокристалла, нерегулярную структуру аморфных тел и т. д. Такая модель условно отражает реальные энергетические барьеры, вызванные изменением потенциала поверхности. На рис. 2.1 представлено несколько типовых модельных ситуаций, возникающих на поверхности кристаллов.

Здесь ордината  $U$  — адсорбционный потенциал в разных точках поверхности, который на идеальной грани монокристалла может изменяться с постоянной амплитудой  $\lambda$ . Заштрихованная область — адсорбированная фаза, ордината  $P_m$  соответствует максимуму адсорбционного потенциала. На рис. 2.1, а  $P_m \gg \lambda$ , и если средняя кинетическая энергия адсорбированных молекул  $kT > \lambda$ , то эти молекулы могут преодолевать энергетические барьеры, т. е. мигрировать по поверхности. Эта ситуация соответствует нелокализованной или мобильной адсорбции. Ситуация на рис. 2.1, б, где

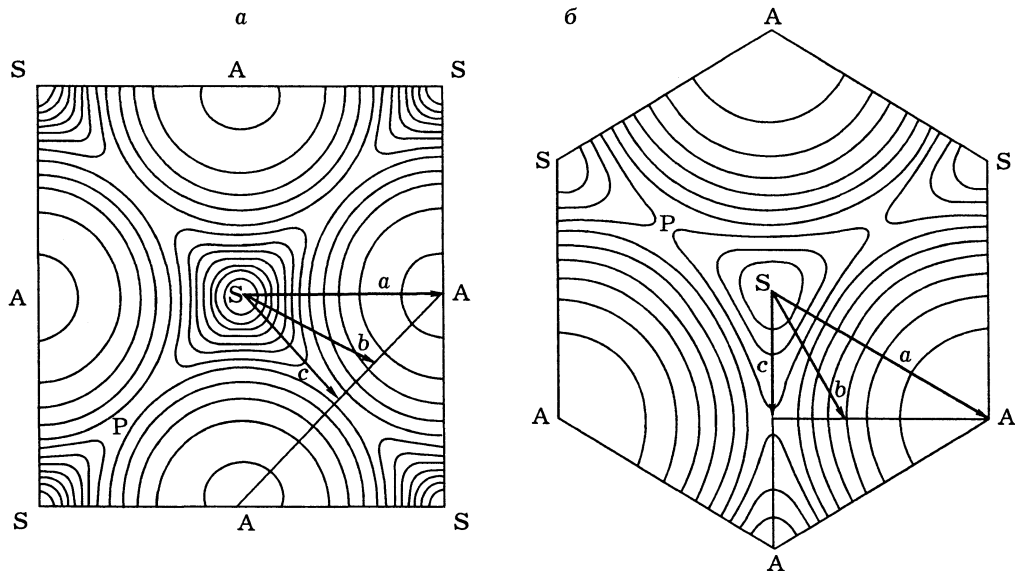


Рис. 2.2. Изопотенциальные кривые адсорбции He:

*a* — на грани (100) и *б* — грани (111) кристаллического Хе. Интервал между изопотенциальными линиями  $\sim 1,5 \cdot 10^{-22}$  Дж [6]. Ост. поясн. см. в тексте.

рическому рельефу на географических картах контурами с постоянным потенциалом в виде изопотенциальных кривых.

Такие карты рассчитаны, например, для адсорбции инертных газов на поверхности кристаллов галогенидов щелочных металлов, ромбической серы, графита и т. д. [6, 7].

На рис. 2.2 показаны изопотенциальные карты адсорбции He на гранях (100) и (111) кристаллов Хе, заимствованные из [6]. Здесь выделены места типа S (в центре между ближайшими соседями), типа P (на вершинах седловидных перевалов между соседними поверхностными атомами) и типа A (непосредственно над атомами адсорбента). В табл. 2.1 даны значения минимума адсорбционного потенциала для этих особых мест адсорбции He, Ne и Ar.

Из таблицы следует, что для адсорбции во всех случаях наиболее выгодны места типа S и наименее выгодны — типа A; потенциал дисперсионного взаимодействия увеличивается с ростом массы атомов адсорбата, т. е. числа его электронов. Разница потенциалов между местами типа S и P на грани (100) во всех случаях больше  $kT$  ( $= 1,06 \cdot 10^{-21}$  Дж/молекула при 77 К). Поэтому даже He при 77 К должен локализоваться сначала в местах типа S на этой грани, и только после их заполнения возможна уже нелокализованная адсорбция He в местах типа P и A, энергетический барьер между которыми меньше  $kT$ . На грани (111) разница потенциалов для мест типа S и P меньше  $kT$  даже для Ar, т. е. здесь сначала возможна нелокализованная адсорбция с миграцией между местами типа S и P, а после их некоторого заполнения —

Расчетные значения потенциальной энергии (в  $10^{-23}$  Дж/молекула)  
при адсорбции He, Ne и Ar на поверхности монокристаллов Хе

Адсорбат	Положение на плоскости кристаллов Хе					
	Грань (100)			Грань (111)		
	S	P	A	S	P	A
He	360	209	135	271	234	147
Ne	641	404	268	518	453	291
Ar	1251	855	608	1072	971	677

миграция в места типа А. Адсорбция Ar на грани (100) должна проходить путем последовательного заполнения сначала мест типа S, затем P и потом А по локализованным механизмам, а на грани (111) — путем почти одновременного заполнения мест типа S + P, а затем — мест типа А.

### 2.3. ИЗОТЕРМА АДсорбЦИИ ГЕНРИ

Простейшее уравнение изотермы адсорбции, называемой изотермой (законом) Генри, записывается в виде

$$\Gamma = n\chi(\tau_0 e^{Q/(RT)}) = K_r P. \quad (2.2)$$

Это уравнение применимо при минимальных заполнениях поверхности и малых давлениях, когда газ можно рассматривать как идеальный, а число соударений его молекул с поверхностью, не занятой другими адсорбированными молекулами,  $n$  пропорционально  $P$ . Величина адсорбции  $\Gamma$  отнесена к единице поверхности, а коэффициент пропорциональности  $K_r$  обычно называют константой Генри. Формально  $K_r$  можно рассматривать как константу термодинамического равновесия:  $K_r = \Gamma/P$ , особенность которой в том, что она является смешанной, поскольку содержит давление  $P$  и величину  $\Gamma$  — эквивалент концентрации [8].

Название этого уравнения и его константы связано с именем выдающегося английского физхимика Уильяма Генри (1774—1836) из-за формальной аналогии между этим законом и открытым У. Генри в 1808 г. законом растворимости газов в жидкостях. Это уравнение — предельная форма всех теоретических изотерм адсорбции при  $P \rightarrow 0$  и основа стандартизации термодинамических функций, характеризующих адсорбцию [8]. Но закон Генри выполняется строго только при малых давлениях и малых степенях заполнения (покрытия) поверхности.

Степень заполнения поверхности обычно определяется как  $\theta = \Gamma/\Gamma_{\max}$ , где  $\Gamma_{\max}$  — предельное содержание молекул на единице поверхности в заполненном монослое. Способы оценки значений  $\Gamma_{\max}$  рассмотрены в конце данной главы, а здесь отметим, что  $\Gamma_{\max}$  с размерностью мкМоль/м<sup>2</sup> поверхности адсорбента выражается как  $\Gamma_{\max} = 1,66/\omega$ , где  $\omega$  с размерностью нм<sup>2</sup> — площадь, приходящаяся на одну молекулу в заполненном монослое.

## 2.4. ИЗОТЕРМА АДОРБЦИИ ЛЕНГМЮРА

Это уравнение изотермы, описывающее ситуации при больших покрытиях, предложено в 1916 г. выдающимся американским ученым Ирвингом Ленгмюром (1881—1957), лауреатом Нобелевской премии 1932 г. По смыслу вывода, это уравнение мономолекулярной адсорбции на однородной поверхности, полученное без учета взаимодействия адсорбат — адсорбат.

Простейший вывод этого уравнения основан на анализе квазихимической реакции между молекулой адсорбата  $M$  и активным центром  $Z$  на поверхности адсорбента  $M + [Z] \rightleftharpoons [MZ]$ , где  $[MZ]$  — локализованный адсорбционный комплекс. Если пренебречь взаимодействием адсорбат—адсорбат и влиянием образовавшихся адсорбционных комплексов на соседние активные центры, допустить, что число свободных центров на поверхности составляет долю  $(1 - \theta)$  от общего числа центров, а число занятых центров — долю  $\theta$ , то константа равновесия этой реакции  $K = \theta/(P(1 - \theta))$ , откуда следует

$$\theta = KP/(1 + KP) = \Gamma/\Gamma_{\max} \quad (2.3)$$

Чаще это уравнение записывают в форме

$$a = a_0KP/(1 + KP), \quad (2.3.1)$$

где  $a$  и  $a_0$  — соответствующие величины адсорбции с произвольной, но одинаковой размерностью.

Изотерма Ленгмюра имеет вид кривой с насыщением (рис. 2.3), где в области больших давлений при  $KP \gg 1$  величина  $a = a_0$ , что соответствует заполнению монослоя.

Крутизна начального участка изотермы при прочих равных условиях определяется величиной константы равновесия  $K$ , а в области малых давлений при  $KP \rightarrow 0$  уравнение Ленгмюра сводится к уравнению Генри, поэтому константа равновесия  $K$  равна коэффициенту Генри.

Уравнение Ленгмюра широко используется на практике. Для расчета значений  $a_0$  и константы равновесия  $K$  оно записывается в линейном виде как  $P/a = 1/(a_0K) + (1/a)P$ , или  $a/P = Ka_0 - Ka$ , или  $1/a = 1/a_0 + (1/a_0K)(1/P)$ .

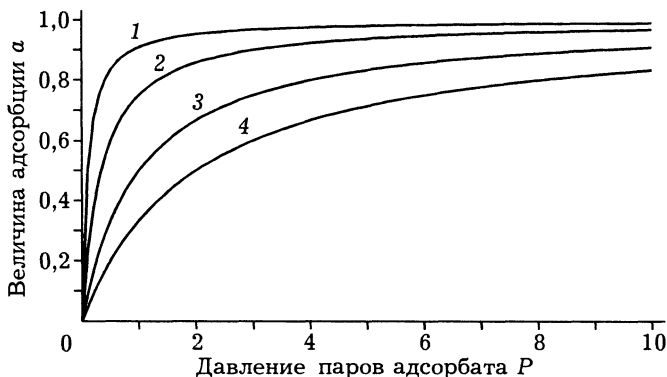


Рис. 2.3. Изотермы адсорбции Ленгмюра с убывающими в ряду от 1 к 4 значениями константы равновесия  $K$ .



Константа адсорбционного равновесия  $K$ , подобно константам равновесия реакций в газах или растворах, связана со стандартным изменением изохорного потенциала уравнением  $\Delta F^0 = \Delta U^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$ , откуда следует  $K = e^{\Delta S^0/R} - e^{\Delta U^0/RT} = ge^{Q/RT}$ , где  $g$  — энтропийный множитель,  $Q$  — теплота адсорбции.

Аналогично можно получить уравнение Ленгмюра для адсорбции смеси компонентов, которые могут адсорбироваться на одних и тех же центрах. Так, адсорбцию бинарной смеси газов А и В можно рассматривать как две параллельные реакции взаимодействия газов А и В со свободной поверхностью по схеме Ленгмюра, полагая, что молекулы А и В адсорбируются на одних и тех же свободных центрах: А (газ) + свободное место [Z]  $\leftrightarrow$  [AZ] и В (газ) + свободное место [Z]  $\leftrightarrow$  [BZ], где [AZ] и [BZ] — соответствующие поверхностные комплексы. В условиях равновесия для каждого компонента  $K_A = \theta_A/(P_A[1 - \theta_A - \theta_B])$  и  $K_B = \theta_B/(P_B[1 - \theta_A - \theta_B])$  или  $\theta_A/\theta_B = K_A P_A/(K_B P_B)$ . Дальнейшие простейшие преобразования дают

$$\theta_A = K_A P_A / [1 + K_A P_A + K_B P_B]. \quad (2.4)$$

Аналогично получается выражение для  $\theta_B$ . В более общем случае одновременной адсорбции  $i$  компонентов степень покрытия поверхности компонентом  $i$  равна

$$\theta_i = K_i P_i / [1 + \sum_i K_i P_i], \quad (2.5)$$

а суммарная степень покрытия поверхности всеми компонентами определяется как

$$\theta_{\Sigma} = \sum_i K_i P_i / [1 + \sum_i K_i P_i], \quad (2.5.1)$$

где  $P_i$  — парциальное давление компонента смеси  $i$ ,  $K_i$  — его константа равновесия.

Из уравнения (2.5) следует, что адсорбция каждого компонента смеси возрастает с увеличением его парциального давления  $P_i$ , убывает с ростом парциального давления других компонентов, а также зависит от парциальных значений  $K_i$ . Уравнение Ленгмюра для хемосорбции, сопровождающейся диссоциацией молекул на два фрагмента, каждый из которых занимает один отдельный центр, записывается как

$$\theta = (KP)^{1/2} / [1 + (KP)^{1/2}]. \quad (2.6)$$

## 2.5. ДРУГИЕ УРАВНЕНИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЛОКАЛИЗОВАННОЙ АДсорбЦИИ

Уравнение Ленгмюра и его модификации описывают мономолекулярную адсорбцию на однородной поверхности, которая не осложнена взаимодействием адсорбированных компонентов между собой. При наличии такого взаимодействия и тех же прочих условиях используется уравнение Фаулера—Гугенгейма (ФГ):

$$P = [\theta/K(1 - \theta)]\exp[-K_1\theta/RT]. \quad (2.7)$$

В уравнении (2.7) первый член в квадратных скобках — уравнение Ленгмюра с константой  $K$ , характеризующей взаимодействие адсорбат—адсорбент, а константа  $K_1$  в экспоненте характеризует межмолекулярное взаимодействие адсорбат—адсорбат в монослое. На рис. 2.4 показано влияние констант  $K$  и  $K_1$  на форму изотерм ФГ, при  $K_1 \gg K$  изотерма вогнута к оси абсцисс. Линеализированная форма этого уравнения имеет вид

$$\begin{aligned} \ln[\theta/(1 - \theta)] - \ln P &= \\ &= \ln K + K_1\theta/RT. \end{aligned} \quad (2.7.1)$$

Более подробно уравнение ФГ описано в [3, 4, 7]. Среди других уравнений изотерм адсорбции на однородной поверхности, учитывающих взаимодействие адсорбат—адсорбат, отметим уравнение, которое предложено А. В. Киселевым в форме

$$P = \theta/(K(1 - \theta)(1 + K_1\theta)) \quad (2.8)$$

с тем же смыслом констант, что и уравнение ФГ.

Дальнодействие сил при физической адсорбации обуславливает образование нескольких слоев адсорбированных молекул. Заполнение второго слоя маловероятно до тех пор, пока на поверхности находятся только отдельные изолированные молекулы, так как силы взаимодействия между единичной адсорбированной молекулой и ударяющейся о нее молекулой обычно малы по сравнению с силами на поверхности адсорбента, где во взаимодействии одновременно участвует большое число молекул. Но по мере увеличения поверхностной концентрации адсорбента возрастает вероятность одновременного взаимодействия ударяющейся молекулы адсорбтива с тремя, четырьмя и более адсорбированными ранее молекулами. «Время жизни»  $\tau$  возрастает до значений, при которых на отдельных участках поверхности может начинаться полимолекулярная адсорбция.

## 2.6. ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АДсорбция

Простейшее уравнение полимолекулярной адсорбции, полученное независимо на основе разных предпосылок тремя разными авторами и поэтому обычно называемое уравнением Френкеля—Хелси—Хилла (ФХХ), имеет вид

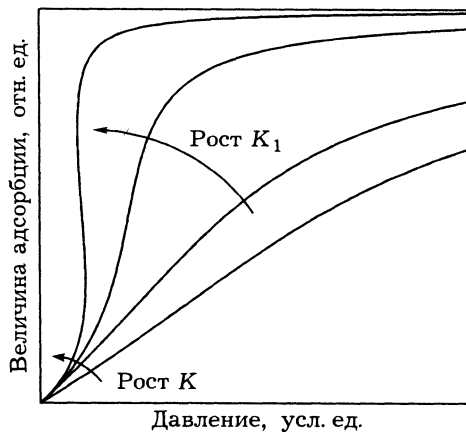


Рис. 2.4. Изотерма адсорбции в координатах уравнения Фаулера—Гугенгейма (2.7).

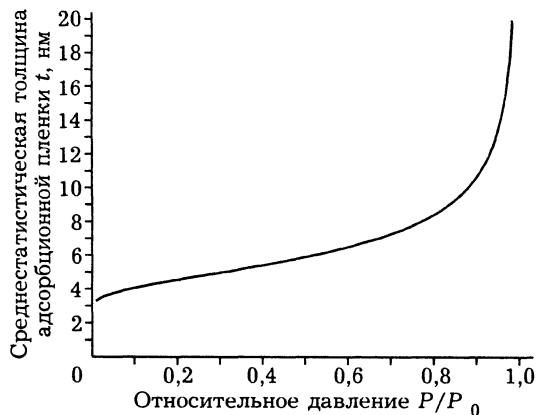


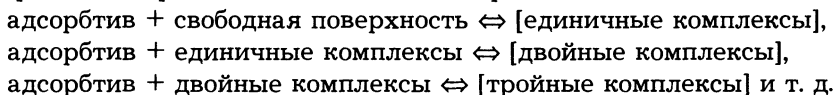
Рис. 2.5. Уравнение (2.9), записанное в форме  $t = 5,27[\ln(P/P_0)]^{-0,3109}$ .

действия, действие которых во втором и последующих монослоях становится малым. В этом случае величина показателя степени  $n = 3$ . Хелси получил подобное уравнение эмпирически, анализируя изотермы адсорбции азота при 77 К на непористых системах, величина показателя степени оказалась близкой  $\sim 2,75$  (рис. 2.5). Это уравнение обычно используется при анализе распределения пор по размерам по данным капиллярно-конденсационных измерений [6], а в практике измерений удельной поверхности используется другое уравнение полимолекулярной адсорбции, называемое по имени авторов уравнением БЭТ, т. е. уравнением Брунауэра, Эмметта, Теллера (опубликовано в 1938 г. в [9]).

## 2.7. УРАВНЕНИЕ БЭТ

При выводе этого уравнения использованы допущения Ленгмюра: рассматривается адсорбция на однородной поверхности без учета взаимодействия между молекулами в плоскости слоя, но дополнительно вводится учет «вертикальных» межмолекулярных взаимодействий адсорбат—адсорбат. Предполагается, что ударяющиеся молекулы, попадая на уже занятые места, не покидают их немедленно, а образуют адсорбционные комплексы из групп молекул. По мере приближения к давлению насыщения  $P_0$  сначала сокращается число свободных мест, а затем мест, занятых комплексами из одной, двух, трех и т. д. молекул. Схемы адсорбции по модели Ленгмюра и модели БЭТ показаны на рис. 2.6.

Рассмотрим такую полимолекулярную адсорбцию как серию квазихимических реакций образования единичных и кратных комплексов:



$$\theta = B_1[RT\ln(P/P_0)]^{-n} \text{ или} \\ t = B_2[RT\ln(P/P_0)]^{-n}, \quad (2.9)$$

где  $t$  — среднестатистическая толщина полимолекулярной пленки адсорбата на поверхности адсорбента, получаемая делением объема адсорбата на величину поверхности адсорбента, плотность адсорбата обычно отождествляется с плотностью его нормальной жидкой фазы. Френкель и Хилл вывели это уравнение путем интегрирования выражений для дисперсионного потенциала без учета сил отталкивания

Пусть  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$  и т. д. — доля поверхности, занятая единичными, двойными, тройными и т. д. комплексами. Общая величина адсорбции  $a$  с учетом всех типов комплексов и их кратности определяется как  $a = a_m(\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + 4\theta_4 + \dots)$ , где  $a_m$  — емкость плотного монослоя. Выражения для констант равновесия соответствующих квазихимических реакций записываются в виде  $K_1 = \theta_1/(P\theta_0)$ ;  $K_2 = \theta_2/(P\theta_1)$ ;  $K_3 = \theta_3/(P\theta_2)$  и т. д., где  $\theta_0$  — доля свободной поверхности. Величина константы  $K_1$  обычно намного больше значений  $K_2, K_3, K_4$  и т. д., так как сила взаимодействия быстро убывает по мере увеличения расстояния от поверхности. Константы  $K_2, K_3, K_4$  и т. д. также не равны друг другу, однако разница между ними обычно намного меньше их отличия от  $K_1$ . Поэтому принимается допущение, что все эти константы, кроме  $K_1$ , равны друг другу и близки константе равновесия на границе жидкость—пар, равной  $K_L = 1/P_0$ , где  $P_0$  — давление насыщенных паров жидкой фазы адсорбтива при данной температуре. Это допущение позволяет получить блок уравнений типа  $\theta_1 = K_1 P \theta_0$ ;  $\theta_2 = K_2 P \theta_1 = K_L P \theta_1 = (P/P_0) \theta_1$ ;  $\theta_3 = K_3 P \theta_2 = (K_L P)^2 = (P/P_0)^2 \theta_1$  и т. д. Суммарная величина сорбции с учетом этих уравнений при введении обозначения  $P/P_0 = h$  записывается как  $a = a_m K_1 P \theta_0 [1 + 2h + 3h^2 + \dots + nh^{n-1}]$ . Баланс заполнения поверхности можно также представить в виде  $\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4 + \dots = \theta_0 \{1 + K_1 P [1 + h + h^2 + \dots + h^n]\} = 1,0$ , причем выражение в квадратных скобках представляет убывающую геометрическую прогрессию  $1 + h + h^2 + h^3 + \dots + h^n = 1/(1 - h)$ . После дальнейших несложных преобразований и введения обозначений  $K_L = 1/P_0$  и  $K_1/K_L = C$ , получим

$$a = a_m C h / \{ [1 - h] [1 + (C - 1)h] \}. \quad (2.10)$$

Это и есть знаменитое уравнение БЭТ, которое уже более 60 лет является одним из важнейших соотношений прикладной адсорбции и используется как основа наиболее распространенной методики измерения удельной поверхности катализаторов и адсорбентов [6, 7]. Изотерма адсорбции, соответствующая модели БЭТ, показана на рис. 2.7.

Уравнение (2.10) имеет две константы  $a_m$  и  $C$ , которые легко определяются по линейной форме этого уравнения

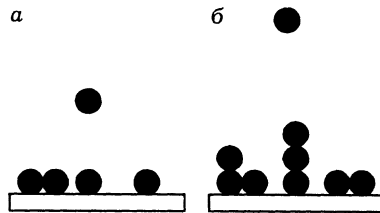


Рис. 2.6. Схема адсорбции по Ленгмюру (а) и БЭТ (б).

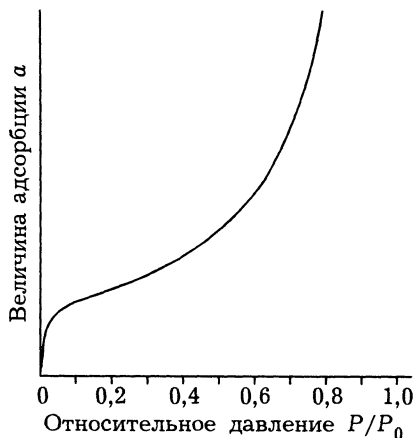


Рис. 2.7. Форма изотермы полимолекулярной адсорбции, соответствующая модели БЭТ.

$$Y = h/a(1 - h) = 1/(a_m C) + (C - 1)h/(a_m C) \quad (2.10.1)$$

из графика зависимости  $Y$  от  $h$ . Константа  $a_m$  равна емкости заполненного монослоя, а константа  $C$ , которую называют энергетической константой уравнения БЭТ и обозначают как  $C_{\text{БЭТ}}$ , согласно современной трактовке, равна  $C_{\text{БЭТ}} \sim e^{\Delta S/R} e^{(Q-L)/RT}$ , где первая экспонента связана с изменениями энтропии при адсорбции, а вторая — с так называемой чистой теплотой адсорбции, равной разнице изостерической теплоты адсорбции  $Q$  и теплоты конденсации чистого адсорбтива  $L$  в жидкость.

Из уравнения (2.10) при  $\theta = 1,0$  следует  $h_m = (1 + \sqrt{C_{\text{БЭТ}}})^{-1}$ , где  $h_m = P/P_0$  в момент образования «бэтовского» монослоя. Кроме того, согласно Хиллу [13], при  $h = h_m$  свободная часть поверхности  $\theta^*$  определяется уравнением  $\theta^* = (\sqrt{C_{\text{БЭТ}}} - 1)/(C_{\text{БЭТ}} - 1) = (1 + \sqrt{C_{\text{БЭТ}}})^{-1}$ . Лауэлл [14] расширил аргументацию Хилла и показал, что при  $h = h_m$  доля поверхности  $\theta_i^*$ , покрытая слоем из  $i$  молекул, при  $i \geq 1$  равна  $\theta_i^* = C_{\text{БЭТ}} h_m^{i+1}$ . Например, при  $P/P_0 = h_m$  и  $C_{\text{БЭТ}} = 100$  свободно около 9 % поверхности, 82,6 % покрыто монослоем и т. д., а при  $C_{\text{БЭТ}} = 1,0$  свободна половина поверхности, четверть покрыта монослоем, а остальная — кластерами из нескольких молекул адсорбата. Наконец, при  $C_{\text{БЭТ}} \gg 1$  в области малых значений  $h$  уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра.

Уравнение БЭТ широко используется для расчета емкости монослоя  $a_m$ , по которой далее рассчитывается площадь удельной поверхности катализаторов и адсорбентов. Если величина  $a_m$  выражена в молях на грамм адсорбента, то удельная поверхность  $A$  с размерностью  $\text{м}^2/\text{г}$  определяется по формуле

$$A = a_m N_A \omega, \quad (2.11)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\omega$  — площадка, приходящаяся на одну молекулу в заполненном монослое на поверхности адсорбента. Рассмотрим способы определения  $\omega$ .

## 2.8. ВЕЛИЧИНА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОСАДОЧНОЙ ПЛОЩАДКИ $\omega$ В ЗАПОЛНЕННОМ «БЭТОВСКОМ» МОНОСЛОЕ

При расчетах удельной поверхности по адсорбции азота при 77 К в качестве общепринятого стандарта принимается величина  $\omega_{N_2} = 0,162 \text{ нм}^2$ , которая впервые была рассчитана Брунауэром и Эмметтом в [10] по уравнению

$$\omega = 1,091(M/(N_A \rho))^{2/3}, \quad (2.12)$$

где  $M$  — молекулярный вес адсорбата;  $N_A$  — число Авогадро;  $\rho$  — плотность адсорбата при температуре опыта (и, например, для азота при 77 К величина  $M/\rho_{N_2} = 34,68 \text{ см}^3/\text{моль}$ ). По смыслу приведенного в [10] вывода, полная форма уравнения (2.12) имеет вид

$$\omega = [\pi/4(1 - \varepsilon_s)][(M/(N_A \rho))(1 - \varepsilon_v)6/\pi]^{2/3}, \quad (2.12.1)$$

где  $\epsilon_V$  — свободный межмолекулярный объем фазы адсорбата, равный отношению объема промежутков между молекулами к суммарному объему, занимаемому адсорбатом. Величина  $\epsilon_S$  в уравнении (2.12.1) — «двумерная порозность» монослоя, равная отношению суммарной площади участков между проекциями молекул на поверхность к суммарной поверхности, занятой монослоем. Параметр  $[(M/(N_{\text{Ад}}))(1 - \epsilon_V)6/\pi]^{1/3}$  равен эффективному диаметру молекул адсорбата  $D_{\text{эф}}$ , которые рассматриваются как сферы эквивалентного объема,  $\pi D_{\text{эф}}^2/4$  — площадь проекции такой сферической молекулы на поверхность адсорбента, а порозность  $\epsilon_S$  учитывает промежутки между такими проекциями. В результате  $\epsilon_S$  и  $\epsilon_V$  характеризуют плотность упаковки молекул адсорбата на поверхности раздела и в объеме адсорбированной фазы, а значения  $\omega$  определяются конфигурацией, размерами и ориентацией молекул адсорбата на поверхности адсорбента и в объеме фазы адсорбата.

Однако расчеты  $\omega_i$  по формуле (2.12) для других адсорбатов обычно дают значения  $A_{\text{БЭТ}, i}$ , которые не согласуются с  $A_{\text{БЭТ}, N_2}$ , рассчитанными по адсорбции  $N_2$ . В этих случаях используются так называемые приведенные значения  $\omega_{r, i}$ , дающие результаты, согласующиеся с полученными по адсорбции азота. Такое согласование проводят по соотношению, которое следует из уравнения (2.11) при  $A = \text{const}$ :  $\omega_{r, i} = (a_{m, N_2} \omega_{N_2})/a_{m, i}$ , где  $a_{m, N_2}$  и  $a_{m, i}$  — значения емкости монослоя, рассчитанные по уравнению БЭТ из изотерм адсорбции азота и другого адсорбтива соответственно. Обширный набор таких приведенных значений  $\omega_{r, i}$  дан в [12].

Формула (2.12) с приведенным численным множителем следует из (2.12.1) только при  $\epsilon_V = 0,26$  и  $\epsilon_S = 0,093$ . Но такие значения  $\epsilon_V$  и  $\epsilon_S$  соответствуют плотнейшим регулярным упаковкам монодисперсных сфер и могут быть реализованы лишь в кристаллических фазах. Азот при 77 К образует жидкую фазу, кроме того, его молекула имеет эллипсоидальную форму и, соответственно, два ван-дер-ваальсовских размера: 0,41 и 0,30 нм, отличающихся от значения  $D_{\text{эф}} = 0,433$  нм, рассчитанного при  $\epsilon_V = 0,26$  и  $\epsilon_S = 0,093$ . Поэтому для жидкой фазы азота при 77 К ожидаемая величина  $\epsilon_V > 0,26$ , а  $\epsilon_S > 0,093$ .

Но Брунауэру и Эмметту крайне повезло, так как произошла почти точная взаимная компенсация факторов, завышающих и занижающих значения  $\omega_{N_2}$ , рассчитанные по формуле (2.12.1) при некорректном выборе коэффициентов  $\epsilon_V$  и  $\epsilon_S$ . О такой случайной компенсации свидетельствуют многочисленные проверки достоверности использования изотерм адсорбции  $N_2$  и метода БЭТ при  $\omega_{N_2} = 0,162 \text{ нм}^2$  путем сопоставления рассчитанных таким образом значений  $A_{\text{БЭТ}, N_2}$  с результатами независимых измерений поверхности [6]. Такие исследования позволяют утверждать, что в случае наиболее простых модельных непористых систем использование метода БЭТ, азота как адсорбтива при 77 К и значения  $\omega_{N_2} = 0,162 \text{ нм}^2$  дает относительную ошибку в определении поверхности в пределах  $\pm 5 + 10 \%$ , в более общем случае макропористых материалов относительная ошибка обычно не превышает  $\pm 20 + 30 \%$ . Именно поэтому величина  $\omega_{N_2} = 0,162 \text{ нм}^2$  стала общепринятым стандартом. Однако при наличии микропор или примесей, модифицирующих ад-

сорбционные свойства поверхности, при адсорбции на поверхностях твердых тел с низкой плотностью, к которым относятся, например, многие полимерные материалы, и в других особых ситуациях применение метода БЭТ и значения  $\omega_{N_2} = 0,162 \text{ нм}^2$  становится некорректным (подробнее см. в главе 5).

Кроме того, значения  $\omega_i$  для многих адсорбтивов с удовлетворительной для проведения многих оценок точностью могут быть получены по предложенному в [11] уравнению:

$$\omega_i = A_i / (1 - \epsilon_S), \quad (2.13)$$

где  $A_i$  — площадь максимальной величины проекции молекулы на плоскость (это условие соответствует максимуму адсорбционного потенциала при дисперсионном взаимодействии) и  $\epsilon_S \approx 0,35$  (это условие во многих случаях соответствует моменту конденсации двумерного газа в двумерную жидкость).

В табл. 2.2 значения  $\omega_{r,i}$  для ряда типичных адсорбтивов сопоставлены с  $\omega_i$ , рассчитанными по уравнению (2.13) при  $\epsilon_S \approx 0,35$ . Величины  $A_i^{\max}$  и  $\omega_{r,i}$  взяты по данным [12]. В таблице также даны значения  $\epsilon_S^*$ , при которых величины  $\omega_i$ , рассчитанные по уравнению (2.13), совпадают с  $\omega_{r,i}$ .

Из таблицы видно, что относительная разница  $(\omega_{r,i} - \omega_i) / \omega_{r,i}$  для всех приведенных адсорбатов не превышает 5 %, что близко погрешности расчета  $A_i^{\max}$  и  $\omega_{r,i}$ . При  $\epsilon_S = 0,35$  величина  $\epsilon_V$  для азота, рассчитанная по уравнению (2.13) при  $\omega = 0,162 \text{ нм}^2$ , равна 0,554, а при  $\epsilon_S = 0,383$ —0,584. Такие значения соответствуют ожидаемому свободному межмолекулярному объему в жидком азоте. Следует, однако, отметить, что соотношение (2.13) применимо только в случаях преимущественно дисперсионного взаимодействия адсорбат/адсорбент. Специфическая адсорбция и, тем более, переход к явной хемосорбции должен существенно влиять на значения  $\epsilon_S$ , которые с усилением взаимодействия должны становиться все более зависимыми от значений  $\epsilon_S^*$ , характеризующих упаковку поверхностных атомов (молекул) адсорбента.

Таблица 2.3

Расчет величин молекулярных площадок, приходящихся на одну молекулу в заполненном монослое (по [11]).

Адсорбат	$\omega_{r,i}$ , нм	$A_i^{\max}$ , нм	$\omega_i$ , нм	$(\omega_{r,i} - \omega_i) / \omega_{r,i}$ , %	$\epsilon_S^*$
N <sub>2</sub>	0,162	0,100	0,154	+5,0	0,383
Ar	0,176	0,114	0,175	+3,5	0,352
Kr	0,195	0,122	0,187	+3,7	0,375
Xe	0,232	0,155	0,238	-2,8	0,332
CO <sub>2</sub>	0,170	0,110	0,169	+0,45	0,353
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,500	0,340	0,523	-4,6	0,320
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,562	0,380	0,584	-4,0	0,324
CH <sub>3</sub> OH	0,219	0,140	0,215	+1,65	0,361
CCl <sub>4</sub>	0,370	0,234	0,410	+2,7	0,368
H <sub>2</sub> O	0,125	0,080	0,140	+1,5	0,360

В заключение еще раз отметим, что применение уравнения БЭТ может быть достаточно корректным лишь при гарантированном отсутствии микропор и поверхностных модификаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980.
2. Somorjai G. A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. N. Y.: Wiley & Sons, 1994.
3. Бенсон Г., Юн К.// Межфазовая граница газ—твердое тело. М.: Мир, 1970, С. 172.
4. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: ИЛ, 1962.
5. Ross S., Oliver J. P. On Physical Adsorption. N. Y.: John Wiley & Sons, 1964.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
7. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984.
8. Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983.
9. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.// J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
10. Emmett P. H., Brunauer S.// Ibid. 1937. V. 59. P. 1553.
11. Zagrafskaya R. V., Karnaukhov A. P., Fenelonov V. B.// React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 16. P. 223.
12. McClellan A. L., Harnsberger H. F.// J. Colloid. Interface Sci. 1967. V. 23. P. 577.
13. Hill T. L.// J. Chem. Phys. 1946. V. 14. P. 268.
14. Lowell S.// Powder Technol. 1975. V. 12. P. 291.



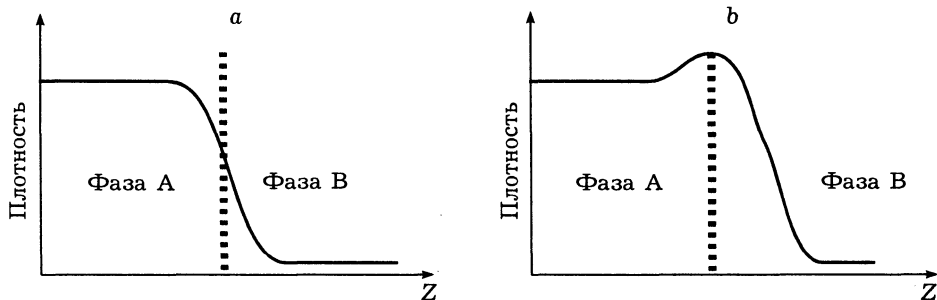
## ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ПЛОСКОЙ ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА

*Рассмотрены особые термодинамические свойства поверхности раздела фаз, метод слоя конечной толщины, методы разделяющей поверхности и поверхностных избытков Гиббса, изотерма адсорбции Гиббса, поверхностное натяжение, поверхностно-активные и инактивные вещества в жидких и твердых растворах; уравнения изотерм адсорбции Хилла—де Бура и Фольмера*

### 3.1. ОСОБЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Обычная макроскопическая термодинамика имеет дело с фазами, протяженность которых предполагается бесконечной. Но реальные фазы конечны и имеют границы раздела. Разрыв непрерывности фазы нарушает ее однородность и изменяет значения экстенсивных термодинамических характеристик в области разрыва, т. е. у поверхности раздела. Поэтому для области межфазовой границы характерны особые значения плотности и всех термодинамических функций состояния, причем эти аномалии распространяются на некоторые расстояния по обе стороны от границы раздела.

Переход из одной фазы в другую из-за дальнего действия межмолекулярных сил происходит более или менее непрерывно. В качестве примера на рис. 3.1, а показано изменение мольной плотности воды  $\rho$  на границе с собственным паром в условиях равновесия. Вдали от границы раздела плотность воды и пара соответствует плотности макроскопических фаз в данных условиях. Но по мере приближения к границе, например, из объема жидкой фазы,



**Рис. 3.1.** Схема изменения плотности  $\rho$  на границе жидкости с собственным паром (а) и раствора высокомолекулярного спирта с собственным паром (b),  $Z$  — расстояние по нормали к межфазовой границе раздела, которая условно показана пунктиром.

плотность воды падает, что обусловлено снижением действия межмолекулярных сил на поверхности по сравнению с объемом жидкой фазы. При приближении к этой границе со стороны пара наблюдается обратная картина — рост плотности пара, обусловленный тем же межмолекулярным взаимодействием.

Усложним ситуацию и рассмотрим равновесие на границе водного раствора, например, какого-либо мало летучего спирта с соответствующим паром. В этом случае изменения плотности или мольной концентрации растворителя (т. е. воды) качественно имеют тот же вид, но концентрация спирта у границы раздела изменяется в соответствии с показанным на рис. 3.1, б графиком (причины таких изменений рассмотрим чуть позже). Подобные графики можно построить и для равновесий на границе т/ж, ж/ж, т/г и т/т, а также для всех термодинамических функций состояния: внутренней и свободной энергии, энтальпии, энтропии. Это позволяет сделать общий вывод: *граница конденсированной фазы в общем случае представляет собой слой некоторой толщины, который распространяется по обе стороны от поверхности раздела. Свойства вещества в этом пограничном слое отличаются от объемных свойств обычных гомогенных фаз, расположенных вдали от поверхности раздела.* Но детальный профиль изменений экстенсивных параметров на межфазовой границе и толщина этого слоя в каждой конкретной ситуации зависят от интенсивности взаимодействия сопредельных фаз.

### 3.2. ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ. МЕТОД СЛОЯ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

Существуют два принципиально разных подхода в построении термодинамики поверхностных явлений и корректном термодинамическом расчете величин адсорбции: метод слоя конечной толщины и метод поверхностных избытков Гиббса. Особенности этих подходов схематично показаны на рис. 3.2.

В методе слоя конечной толщины (рис. 3.2, а) между сопредельными фазами А и В выделяется особый слой АВ, границы которого проводят через области, где плотности каждой из фаз равны их плотности на бесконечном удалении от границы раздела. Этот слой АВ представляет собой по существу

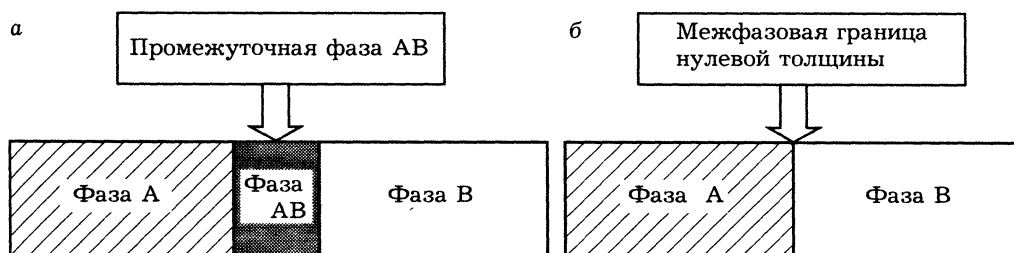


Рис. 3.2. Схема выделения и анализа межфазовой границы в методе слоя конечной толщины (а) и в методе поверхностных избытков Гиббса (б).

макроскопическую фазу, неоднородную в направлении, перпендикулярном поверхности раздела. Далее проводится термодинамическое описание такой неоднородной фазы АВ, например, на языке термодинамики растворов. Такой подход позволяет анализировать полное содержание адсорбата в слое АВ. Главная проблема этого подхода — в трудности строгого определения границы выделяемого слоя, которая к тому же может изменяться в результате адсорбции. Теоретическая величина адсорбции в этом случае является функцией положения границы, но если концентрация адсорбтива в объемных фазах мала и он практически весь сосредоточен у поверхности, то отличия теоретической и экспериментальной величин будет достаточно малы.

По существу на таком подходе основана модель мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, где принимается, что весь адсорбированный компонент сосредоточен в слое толщиной в одну молекулу. Однако в реальных системах возникают проблемы корректного учета возмущений как в объеме приповерхностного слоя адсорбента (особенно при сильной хемосорбции), так и в приповерхностном слое газа (особенно при физадсорбции). Границы зоны аномалий плотности и других экстенсивных параметров в общем случае не достаточно ясны и могут изменяться при адсорбции. Но в целом такой подход существует и развивается, различные его варианты разработаны Е. А. Гугенгеймом, А. И. Русановым и др. (подробнее см., например, в [1]).

Но больше распространен альтернативный подход, основанный на термодинамике поверхностных избытков. Этот подход устраняет проблему неопределенности границ межфазного слоя и обеспечивает строгий расчет соотношений между изменениями плотности и всеми термодинамическими параметрами в виде некоторых избыточных величин. Кратко рассмотрим принципиальные особенности этого подхода, разработанного великим американским физиком и математиком Джозайей Уиллардом Гиббсом (1839—1903).

### 3.3. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ИЗБЫТКОВ ГИББСА

Метод Гиббса основан на сопоставлении реальной двухфазной системы с модельной, которая имеет тот же объем, но обладает двумя отличительными особенностями:

физически неоднородная реальная граница раздела заменяется гипотетической разделяющей поверхностью нулевой толщины, которая проводится параллельно реальной поверхности, воспроизводит ее форму и поэтому для достаточно плоских границ раздела имеет ту же площадь, что и реальная поверхность;

принимается, что объемные сопредельные фазы А и В в модельной системе сохраняют свойства обычных гомогенных фаз вплоть до разделяющей поверхности, где их свойства изменяются скачком (см. рис. 3.2, б).

Разницу между содержанием компонента в реальной системе  $Y_2$  и его содержанием в модельной системе сравнения ( $Y_A + Y_B$ ), рассчитанную как

$$Y_S = Y_\Sigma - (Y_A + Y_B), \quad (3.1)$$

Гиббс назвал *поверхностным избытком* данного компонента. При известном виде функции  $\rho(Z)$  изменения плотности компонента  $\rho$  по нормали к поверхности  $Z$  избытки плотности определяются после соответствующего интегрирования  $\rho(Z)$  (см. рис. 3.1). Но главная ценность метода Гиббса — в возможности получения строгих соотношений между поверхностными избытками всех термодинамических функций и при неизвестной их зависимости от координаты  $Z$ .

На рис. 3.3 подход Гиббса иллюстрируется на ситуациях, показанных ранее на рис. 3.1. В однокомпонентной системе (рис. 3.3, а) разделяющая поверхность может быть проведена в произвольном сечении, параллельном поверхности, например, в положениях I, II или III. Затенением выделены поверхностные избытки для положения I. В этом случае вправо от границы, т. е. в фазе пара, мольное содержание воды в реальной системе больше, чем в модельной. Это соответствует положительному поверхностному избытку компонента, отмеченному знаком (+). Влево от разделяющей поверхности реальное содержание компонента меньше, чем в модели сравнения, что соответствует отрицательному избытку компонента (число его молей в реальной системе

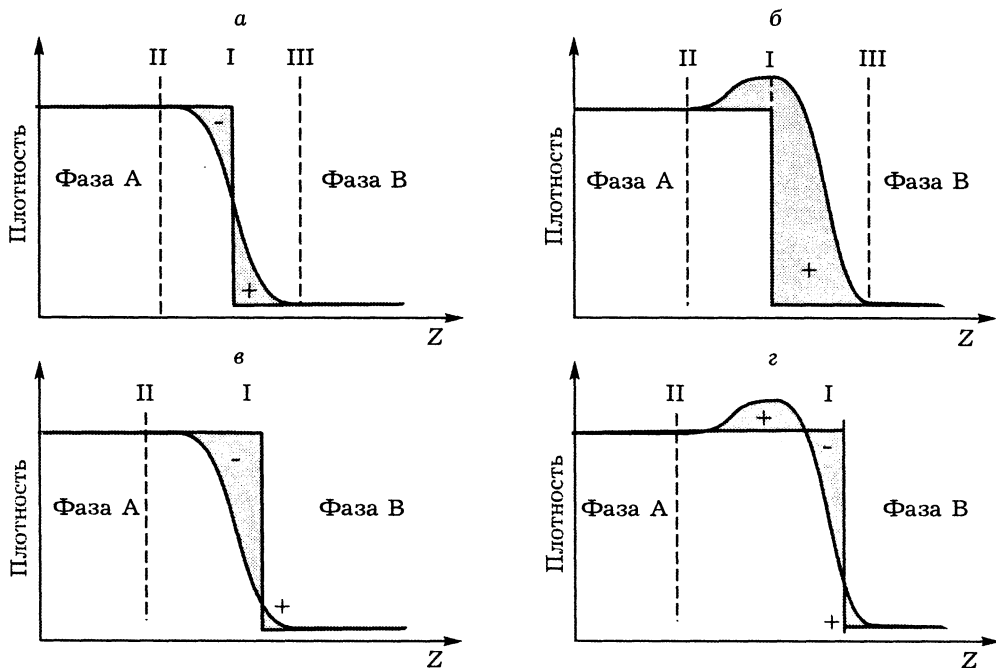


Рис. 3.3. Схема расчета поверхностных избытков по Гиббсу при различных положениях разделяющей поверхности для ситуаций, показанных ранее на рис. 3.1.

Поясн. см. в тексте.

меньше, чем в модельной). Эта область отмечена знаком (-). Суммарный избыток равен алгебраической сумме избытков слева и справа с учетом знаков. Но разделяющая поверхность на этом рисунке может быть проведена, например, через сечение II, в этом случае весь избыток будет положительным, в положении III — отрицательным, а в положении I при равенстве затененных участков по обе стороны от разделяющей поверхности — нулевым. На рис. 3.3, в показан пример проведения разделяющей поверхности I, когда суммарный избыток имеет отрицательное значение.

Анализ ситуаций в бикомпонентной системе проводится по той же схеме (рис. 3.3, б). При положении разделяющей поверхности I или II поверхностный избыток имеет положительное значение и уменьшается при переходе к положению III. На рис. 3.3, г в положении I поверхностный избыток зануляется и т. д. Таким образом, в методе Гиббса величина поверхностного избытка зависит от положения разделяющей поверхности, но при каждом конкретном положении условной границы не зависит от толщины пограничного слоя.

Избыточное содержание компонента  $n_s$ , деленное на величину поверхности  $A$ , Гиббс назвал *абсолютной удельной адсорбцией*, эту величину часто называют *гиббсовской адсорбцией* и обозначают  $\Gamma = n_s/A$  (моль/м<sup>2</sup>). Величина  $\Gamma$  не зависит от реальной толщины пограничного слоя, но определяется положением разделяющей поверхности. Разделяющую поверхность, проведенную так, чтобы поверхностный избыток одного из компонентов был равен нулю, Гиббс назвал *эквимольярной поверхностью*. В многокомпонентной системе такое положение может быть выбрано лишь для одного компонента.

Выбор компонента с нулевым поверхностным избытком определяется условиями задачи. Так, при исследовании адсорбции компонентов раствора на поверхности жидкой фазы удобно занулить избыточное содержание растворителя и изучать адсорбцию растворенного компонента как поверхностный избыток по отношению к его содержанию в растворителе. При адсорбции на поверхности твердой фазы удобнее занулить поверхностный избыток твердой фазы и изучать избытки компонентов, адсорбирующихся на ее поверхности при контакте с газовой или жидкой фазой. Во всех этих случаях гипотетическая разделяющая эквимольярная поверхность естественно проходит вблизи физической границы раздела фаз.

При определенном таким образом положении эквимольярной разделяющей поверхности и той же схеме (уравнение (3.1)) определяются поверхностные избытки всех функций состояния системы: внутренней энергии  $U_S$ , свободной энергии  $F_S$ , энтропии  $S_S$ , и т. д. В результате можно показать, что поверхностный избыток внутренней энергии  $U_S$  определяется уравнением  $U_S = TS_S + \sigma A + \sum_i \mu_i n_{S,i}$ , дифференциальная форма которого может быть записана в виде  $dU_S = TdS_S + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_{S,i}$ . В этих уравнениях  $T$  — температура,  $S_S$  — поверхностный избыток энтропии,  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $A$  — площадь разделяющей поверхности,  $\mu_i$  и  $n_{S,i}$  — химический потенциал и поверхностный избыток содержания компонента  $i$  соответственно, суммирование проведено по всем компонентам. Избыток свободной энергии Гельмгольца  $F_S$ ,

рассчитанный в соответствии с обычным определением  $F_S = U_S - TS_S$  по схеме (3.1), определяется уравнением  $F_S = \sigma A + \sum \mu_i n_{S,i}$  и  $dF_S = -S_S dT + \sigma dA + \sum \mu_i dn_{S,i}$ . Аналогично рассчитываются уравнения Гиббса для избытка внутренней энергии  $U_S$  и ее приращения  $dU_S$ , свободной энергии Гельмгольца  $F_S$ , уравнение Гиббса—Дюгема, связывающее приращения интенсивных параметров  $Ad\sigma + S_S dT + \sum n_{S,i} d\mu_i = 0$  (его аналог для гомогенных систем:  $-VdP + SdT + \sum n_{S,i} d\mu_i = 0$ ).

При сопоставлении уравнений термодинамики гомогенных систем с уравнениями для поверхностных избытков Гиббса несложно показать, что их формальные различия сводятся к замене объема  $V$  на площадь поверхности  $A$ , а давления  $P$  — на поверхностное натяжение  $\sigma$ , элементарная работа обратимого изотермического увеличения объема  $-PdV$  заменяется на  $\sigma dA$ . Смена знака обусловлена тем, что работа в гомогенной системе связана с уменьшением объема  $V$ , а в гетерогенной системе — с увеличением поверхности  $A$  (соответственно, в самопроизвольных процессах объем  $V$  растет, а поверхность  $A$  снижается). Таким образом, обобщенная координата  $V$  заменяется на  $A$ , а обобщенная сила  $P$  — на  $\sigma$ , в остальном эти уравнения формально идентичны.

Первоначально метод Гиббса был разработан для поверхностей раздела п/ж и ж/ж. В этих случаях величина поверхностного натяжения легко определяется экспериментально и преимущества замены трудно определяемого межфазного объема на межфазовую поверхность очевидны. Позже идеология этого подхода была распространена на любые межфазовые границы. В этом общем случае сохраняется строгость получаемых соотношений, но зачастую теряется наглядность. Например, возникают проблемы определения поверхностного натяжения твердой фазы (которые стали решаться относительно просто только совсем недавно), а также формальные трудности, обусловленные операциями с избыточными величинами, особенно при дифференцировании одной избыточной величины по другой, которые могут приводить к различным недоразумениям (см., например, в [1]).

Приведенные уравнения образуют математическую основу метода Гиббса, который дает строгую связь между основными термодинамическими характеристиками. В общем случае метод не использует какие-либо предположения о форме и размытости поверхности раздела. Полученные избыточные или поверхностные функции определены только как разности между свойствами реальной и модельной систем, а соотношения между ними выполняются вне зависимости от выбора положения разделяющей поверхности. Рассмотрим простейшие, но важные примеры применения этого подхода.

Химический потенциал  $\mu_i$  компонента  $i$ , находящегося на поверхности раздела, определяется обычным образом как

$$\mu_i = (\partial U_S / \partial n_{S,i})_{S, A, n_j \neq i} = (\partial F_S / \partial n_{S,i})_{T, A, n_j \neq i} \quad (3.2)$$

и в условиях равновесия совпадает с химическим потенциалом этого компонента в сопредельных фазах (условие в подстрочнике  $n_j \neq i$  здесь и далее оз-

начает  $n_{S, j \neq i}$ , т. е. постоянство всех  $n_{Sj}$  кроме  $n_{Si}$ ). При введении  $\Gamma = n_S/A$  уравнение (3.2) переписывается в виде  $\mu_i = (\partial U_S / \partial \Gamma_i)_{S, \Gamma_j \neq i} = (\partial F_S / \partial \Gamma_i)_{T, \Gamma_j \neq i}$ . Кроме того, химический потенциал  $\mu$  записывается обычным образом через активность  $\gamma$  как  $\mu = \mu_0 + RT \ln \gamma$ , где  $\mu_0$  — величина химического потенциала в стандартном состоянии при  $\gamma = 1,0$ . В качестве стандартного состояния в физической адсорбции обычно принимается состояние жидкого адсорбата с равновесным давлением  $P_0$  насыщенного при данной температуре пара. Выражение для  $\mu$  в этом случае записывается как

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(P/P_0). \quad (3.3)$$

В ряде теорий физической адсорбции (например, теории объемного заполнения микропор, см. главу 5) предполагается, что адсорбированный компонент (адсорбат) обладает свойствами нормальной жидкой фазы. В этом случае работа адсорбции, равная изменению химического потенциала при переходе из состояния адсорбтива в состояние адсорбата, определяется как

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_{0i} = RT \ln(P/P_0), \quad (3.4)$$

а величину  $\Delta\mu_i$ , взятую с обратным знаком, называют *адсорбционным потенциалом*.

Одним из наиболее важных результатов термодинамики поверхностных избытков является фундаментальное уравнение Гиббса для межфазовой границы, называемое также уравнением изотермы Гиббса. Это уравнение получается из уравнения Гиббса—Дюгема, которое при  $T = \text{const}$  и подстановке  $n_{S, i}/A_{AB} = \Gamma_i$  записывается в виде  $-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i$ , в частном случае двухкомпонентной системы с межфазовой границей раздела имеет вид  $d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2$ , а при проведении разделяющей поверхности так, что  $\Gamma_1 = 0$ , записывается как  $-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2$ . Обычно рассматривается адсорбция только компонента 2, поэтому для упрощения соответствующий индекс можно убрать. Выражая химический потенциал  $\mu$  через активность  $\gamma$  и дифференцируя, получим  $d\mu = RT d(\ln \gamma)$ , и подстановка в предыдущее выражение с одновременной заменой активности на концентрацию дает фундаментальное уравнение изотермы Гиббса в виде

$$\Gamma = -(1/RT)[\partial\sigma/\partial \ln C]_{P, T} = -(C/RT)[\partial\sigma/\partial C]_{P, T}. \quad (3.4)$$

Из уравнения (3.4) следует, что положительная адсорбция с  $\Gamma > 0$  происходит, если  $\partial\sigma/\partial C < 0$ , т. е. при условии снижения  $\sigma$  с ростом концентрации адсорбированного компонента (рис. 3.4). В таких случаях поверхность раздела самопроизвольно обогащается компонентом, снижающим поверхностную энергию.

Для веществ, адсорбция которых на поверхности раздела приводит к увеличению  $\sigma$ , характерна самопроизвольная отрицательная адсорбция,  $\Gamma < 0$  (см. рис. 3.4). Поверхность самопроизвольно обедняется такими компонентами, они «оттягиваются» от поверхности в объем гомогенной фазы. Рассмотрим некоторые следствия и примеры использования уравнения изотермы Гиббса (3.4).

Начнем с величины поверхностного натяжения  $\sigma$ , которая широко используется в приведенных выше фундаментальных уравнениях для гетерогенных систем. Это важнейшая термодинамическая (и механическая) характеристика межфазовой поверхности, определяемая межмолекулярным взаимодействием и структурой поверхности. Смысл  $\sigma$  может быть определен, например, из выражения для свободной энергии  $F_S$ , которое после деления на  $A$  и подстановки  $n_{S,i}/A_{AB} = \Gamma_i$  записывается в виде  $f_S = \sigma + \sum \mu_i \Gamma_i$ . Для однокомпонентной двухфазной системы, например, типа п/ж, в качестве разделяющей поверхности можно использовать эквимолекулярную поверхность, для которой  $\Gamma_i = \Gamma = 0$ . В этом случае экспериментально измеряемые значения поверхностного натяжения  $\sigma_0$  равны свободной удельной поверхностной энергии  $f_S$ . Однако, как следует из уравнения изотермы Гиббса, положительная адсорбция снижает величину поверхностного натяжения от значения  $\sigma_0$ , характерного для чистой однокомпонентной фазы, до  $\sigma < \sigma_0$ . В общем случае значения  $\sigma$  существенно зависят от адсорбции и выбранного положения разделяющей поверхности.

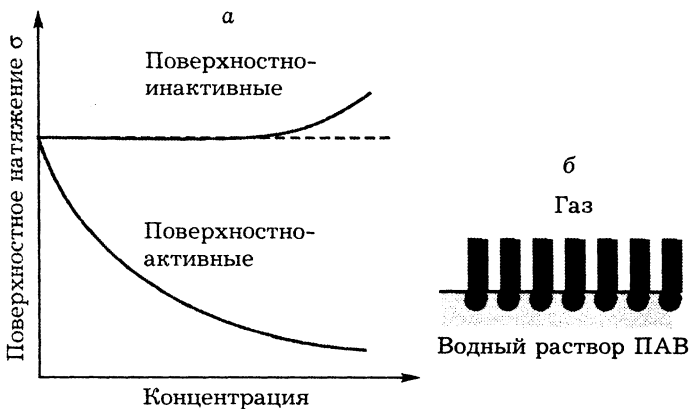


Рис. 3.4. Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации поверхностно-инактивных и активных (ПАВ) компонентов (а) и схема размещения молекул ПАВ на границе раздела (б).

#### 3.4. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ И ИНАКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ, «ПОЛОЖИТЕЛЬНАЯ» И «ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ» АДОРБЦИЯ

Применение уравнения Гиббса (3.4) обычно иллюстрируют на растворах, где равновесие устанавливается достаточно быстро. Здесь вещества, самопроизвольно адсорбирующиеся на поверхности и снижающие избыточную поверхностную энергию, называют *поверхностно-активными веществами*, сокращенно ПАВ. Вещества, которые самопроизвольно оттягиваются от поверхности, приводя к отрицательной адсорбции, называют *поверхностно-инактивными*.

Начнем с отрицательной адсорбции. Типичный пример поверхностно-инактивных веществ — хорошо диссоциирующие в воде соли неорганических кислот. Образующиеся ионы гидратируются, а так как электростатическое взаимодействие ион/диполь сильнее взаимодействия молекул воды по меха-



низму диполь/диполь, оттягиваются от поверхности в объем водного раствора. В результате рассчитанный по схеме (3.1) их поверхностный избыток имеет отрицательную величину ( $\Gamma < 0$ ). На практике реальное повышение поверхностного натяжения таких растворов наблюдается лишь при высоких их концентрациях, близких насыщению (см. рис. 3.4, а).

Поверхностно-активными в водных растворах являются органические вещества, молекулы которых состоят из неполярного углеводородного радикала R и полярной группы. Существует два основных типа ПАВ — ионные и неионные. К первой группе относятся органические молекулы, диссоциирующие в воде с образованием анионов (например,  $R-COO^-$  или  $R-SO_3^-$ ), катионов ( $R-N^+(CH_3)_3$  и др.) и так называемые амфолиты (они же *zwitterionic*, *amphoteric* и т. д.), к которым относятся, например, аминокислоты, способные образовывать как анионы ( $R-NHCOO^-$ ), так и катионы ( $R-N^+H_2COOH$ ). Типичными неионными ПАВ являются блок-сополимеры типа  $A_mB_n$ , где A и B — соответственно участки гидрофильной и гидрофобной цепей (например, полиэтилен-блокполиэтиленоксид). Углеводородные радикалы гидрофобны, т. е. слабо взаимодействуют с молекулами воды, которые, в свою очередь, интенсивно взаимодействуют с полярными группами. Радикалы «выталкиваются» из объема раствора на поверхность (см. рис. 3.4, б), где происходит концентрирование и ориентация молекул или ионов ПАВ, в результате их адсорбция  $\Gamma > 0$  (см. рис. 3.4, а). График на рис. 3.1, б объясняется именно этим эффектом, причем эффект усиливается с увеличением длины углеродной цепи («хвоста») таких молекул. Производная  $d\sigma/dC|_{C \rightarrow 0}$ , которую называют *поверхностной активностью*, в гомологических рядах жирных кислот, спиртов и аминов, по эмпирическому правилу Траубе, при введении каждой  $CH_2$ -группы увеличивается в 3 раза.

Для малых концентраций ПАВ характерна «плоская» ориентация их молекул на поверхности раствора из-за возможности некоторого взаимодействия с водой. Но с увеличением концентрации становится более выгодной вертикальная ориентация (полярной частью в сторону воды и неполярным «хвостом» наружу, см. рис. 3.4, б), фиксируемая дисперсионным взаимодействием между ориентированными «хвостами». В пределе образуются плотно упакованные слои с твердоподобными свойствами, которые могут оказывать заметное сопротивление различным деформациям поверхности. Это свойство давно использовали китобои (цит. по [2]), которые во время шторма разбивали и выбрасывали за борт корабля бочки с китовым жиром, являющимся в частично окисленной форме эффективным ПАВ. Растекание ПАВ по поверхности на некоторое время успокаивало бушующие волны и в критических ситуациях спасало корабль. Аналогично ныряльщики — охотники за жемчугом в Полинезии набирают в рот пальмовое масло и, находясь на дне, выпускают его понемногу для устранения ряби на поверхности воды и, соответственно, улучшения освещенности дна. Но все эти эффекты ограничены по длительности, так как поверхностное натяжение — аналог двумерного давления — приводит к быстрому распространению ПАВ по поверхности, поверхностная кон-

центрация ПАВ быстро снижается и образующаяся пленка теряет способность сдерживать волны. С адсорбцией ПАВ также связано моющее действие мыл и порошков, стабилизация пен и эмульсий.

Принципиально те же закономерности характерны и для твердых растворов металлов, используемых в катализе. Кратко остановимся на имеющихся немногочисленных примерах. В табл. 3.1 приведены значения поверхностной энергии некоторых металлов по данным [3, 4] при температурах, близких точке плавления.

На основе этой таблицы можно полагать, что все щелочные и щелочноземельные металлы являются своеобразными ПАВ для металлов VIII группы, что позволяет прогнозировать различные равновесные ситуации (достижение реального равновесия существенно замедляется из-за диффузионного фактора). По данным Захтлера и др. [3, 4], поверхность сплавов Cu/Ni при длительном нагревании в вакууме при 473 К обогащается Cu, сплавов Ag/Pd — Ag, золото выступает как ПАВ в сплавах Au/Ni, Au/Pt, Au/Pd, все эти случаи соответствуют прогнозу, основанному на соотношениях между поверхностными энергиями чистых компонентов. В [4] также приведены соответствующие такому прогнозу данные для сплавов Ni/Fe, Cr/Fe, Mn/Fe (измерения после выдержки при 1473 К), причем эта серия, а также система Au/Cu (при 1123 К) исследовалась при малых концентрациях ПАВ — менее 1 ат.%. Более детально подобные эффекты изучены на жидких металлах. Так, щелочные металлы являются ПАВ для ртути, и малые их количества резко снижают ее поверхностное натяжение. Например, 0,04 ат.% Cs снижают  $\sigma$  ртути от 0,470 до 0,340 Дж/м<sup>2</sup>, т. е. почти на 30 %, что существенно, например, для ртутной порометрии.

Таблица 3.1

*Поверхностная энергия некоторых металлов по [3, 4]*

Металл	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>	Металл	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>	Металл	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>
Ag	0,93	Ir	2,25	Ni	1,80
Al	0,91	K	0,101	Os	2,50
Au	1,13	Sn	0,575	Pb	0,48
Ba	0,224	Sr	0,290	Pd	1,50
Be	1,10	Ti	1,607	Pt	1,80
Ca	0,337	V	1,75	Rb	0,078
Cd	0,56	Li	0,40	Rh	2,00
Co	1,89	Mg	0,57	Ru	2,25
Cr	1,70	Mn	1,10	W	2,30
Cu	1,35	Mo	2,25	Zn	0,81
Fe	1,85	Na	0,200	Zr	1,40
Hf	1,65	Nb	1,90	—	—

### 3.5. ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ГИББСА ДЛЯ АНАЛИЗА АДсорбЦИИ

При исследовании адсорбции на поверхности жидкостей удобно измеряемым параметром является величина поверхностного натяжения  $\sigma$  или двумерного давления  $\pi$ , определяемого как  $\pi = \sigma - \sigma_0 = \int \Gamma_i d\mu_i$ , где  $\sigma_0$  — поверхностное натяжение чистого растворителя (более детально см. в [2]). При исследованиях адсорбции на поверхности твердых тел проще измерять избыточные или полные величины адсорбции, а двумерное давление, соответствующее адсорбции одного компонента, можно рассчитывать по уравнению

$$\pi = RT \int_0^P \Gamma d(\ln P) = RT \int_0^{P/P_0} \Gamma / (\ln P/P_0) d(P/P_0), \quad (3.5)$$

которое получается при подстановке в предыдущее уравнение выражения  $d\mu = RTd(\ln P)$ . Уравнение (3.5) позволяет рассчитывать значения  $\pi$  по экспериментальным изотермам адсорбции (т. е. зависимостям  $\Gamma(P/P_0)$ ) методами численного интегрирования или прямым интегрированием уравнений изотерм адсорбции в аналитическом виде. Из (3.5) следует, что значения «двумерного» ( $\pi$ ) и «трехмерного» ( $P$ ) давления в случае адсорбции идеального однокомпонентного адсорбтива на поверхности инертного нелетучего твердого тела связаны соотношением  $d\pi = RT\Gamma d(\ln P)$ .

### 3.6. УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ ДЕ БУРА—ХИЛЛА И ФОЛЬМЕРА

Используем полученные общие соотношения для термодинамического вывода уравнений изотерм адсорбции из газовой фазы в наиболее удобном для практического применения виде — в форме зависимости  $\Gamma(P)$ , которую легко сопоставить с экспериментальными результатами. Для этого сначала запишем уравнение состояния Ван-дер-Ваальса для неидеального газа в форме  $[P + C_3(n/V)^2][1 - B_3(n/V)] = RT(n/V)$ , где  $n$  и  $V$  — число молей и объем газа соответственно,  $C_3(n/V)^2$  — его «внутреннее давление», обусловленное силами межмолекулярного притяжения;  $B_3(n/V)$  — «собственный объем» молекул газа, определяемый силами межмолекулярного отталкивания; константы  $C_3$  и  $B_3$  связаны с соответствующими константами межмолекулярного взаимодействия (например, константами  $C$  и  $B$  уравнения Леннард-Джонса). Двумерный аналог этого уравнения имеет вид

$$[\pi + C_2(n_S/A)^2][1 - B_2(n_S/A)] = RT(n_S/A), \quad (3.6)$$

где  $n_S$  — поверхностный избыток адсорбата,  $A$  — поверхность адсорбента. При введении  $\Gamma = n_S/A$  и подстановке  $\omega = 1/\Gamma$  уравнение (3.6) может быть переписано в виде

$$[\pi + C'_2/(\omega)^2][\omega - B'_2] = kT, \quad (3.6.1)$$

где  $C'_2 = C_2/N_0^2$  и  $B'_2 = B_2/N_0$ ;  $C_2$  и  $B_2$  — параметры уравнения Ван-дер-Ваальса;  $N_0$  — число Авогадро; величина  $\omega = 1/\Gamma$  равна средней площади по-

верхности, приходящейся на одну молекулу в монослое при данной степени его заполнения. С ростом  $\Gamma$  значения  $\omega$  снижаются до минимальной величины  $\omega_0$ , которая соответствует образованию заполненного монослоя с определенным поверхностным фазовым состоянием. В области малых заполнений при  $\Gamma \rightarrow 0$  уравнение (3.6.1) переходит в  $\pi = RT\Gamma$ , т. е. двумерный аналог уравнения для идеальных газов  $P = RT(n/V)$ .

Далее по процедуре, описанной, например, в [2, 6], уравнение (3.6.1) преобразуется в уравнение Хилла—де Бура (ХдБ)

$$P/P_0 = (K_1 P_0)^{-1} [\theta / (1 - \theta)] \exp[(\theta / (1 - \theta)) - K_2 \theta], \quad (3.7)$$

где  $K_1$  — константа Генри, характеризующая межмолекулярное взаимодействие адсорбат/адсорбент (т. е.  $\Gamma/X$ ), а константа  $K_2 = 2C'_2 / (kTB'_2)$  — взаимодействие ( $\Gamma/\Gamma$ ). Уравнение (3.7) — это уравнение мономолекулярной нелокализованной адсорбции на однородной поверхности, учитывающее межмолекулярные взаимодействия  $\Gamma/X$  и  $\Gamma/\Gamma$ . Если взаимодействие  $\Gamma/\Gamma$  пренебрежимо мало и  $K_2 \sim 0$ , уравнение (3.7) преобразуется в уравнение Фольмера — уравнение мономолекулярной нелокализованной адсорбции без учета взаимодействия адсорбат/адсорбат:

$$P/P_0 = (K_1 P_0)^{-1} [\theta / (1 - \theta)] \exp[\theta / (1 - \theta)]. \quad (3.8)$$

Уравнение ХдБ (3.7) во многом подобно уравнению (2.7) локализованной мономолекулярной адсорбции Фаулера—Гугенгейма, а уравнение Фольмера (3.8) — уравнению (2.3) локализованной мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. На рис. 3.5 приведен ряд изотерм адсорбции, рассчитанных по уравнению ХдБ при значении константы Генри  $K_1 = 1$  и разных значениях параметра  $K_2$ . При  $K_1 = K_2 = 1,0$ , т. е. при слабом взаимодействии  $\Gamma/\Gamma$  и  $\Gamma/X$  обе поправки в уравнении Ван-дер-Ваальса компенсируются и изотерма прямолинейна, но изгибается при  $K_2 = 5$ , обращаясь выпуклостью к оси давлений, что соответствует усилению взаимодействия адсорбат—адсорбат. При  $K_2 = 6,0 + 6,5$  изотермы сначала также выпуклы, а затем становятся вогнутыми к оси давлений, напоминая по виду кривые состояния для газов при температурах выше критической. При  $K_2 = 7,0 + 10,0$  расчетные изотермы имеют участки, соответствующие метастабильному неустойчивому состоянию, которое подобно получаемому на диаграммах состояния обычных трехмерных газов в области их конденсации в жидкую фазу. Если

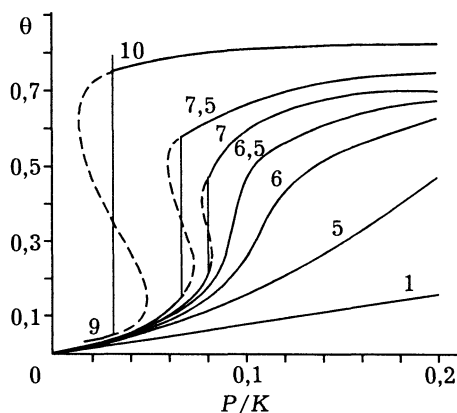
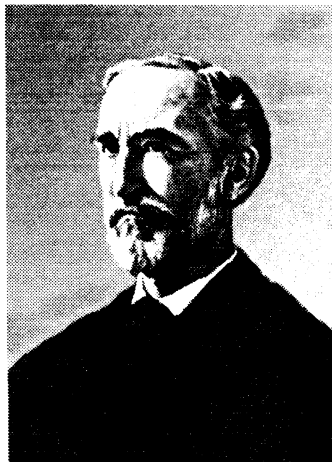


Рис. 3.5. Изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнению ХдБ при значении константы Генри  $K_1 = 1$  и разных значениях параметра  $K_2$ , которые указаны на соответствующих кривых.

исключить возможность пересыщений, то в областях, показанных штрихом, следует ожидать спонтанный рост адсорбции по показанным на рисунке сплошным линиям при некоторых постоянных значениях давления. Этот переход соответствует двумерной конденсации адсорбата, а соответствующие области — сосуществованию двух поверхностных фаз: двумерного газа и двумерной жидкости. Расчеты показывают, что рост значений параметра  $K_1$  смещает зону двумерной конденсации вправо — в область более высоких давлений в газовой фазе.

Но все эти уравнения изотерм адсорбции строго применимы лишь к адсорбции на идеально однородной поверхности. В случае твердых тел такая поверхность может быть получена на графитизированных сажах, в монокристаллах и т. д., где также наблюдаются спонтанные фазовые превращения и применение уравнения ХДБ дает разумные результаты. В большинстве других ситуаций поверхность можно рассматривать как мозаику из небольших внутренне гомогенных участков. Оливер и Росс [7] предложили называть такую поверхность *homotattic surface* (от *англ.* *tatter* — клочок, лоскут) — поверхность, субмикроскопические участки которой ведут себя так, как участки с однородной и гомогенной поверхностью. При таком допущении реальная изотерма адсорбции может рассматриваться как сумма вкладов адсорбции, которая происходит на участках, каждый из которых описывается индивидуальной изотермой. Такой подход и способы расчета долевого участия участков поверхности рассмотрен в главе 6.

### 3.7. Джозайя Уиллард ГИББС



*Josiah Willard Gibbs*

Джозайя Уиллард Гиббс  
(1839—1903).

В заключение этой главы — очень кратко о Джозае Уилларде Гиббсе, который внес неограниченный вклад в создание термодинамики поверхностных явлений. Он родился в небольшом городке Нью-Хейвен в штате Коннектикут 11.02.1839 г., почти 30 лет проработал профессором математической физики в Йельском университете того же штата, печатался в Известиях Коннектикутской академии и опубликовал всего 29 работ. Основные работы написаны в виде трех серий статей: «О равновесии гетерогенных веществ» (1876—1878), «Элементы векторного анализа» (1881—1884) и «Основные принципы статистической механики» (1902). Публикаций немного, Гиббс вообще не любил собраний, публичных выступлений и просто публики. Говорил он мало, работал очень много и регулярно имел не более 2—3 учеников. Но зато какие это были работы! В них Гиббс предложил правило фаз, ввел понятие

химического потенциала, разработал термодинамику поверхностных и электрохимических процессов, основы статистической механики и термодинамики. В результате Гиббс однозначно считается основоположником термодинамики гетерогенных систем и статистической механики.

Его современник Ле Шателье писал, что между решениями многих частных задач, существовавших до Гиббса, и предложенными Гиббсом общими решениями та же разница, что и между решениями задач на максимум и минимум древними греками и возможностями современного дифференциального исчисления. Первым работы Гиббса заметил Максвелл, пришедший в восторг от его подходов, далее популяризаторами идей Гиббса и активными участниками их развития стали Гельмгольц, Макс Планк, Релей, Ван-дер-Ваальс, Оствальд, Ле Шателье, Томсон, Рамзай... В России идеи Гиббса активно пропагандировали Менделеев, Коновалов и Каблуков.

На надгробном камне Гиббса с одной стороны написано: «*Джозайя Уиллард Гиббс, родился 11 января 1839 года, умер 28 апреля 1903 года*». А на другой стороне камня: «*Профессор математической физики в Йельском университете, 1871—1903*».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983.
2. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз. М.: Мир, 1984.
3. Sachtler W. M. H., van der Plank P. // Surf. Sci. 1968. V. 12. P. 35; 1969. V. 18. P. 62.
4. Van Santen R. A., Sachtler W. M. H. // J. Catal. 1974. V. 33. P. 202.
5. Preparation of Catalysts. III. Amsterdam: Elsevier, 1995.
6. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: ИЛ, 1962.
7. Ross S., Oliver J. P. On Physical Adsorption. N.Y.: Wiley & Sons, 1964.

---

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ РАВНОВЕСНОЙ АДСОРБЦИИ

---

*Рассмотрены методы измерения изотерм, изобар и изостер адсорбции, взаимосвязь между ними, правило фаз Гиббса для адсорбции, теплоты адсорбции и методы их измерения*

Количество газа, адсорбированного в условиях равновесия, является функцией интенсивных термодинамических параметров  $T$  и  $P$ , структуры адсорбата и адсорбента и сил их взаимодействия. Ограничимся для упрощения случаем адсорбции одного компонента, хотя дальнейшие рассуждения в основном применимы и к многокомпонентной адсорбции.

Введем некоторые важные для дальнейшего изложения общие определения.

### 4.1. ОБЩИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Величина адсорбции компонента  $a$  может быть выражена в общем виде как функция  $a = f(P, T, \Sigma \xi_i)$ , где  $\Sigma \xi_i$  — остальные параметры, которые для каждой конкретной пары адсорбент—адсорбат остаются постоянными и далее для упрощения не записываются. Численные значения адсорбции обычно выражаются в виде удельных величин с размерностью ммоль адсорбата/г адсорбента, нсм<sup>3</sup> адсорбированного газа/г адсорбента, см<sup>3</sup> жидкости/г адсорбента, могут быть отнесены не к массе, а к поверхности адсорбента, объему слоя адсорбента и т. д. Уравнение  $a = f(P, T)$  для однокомпонентной адсорбции в форме  $f(P, T, a) = 0$  называют *термическим уравнением* однокомпонентной адсорбции. Эта функция определяет некоторую поверхность в пространстве  $P$ — $T$ — $a$ , сечения этой поверхности плоскостями, проведенными при  $T = \text{const}$ ,  $P = \text{const}$  и  $a = \text{const}$ , называют соответственно *изотермами*, *изобарами* и *изостерами* адсорбции.

Изотерма адсорбции (далее для краткости — ИА) выражает зависимость равновесных величин адсорбции  $a$  от давления  $P$  при  $T = \text{const}$ . Давление в физадсорбции обычно задается в нормированном виде как  $P/P_0$ , где  $P_0$  — давление насыщенных паров адсорбтива при данной температуре  $T$ . На рис. 4.1 приведены типичные формы ИА, где типы I—V соответствуют классификации, предложенной в 1940 г. Брунауэром, Демингом, Демингом и Теллером (классификация БДДТ [1]), а дополнительный тип VI введен позже по рекомендации комиссии IUPAC по адсорбции. Последний характерен для ад-

сорбции инертных газов при 77 К на однородной поверхности графитизированных саж или монокристаллов; ступеньки соответствуют последовательному заполнению отдельных монослоев.

В области малых давлений все ИА имеют участок, где выполняется уравнение Генри, наклон этих участков определяется взаимодействием адсорбат—адсорбент. Изотермы типа I характерны для физадсорбции в микропористых системах с пренебрежимо малой поверхностью пор крупных размеров, а также для хемосорбции, и часто описываются уравнением Ленгмюра.

Изотермы типа II характерны для непористых или макропористых адсорбентов с сильным взаимодействием адсорбат/адсорбент ( $\Gamma/X$ ), о чем свидетельствует выпуклый начальный участок ИА. Ослабление такого взаимодействия приводит к ИА типа III. Изотермы типов IV и V имеют дополнительно петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, что указывает на наличие мезопор с характерными размерами в диапазоне 2—100 нм, которые заполняются по механизму капиллярной конденсации, рассмотренному далее в главе 9.

Изобара адсорбции выражает зависимость равновесных величин адсорбции от температуры при постоянном давлении  $P$  адсорбтива. Типичный вид изобар адсорбции показан на рис. 4.2.

Область насыщения изобар соответствует полному заполнению всех пор. С повышением  $T$  адсорбция обычно убывает. Кроме того, возможны изобары аномальной формы, которые обсуждались в главе 1 (см. рис. 1.6).

Изостера адсорбции выражает зависимость равновесного давления  $P$  от температуры при  $a = \text{const}$ . Соответствующие графики обычно линеализируют-

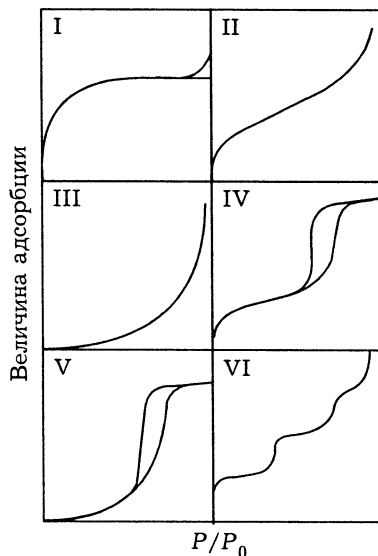


Рис. 4.1. Основные типы изотерм адсорбции газов и паров по классификации IUPAC.

Поясн. см. в тексте.

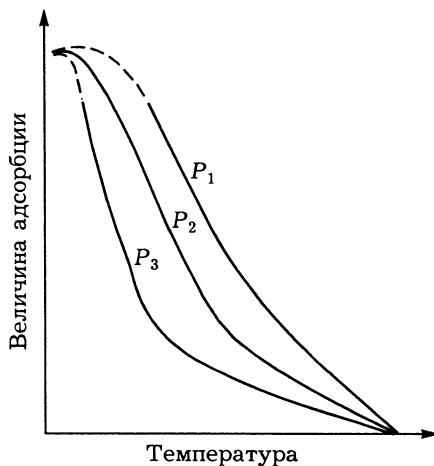


Рис. 4.2. Типичные изобары физической адсорбции, измеренные при давлении  $P_1 > P_2 > P_3$ .



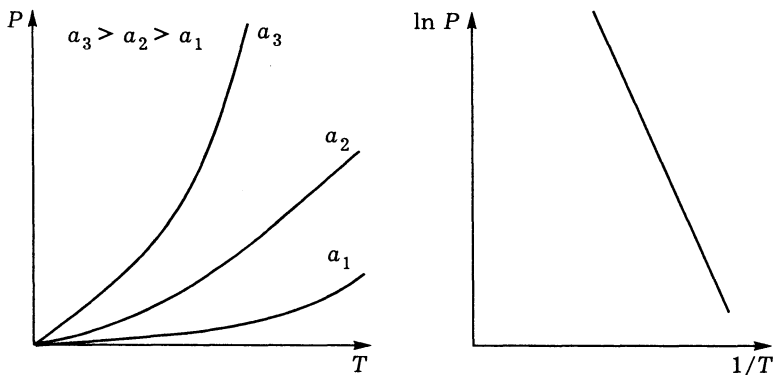


Рис. 4.3. Изостеры адсорбции в виде зависимости равновесного давления  $P$  от температуры  $T$  при постоянных величинах адсорбции  $a = \text{const}$  (слева), справа — в координатах зависимости  $\ln P$  от  $1/T$ .

ся в координатах уравнения Клаузиуса—Клапейрона ( $\ln P$  от  $1/T$ ), и из их наклона определяют изостерические теплоты адсорбции (рис. 4.3). Переход от физадсорбции к хемосорбции, возможный при повышении  $T$ , должен сопровождаться соответствующим изменением наклона изостер адсорбции.

В практике физадсорбции наиболее распространены экспериментальные измерения ИА, а изобары и изостеры обычно рассчитываются как сечения на сериях ИА, измеренных при разных температурах. Аналитическая связь между изотермами, изобарами и изостерами адсорбции может быть получена из анализа функции  $a = f(P, T)_{\Sigma i}$ , рассматриваемой как непрерывная функция двух независимых аргументов  $P$  и  $T$ . Стандартные приемы дифференцирования этой функции позволяют получить соотношения типа

$$da = |\partial a / \partial P|_T dP + |\partial a / \partial T|_P dT \text{ или } |\partial a / \partial P|_T |\partial P / \partial T|_a |\partial a / \partial T|_P = -1, \quad (4.1)$$

где член  $|\partial a / \partial P|_T$  — производная ИА при температуре  $T$ , а  $|\partial a / \partial T|_P$  и  $|\partial P / \partial T|_a$  — соответственно производные изобары и изостеры адсорбции.

#### 4.2. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА С УЧЕТОМ АДсорбЦИИ НА МЕЖФАЗОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА

Обобщим правило фаз Гиббса с учетом состояния межфазовой границы раздела. Обычная форма этого фундаментального правила записывается в виде  $f = (K - \Phi_V + 2)$ , где  $K$  — число независимых компонентов,  $\Phi_V$  — число объемных фаз,  $f$  — число степеней свободы или вариантность системы. Вариантность обычно рассматривается относительно возможности изменения интенсивных параметров  $P$ ,  $T$  и  $\mu$ , где  $\mu$  — химический потенциал компонента. Учет состояния поверхности раздела может изменять вариантность системы. Например, поверхность кристаллической твердой фазы может состоять из граней с разными поверхностными и адсорбционными свойствами, а на по-

верхности одного типа адсорбат может находиться в состоянии двумерного газа, двумерной жидкости или двумерной твердоподобной фазы. Правило фаз для этих ситуаций обобщено Дефеем и Пригожиным [2] (см. также [3, 4]) для плоских поверхностей раздела в форме уравнения

$$f_S = f - (\Phi_S - p), \quad (4.2)$$

где  $f$  — обычная вариантность,  $\Phi_S$  — количество поверхностных фаз,  $p$  — число разных типов поверхностей. Если каждому типу поверхности соответствует только одна поверхностная фаза, то  $\Phi_S = p$  и  $f_S = f$ , но если  $\Phi_S > p$ , то  $f_S < f$ . Таким образом, в отсутствие двумерных фазовых переходов наличие плоских межфазовых поверхностей раздела не сказывается на правиле фаз (в этом случае для каждой поверхности появляется одно новое уравнение — уравнение изотермы Гиббса или Гиббса—Дюгема и одна новая переменная — поверхностное натяжение на этой поверхности). Но наличие таких фазовых переходов уменьшает вариантность системы на  $(\Phi_S - p)$ .

Для иллюстрации рассмотрим простейшую двухкомпонентную двухфазную систему, имеющую один тип поверхностей раздела (т. е.  $\Phi_V = 2$ ,  $K = 2$ ,  $p = 1$ ). Если на этой поверхности образуется только одна адсорбционная фаза, то  $\Phi_S = 1$  и имеем  $f_S = f = 2$ , т. е. обычно рассматриваемую ситуацию, когда существование адсорбционной фазы допускает варьирование  $P$  и  $T$ . Но если на этой поверхности сосуществуют две поверхностные адсорбированные фазы, например, двумерный газ и двумерная жидкость, то  $f_S = 1$  и система становится моновариантной. На ИА это проявится появлением вертикального участка роста адсорбции при  $P = \text{const}$ , соответствующего конденсации двумерного газа в двумерную жидкость (см., например, рис. 3.5). После завершения фазового перехода система снова становится бивариантной. Из этого же правила следует нуль-вариантность системы ( $f_S = 0$ ) в момент сосуществования трех поверхностных фаз, что соответствует тройной точке при фиксированных значениях всех параметров граничащих фаз. Если число объемных фаз равно трем ( $\Phi_V = 3$ ), то  $p = 3$  и  $f_S = (4 - \Phi_S)$ . В этом случае величина  $\Phi_S$  не может быть больше четырех, т. е. только одна из трех поверхностных фаз может распадаться на две фазы и т. д.

Реальные ситуации на поверхности твердых тел дополнительно осложнены неоднородностью и кривизной поверхности. Обобщение правила фаз на искривленные поверхности с дополнительным учетом химических реакций предложено А. И. Русановым в [3].

Кроме того, равновесное состояние систем с поверхностями раздела может зависеть от величины и свойств поверхности раздела. Сравним, например, две помещенные в общий термостат замкнутые системы с одинаковым объемом газовой и твердой фаз, одинаковым исходным содержанием адсорбтива, но отличающиеся величиной поверхности раздела (что можно получить, например, помещая в эти системы одинаковые навески силикагеля с удельной поверхностью 10 и 500 м<sup>2</sup>/г). В равновесии при  $T = \text{const}$  в этих системах из-за разных величин адсорбции создадутся разные значения давления  $P$ .

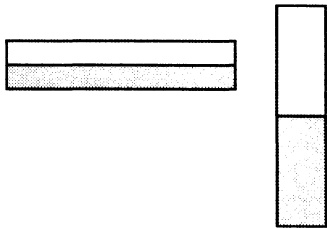


Рис. 4.4. Схема опыта, в котором площадь раздела жидкость—газ изменяется без изменения объема и массы системы (по [5]).

Другой пример подобной ситуации показан на рис. 4.4, где величина поверхности раздела жидкой фазы с адсорбтивом также изменяется при постоянных значениях объема и массы компонентов.

В подобных ситуациях в области изотермы Генри равновесное значение  $P$  определяется как  $P = P_0/[1 + AK_{\Gamma}(m_0/V_0)]$ , где  $A$  — удельная поверхность твердой фазы,  $m_0$  — ее масса,  $V_0$  — объем газовой фазы,  $K_{\Gamma}$  — коэффициент адсорбции Генри, отнесенный к площади поверхности. Это же уравнение применимо и для анализа ситуаций, которые могут возникать в системах, отличающихся удельными адсорбционными свойствами (т. е. разными значениями  $K_{\Gamma}$ ). Но эти условия обычно обходят, рассматривая адсорбцию на единице поверхности в системе с фиксированной парой адсорбат/адсорбент.

А теперь кратко рассмотрим основные принципы экспериментальных измерений равновесных величин адсорбции [6—8].

#### 4.3. О МЕТОДАХ ИЗМЕРЕНИЯ АДСОРБЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ

Существует обширный арсенал методов исследования состава и структуры поверхности катализаторов при наличии или отсутствии адсорбции. Это ставшие уже традиционными адсорбционные, хемосорбционные, хроматографические, термодесорбционные и кинетические методы, различные приемы аналитической химии, изотопный обмен, инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния, а также ЯМР, ЭПР, рентгеновские дифракционные методы, электронная микроскопия высокого разрешения, рентгеновская фотоэлектронная микроскопия, электронная Оже-спектроскопия и т. д. Но здесь кратко рассмотрим лишь традиционные адсорбционные методы, которые, несмотря на почти двухвековой опыт использования, продолжают развиваться с явным ускорением и остаются основным средством как для измерения удельной поверхности и пористости, так и непосредственного определения величин адсорбции разных компонентов.

В общем случае величины адсорбции могут быть прямо измерены по изменениям: а) массы адсорбента; б) давления газа при фиксированных значениях  $V$  и  $T$  (или концентрации растворенного вещества при тех же условиях); в) объема газа при фиксированных  $P$  и  $T$  (или объема жидкой фазы при измерениях объема пор, плотности и др.). Многочисленные непрямые методы измерения величин адсорбции могут быть основаны на изменениях параметров, связанных с адсорбцией определенными корреляционными зависимостями, например, по изменениям электропроводности, работы выхода электронов, спектроскопическим, calorиметрическим и другим измерениям.

Прямые адсорбционные измерения, в свою очередь, могут осуществляться в статических условиях, когда перенос адсорбтива на поверхность адсорбента обусловлен преимущественно диффузией (соответствующие адсорбционные установки и методы называются статическими) или потоком газ-носителя, принудительно перемещаемого относительно адсорбента (различные проточные или динамические методы измерения адсорбции). Рассмотрим основные принципы соответствующих методов и приборов на их основе.

#### 4.4. ОБЪЕМНЫЙ (ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЙ) МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ

Принципиальная схема измерений величин адсорбции этим методом показана на рис. 4.5.

В простейшем случае измерительный прибор включает ампулу объемом  $V_1$  и калиброванный объем  $V_2$ , манометр и вентили. Ампула термостатирована при температуре  $T_1$ , измерительная часть прибора — при температуре  $T_2$ , дополнительно схема включает не показанные на рисунке системы откачки, дозирования, управления и обработки данных. Свободный объем ампулы  $V_1$ , оставшийся после загрузки образца, обычно определяют с помощью гелия при температуре более 273 К, когда его адсорбция, как правило, пренебрежимо мала. Объем  $V_2$  также определяют по гелию, этот сосуд является дозирующим адсорбтива.

Объем  $V_2$  включает и объем манометра, который сконструирован так, что при изменениях давления его собственный объем изменялся пренебрежимо мало. Для измерения ИА многокомпонентных смесей используются дополнительные анализаторы, например, масс-спектрометры, позволяющие определять парциальные давления компонентов.

Перед измерением ИА проводится «тренировка» образца в ампуле, т. е. очистка его поверхности путем нагревания и вакуумной откачки. Температура тренировки  $T_T$  выбирается из следующих соображений: чем выше  $T_T$ , тем меньше время тренировки, но для каждого адсорбента существует некоторая предельно допустимая температура, превышение которой может приводить к необратимым изменениям его текстуры из-за спекания или разложения. Поэтому, например, для материалов из полимеров  $T_T \leq 100\text{—}150\text{ }^\circ\text{C}$ , для минеральных оксидов  $T_T \leq 300\text{—}500\text{ }^\circ\text{C}$  и т. д. Остаточное давление (т. е. глу-

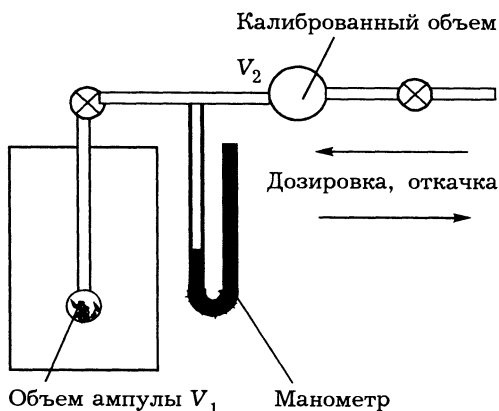


Рис. 4.5. Принципиальная схема объемного метода измерения изотерм адсорбции.

Поясн. см. в тексте.

бина вакуума при откачке) при тренировке перед измерениями физической адсорбции —  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст. Исследования хемосорбции обычно требуют более жесткой тренировки для более полной очистки поверхности. Допустимое остаточное давление может достигать  $10^{-10}$  мм рт. ст. и ниже, часто используется бомбардировка поверхности ионами не адсорбирующихся газов (обычно — аргона или неона), дополнительная восстановительная обработка и т. д.

Измерение ИА начинается с калибровки объемов  $V_1$  и  $V_2$  по гелию, далее после откачки гелия в дозирочный объем  $V_2$  вводится порция адсорбтива. Рассмотрим наиболее простую и в то же время надежную схему расчета величин адсорбции в таких экспериментах. Пусть начальное давление адсорбтива в объеме  $V_2$  равно  $P_0$ , а ампула с образцом объемом  $V_1$  вакуумирована. Общее количество адсорбтива в системе, выраженное через число молей, равно  $m_0 = P_0V_2/(RT)$ . При соединении объемов  $V_1$  и  $V_2$  происходит перераспределение адсорбтива, часть его адсорбируется. Через некоторое время устанавливается равновесное давление  $P_1$ , при этом в газовой фазе находится  $m_g = P_1(V_1 + V_2)/(RT) = (P_1V_1/(RT)) + (P_1V_2/(RT)) = m_1 + m_2$  молей. Следовательно, величина адсорбции  $m_s = m_0 - m_g = (P_0V_2/(RT)) - (P_1V_1/(RT)) - (P_1V_2/(RT)) = m_0 - m_1 - m_2$ . Деление на вес адсорбента дает удельную величину адсорбции  $a_1$  (моль/г) при равновесном давлении  $P_1$ , деление на величину удельной поверхности — удельную величину адсорбции на единицу поверхности и т. д.

На практике ампула с образцом часто находится в термостате с температурой  $T_{\text{адс}}$ , а остальная измерительная часть установки — при другой температуре  $T_2$ . Например, измерение ИА  $N_2$  обычно проводится при 77 К, при этом ампула с образцом размещается в сосуде Дьюара с жидким азотом, а измерительная часть установки термостатируется, например, при 293 К. В этом случае в расчетах используется приведение к нормальным условиям по уравнению Ван-дер-Ваальса с введением при необходимости поправок на неидеальность газа.

Далее в дозировщик вводится адсорбтив при другом давлении  $P_2$ , которое больше  $P_1$  при измерении адсорбционной ветви изотермы или меньше  $P_1$  при измерении десорбционной ветви ИА. Расчет величин адсорбции надежно проводить путем вычислений числа молей адсорбтива в газовой фазе до и после открытия крана между объемами  $V_1$  и  $V_2$ . Последовательное увеличение давления адсорбтива  $P$  в дозировщике или его снижение позволяют измерять адсорбционную и десорбционную ветви изотермы, число необходимых шагов или точек измерения может регулироваться величиной навески адсорбента, объемом дозировщика  $V_2$  и разницей давлений в дозировщике на последующих шагах измерений.

Погрешность таких измерений определяется неточностями термостатирования, измерений объема и давления адсорбтива и массы адсорбента. Принципиальной является точность измерения свободного объема ампулы  $V_1$ , часть которого занята образцом. Если объем  $V_1$  точно соответствует свободно-

му объему, который занимает газ в условиях эксперимента, то расчетные величины адсорбции соответствуют избыточной адсорбции по Гиббсу (величина  $m_0$  равна полному содержанию компонента в системе, а  $(m_1+m_2)$  — его содержанию в модельной системе сравнения при отсутствии адсорбции). Более строгий анализ [6] показывает, что величина свободного объема, измеренная в условиях калибровки гелием при 298 К, может несколько отличаться от свободного объема в условиях адсорбции азота при 77 К из-за термического расширения материала ампулы и образца, недоступный объем образца может также зависеть от температуры и деформаций при адсорбции. Но в большинстве случаев эти погрешности малы и измеряемые величины адсорбции мало отличаются от поверхностных избытков по Гиббсу.

В настоящее время ряд фирм выпускает высокопроизводительные и высокоточные автоматические адсорбционные установки с компьютерным управлением и обработкой данных, основанные на волюмометрическом принципе. Это приборы фирм Micromeritics и Quantacrome (США), Carlo Erba (Италия; теперь — фирма Fison), Coultronics (Франция), Tanaka Kagakukiki и Ohkura (Япония) и многие другие.

Волюмометрический метод наиболее часто используется для измерения ИА различных газов и паров в широком диапазоне температур и давлений по рассмотренной выше схеме. В принципе та же схема позволяет измерять и изостеры адсорбции. Для этого свободный объем измерительной ампулы должен быть настолько мал, чтобы доля находящегося в ней адсорбтива была пренебрежимо мала по сравнению с его общим количеством, находящимся почти полностью в адсорбированном виде. Это можно выполнить, используя ампулу, полностью заполненную большим количеством адсорбента, который для уменьшения объема пор между отдельными частицами желательнее предварительно спрессовать. Измерения зависимости давления от температуры при практически постоянном содержании адсорбированного компонента позволяют получать функции  $P(T)$ , близкие действительным изостерам адсорбции. Такая установка описана Муминовым, однако эта методика не получила распространения.

#### 4.5. ВЕСОВОЙ (ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ) МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОТЕРМ АДОРБЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ

Этот метод базируется на измерении веса образца за счет адсорбции. Ранняя конструкция установки для измерений адсорбции таким методом, разработанная в 1926 г., названа по имени авторов весами Макбена—Баккра. В этой установке использовалась кварцевая спираль — пружина с прикрепленным к ней образцом адсорбента, которая растягивается пропорционально изменению массы адсорбента. Растяжение фиксируется специальным оптическим прибором — катетометром. Такой метод применялся и в Институте катализа СО РАН до середины 1970-х годов. Но в настоящее время весы Макбена—Баккра повсеместно вытесняются высокочувствительными электрон-

ными микровесами, позволяющими автоматизировать измерения и повысить их надежность.

Собственно измерения проводятся путем периодического изменения давления сорбтива в газовом объеме с выдержкой до установления равновесия, которое определяется по прекращению изменений массы. Принципиальная схема измерений этим методом показана на рис. 4.6. В последнее время стали применяться схемы с непрерывной дозировкой и повышением или снижением давления со скоростью, близкой скорости установления адсорбционного равновесия.

Если сравнить измерения при наличии и отсутствии адсорбента, то можно показать, что и в весовом методе измеряется (с учетом закона Архимеда) избыточная величина адсорбции, которая лишь при очень детальном анализе несколько отличается от определяемой как по Гиббсу, так и волюмометрическим методом [5]. Но эти различия при хорошем оборудовании существенно ниже погрешности эксперимента и в большинстве случаев не имеют практического значения.

Весовой метод не имеет ограничений на объем газовой фазы, при большом объеме системы и малой навеске адсорбента измерения проходят практически при постоянном давлении. Это позволяет на тех же приборах проводить измерения изобар адсорбции, а также кинетики адсорбции в условиях конвективной диффузии. Ампула с образцом может быть изготовлена в варианте, предусматривающем продувку, что расширяет возможности кинетических исследований.

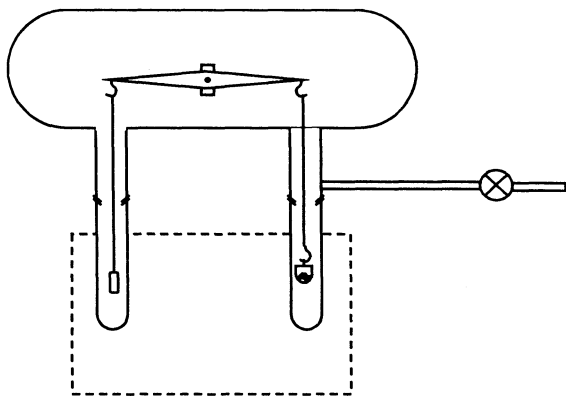


Рис. 4.6. Принципиальная схема измерений изотерм адсорбции весовым (гравиметрическим) методом.

На схеме показаны электронные коромысловые весы, на правом плече которых размещена навеска с исследуемым адсорбентом, левое плечо служит для компенсации диффузионных термотокков. Обе ампулы снабжены разъемами и погружены в термостат.

В настоящее время ряд фирм выпускает автоматические электронные микровесы в герметичном исполнении, рассчитанные на работу в вакууме или при повышенном давлении. Это, например, приборы, производимые фирмой Cahn (USA). Однако выпуск приборов, основанных на весовом методе, заметно уступает выпуску волюмометрических приборов. Более широкое распространение последних объясняется, по-видимому, тем, что такие приборы проще в изготовлении, их наиболее важный прецизионный узел — датчики давления — используется в приборах разного назначения и поэтому производится в больших количествах и в ши-

роком ассортименте. В то же время гравиметрический метод, кроме тех же датчиков давления, включает прецизионные электронные микровесы в герметичном исполнении, рынок сбыта которых более ограничен, поэтому они относительно дороги.

Сопоставим взаимные достоинства и недостатки этих методов. Важным преимуществом весового метода является прямое измерение величин адсорбции (привеса) в каждой точке изотермы, вне зависимости от значений, полученных при предыдущих измерениях. В объемном методе на каждом шаге измеряются приращения величин адсорбции и проводится суммирование приращений на всех предыдущих шагах, что приводит к накоплению погрешности измерения. Современные микровесы имеют высокую чувствительность (порядка  $10^{-7}$  г), но ограниченную допустимую величину навески (обычно — доли грамма), что приводит к появлению погрешностей, связанных с неоднородностью адсорбента, случайным выбором непредставительной его пробы. В свою очередь, объемный метод позволяет использовать большие навески образца, что уменьшает вероятность погрешностей этого типа, а также допускает измерения малых удельных величин адсорбции, которые для обычных микровесов недоступны. Наконец, образец в весовом методе подвешен в чашке и отделен от термостата пространством, вакуумированным или заполненным парами адсорбтива, что осложняет его термостатирование. Эта проблема в объемном методе решается за счет контакта образца со стенкой измерительной ампулы, введением дополнительных теплопроводящих устройств и т. д. В целом каждый метод имеет свои достоинства и недостатки (и оба используются в Институте катализа в автоматизированном исполнении).

В последнее время появилось новое поколение приборов (Gemini, Micromeritics и Omnisorp, Omicron), в которых определение ИА основано на измерении разницы давлений между двумя ампулами — с образцом и сравнительной того же объема. В эти ампулы непрерывно подаются потоки адсорбтива с постоянной или регулируемой низкой скоростью, разница давлений пропорциональна величине адсорбции в ампуле с образцом. Такая система требует очень точного управления расходами адсорбтива в обе ампулы, которые должны быть строго одинаковыми. Проблема решается с помощью современных электронных устройств, так же как и проблема точных измерений давлений в широкой области — от крайне малых долей мм рт. ст. до атмосферного.

В экспрессных измерениях широко используются различные динамические методы. Кратко рассмотрим их особенности на примере метода тепловой десорбции (МТД).

#### 4.6. ПРОТОЧНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ РАВНОВЕСНЫХ ВЕЛИЧИН АДСОРБЦИИ

Широко распространенный МТД, использующий для измерения удельной поверхности одну точку изотермы, предложили в 1958 г. Нельсен и Эггерстайн, в России этот метод далее развивался Буяновой и Карнауховым [6].



Принципиальная схема установки для определения удельной поверхности этим методом показана на рис. 4.7.

Установка включает узел подготовки газов (обычно — баллоны с Ar как адсорбентом и He как газом-носителем), адсорбер в виде U-образной трубки, детектор содержания Ar в гелии — катарометр и измеритель расхода газа.

Тренировка адсорбента проводится в адсорбере, на который надевается печь, при 200—350 °С в токе He или рабочей смеси Ar/He. Затем адсорбер охлаждается до комнатной температуры в том же газовом потоке (при этих температурах Ar и тем более He обычно не адсорбируются), далее адсорбер погружается в сосуд Дьюара с жидким азотом, при этой температуре происходит адсорбция Ar, а газ-носитель He по-прежнему обычно практически не адсорбируется. После равновесного насыщения при фиксированной концентрации Ar адсорбер нагревают до комнатной температуры, происходит выделение Ar, адсорбированного при 77 К, количество которого регистрируется детектором теплопроводности — катарометром (рис. 4.7, б).

МТД получил наибольшее распространение как экспрессный «одноточечный» метод измерения удельной поверхности. Расчет поверхности далее проводится методом БЭТ, в котором для упрощения принимается постоянство константы  $C = 60$  для адсорбции Ar и 100 для адсорбции  $N_2$ , или сравнительным методом — путем определения коэффициента пропорциональности между величиной поверхности и величиной адсорбции при фиксированных условиях. Этот коэффициент удобно определять с помощью стандартных образцов с известной удельной поверхностью. Однако, как будет показано в главе 5, подобные «одноточечные» методы допустимо использовать лишь для систем, где адсорбция не осложнена наличием микропор или эффектами, связанными с модификацией поверхности.

Эффективность повышения температуры при десорбции обусловлена тем, что сначала десорбируется наименее прочно связанная часть адсорбата, далее по мере десорбции должны выделяться все более прочно связанные его формы. При изотермической десорбции это приводит к размыванию пика и, соответственно, снижению точности измерений его площади. Непрерывное повышение температуры при термодесорбции (ТД) способствует интенсификации десорбции прочно связанных форм и устраняет размывание. В результате при ТД адсорбат регистрируется в виде достаточно узкого пика, площадь которого может

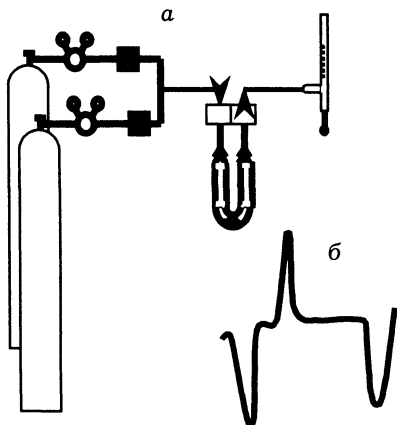


Рис. 4.7. Принципиальная схема установки для измерения удельной поверхности методом тепловой десорбции (а) и адсорбционные и десорбционные пики, соответствующие охлаждению и нагреву образцов (б).

быть надежно измерена, что снижает погрешности определения величин адсорбции.

В принципе, проводя подобные измерения при разных концентрациях адсорбтива, можно получить ряд равновесных величин адсорбции, необходимых для построения ИА. Аналогично, проводя сначала насыщение образца при давлениях, близких парциальному давлению насыщенных паров адсорбтива при 77 К, а далее продувая адсорбер при той же температуре различными смесями фиксированного состава, можно измерить десорбционную ветвь ИА. Важным преимуществом такого метода является возможность независимой регистрации величин адсорбции в каждой точке изотермы.

#### 4.7. АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Рассмотрим в очень краткой форме некоторые особенности адсорбции из растворов. Такие исследования проводят, например, при разработке нанесенных катализаторов, когда необходимо определять адсорбционные характеристики предшественников наносимых компонентов, влияющие на окончательное распределение активного компонента в катализаторе. Существует множество и прямых задач адсорбции из растворов с целью их очистки, концентрирования растворенных компонентов и т. д. Наконец, метод адсорбции из растворов (дибутилфталата, фенола, иода и др.) иногда используют для измерения удельной поверхности углей, саж и других пористых и дисперсных материалов.

Адсорбция из растворов сложнее рассмотренных вариантов однокомпонентной адсорбции газов. Здесь в контакте с поверхностью адсорбента находится, как минимум, два компонента — растворитель и растворенный компонент, которые вступают в конкуренцию за места на поверхности. Поскольку сжимаемость жидкостей мала, адсорбция одного компонента сопровождается вытеснением другого компонента. В результате здесь возможна положительная и отрицательная адсорбция молекул, ионов, различных агрегатов, адсорбция с комплексобразованием, где поверхностные группы выступают в роли лигандов и др. К тому же при адсорбции из растворов возможно изменение состава функциональных поверхностных групп в результате их гидролиза или других типов взаимодействия с растворителем. В ходе адсорбции возможно изменение ориентации адсорбированных молекул относительно поверхности, перезарядка поверхности при адсорбции ионов, эффекты, связанные с растворением, расслаиванием жидкостей в порах адсорбента и др. Здесь ограничимся только очень кратким рассмотрением некоторых простейших проблем адсорбции из растворов.

Равновесные величины адсорбции обычно измеряют по изменению концентрации одного из компонентов, которая устанавливается при длительном контакте раствора с адсорбентом. Величины адсорбции рассчитывают по Гиббсу как поверхностные избытки по разнице содержаний компонента в некотором объеме вблизи поверхности и в таком же объеме раствора вдали от по-

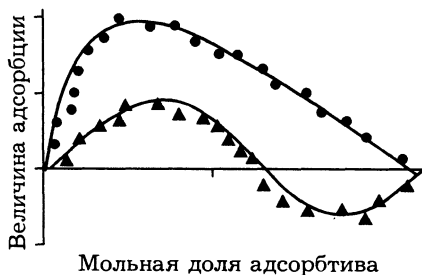


Рис. 4.8. Изотерма избыточных величин адсорбции толуола в гептане на силикагеле (верхняя кривая) и на графитизированной саже (нижняя кривая) при 20 °С.

фитизированной саже. Концентрация на оси ординат выражена в мольных долях адсорбтива и изменяется от нуля до единицы. Форма верхней кривой отражает типовую ситуацию, когда с ростом концентрации компонента его избыточная адсорбция сначала растет, а затем убывает. При мольной доле компонента, равной единице, его избыточная адсорбция должна быть равна нулю. Форма показанной на рисунке нижней изотермы адсорбции характерна для ситуаций, когда в некоторой области концентраций происходит адсорбция преимущественно одного компонента, а при более высоких концентрациях — другого. Это приводит к отрицательным величинам адсорбции компонента  $i$  и появлению на изотерме второго экстремума.

#### 4.8. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОТ АДсорбЦИИ

Теплота адсорбции дает прямую информацию об энергии связи и природе адсорбционного взаимодействия каждой пары адсорбат/адсорбент, а зависимость теплот адсорбции от заполнения характеризует энергетическую однородность или неоднородность поверхности адсорбента.

Основные методы определения теплот адсорбции  $q$ :

а) из изотерм адсорбции путем построения изостер и расчета изостерических теплот адсорбции  $q_{ст}$ ;

б) из результатов газохроматографических измерений объемов удерживания  $V_x$  при очень малых концентрациях адсорбтива в виде так называемых дифференциальных теплот адсорбции при нулевом заполнении поверхности  $q_0$  путем построения зависимости  $\ln V_x$  от  $1/T$ , наклон которой равен  $q_0/R$ ;

в) из прямых калориметрических измерений в виде дифференциальных теплот адсорбции при разных заполнениях поверхности  $q_d(\theta)$ .

Изостерическая теплота адсорбции  $q_{ст}$  определяется уравнением Клаузиуса—Клапейрона  $q_{ст} = -RT/(\partial \ln P/\partial T)_a = -R/(\partial \ln P/\partial (1/T))_a$ , а дифференци-

верхности. Если пренебречь изменением объема раствора при адсорбции, то величина раствора при адсорбции компонента  $i$ , выраженная, например, в моль/г адсорбента, равна  $a_i = V_0(C_{0,i} - C_i)/m$ , где  $V_0$  — объем раствора,  $m$  — масса адсорбента,  $C_{0,i}$  и  $C_i$  — начальная и конечная (равновесная) концентрации компонента  $i$ . Пересчет на единицу площади поверхности  $A$  дает  $\Gamma_i = V_0(C_{0,i} - C_i)/(mA)$ .

На рис. 4.8 в качестве типичного примера ИА из растворов показана изотерма гиббсовской адсорбции толуола из растворов в гептане на силикагеле с гидроксильной поверхностью и на гра-

альная теплота адсорбции  $q_d$  численно равна изменению свободной энергии  $\Delta F$  при адсорбции, взятой с обратным знаком, т. е.

$$q_d = -\Delta F = RT^2/(\partial \ln P / \partial T)_a - RT = -R/(\partial \ln P / \partial (1/T))_a - RT. \quad (4.3)$$

Следовательно,  $q_{ст} = q_d + RT$ .

Из рассмотренных в главе 3 общих соотношений термодинамики поверхностных явлений следует уравнение для расчета изменений дифференциальной внутренней энергии адсорбции в виде

$$-\partial \Delta U / \partial a = RT^2 | \partial \ln P / \partial T |_a - RT^2 (d \ln P_0 / dT). \quad (4.4)$$

В этом уравнении величина  $RT^2 | \partial \ln P / \partial T |_a$  равна изостерической теплоте адсорбции  $q_{ст}$ , а величина  $RT^2 (d \ln P_0 / dT)$  — теплоте испарения (конденсации)  $q_L$  жидкой фазы чистого адсорбата в отсутствие адсорбции. Поэтому разность

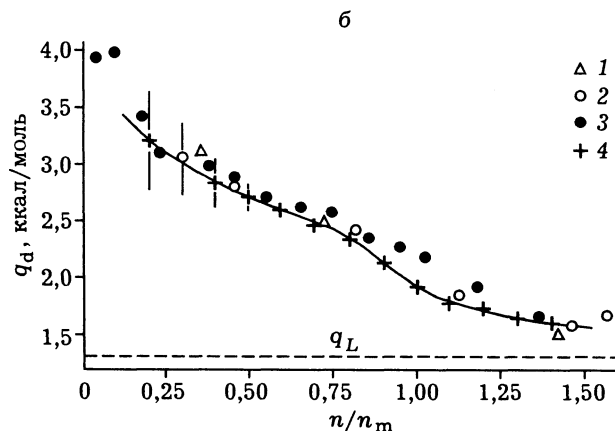
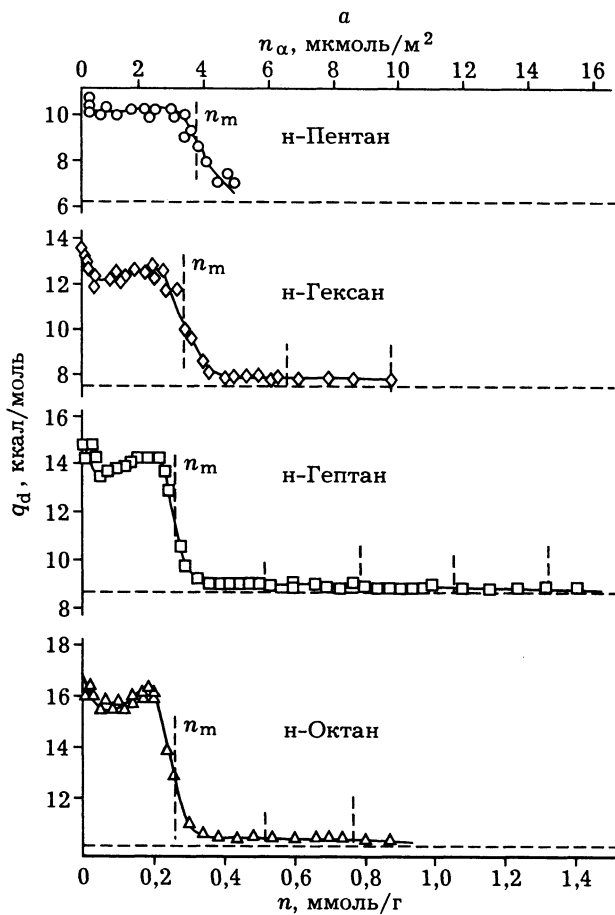
$$q_{ст} - q_L = -\partial \Delta U / \partial a \quad (4.5)$$

называется *чистой теплотой адсорбции*. Эта величина характеризует взаимодействие адсорбат—адсорбент.

На рис. 4.9 показаны типовые примеры зависимости калориметрических дифференциальных теплот адсорбции  $q_d$  от величин адсорбции. На рис. 4.9, а даны графики такой зависимости, полученные при адсорбции нормальных углеводородов на графитизированной канальной саже при комнатных температурах, на рис. 4.9, б — низкотемпературной адсорбции азота на неграфитизированной термической саже (соответственно данные А. В. Киселева и Эмметта с соавторами, цит. по [7. С. 68]). Выделенные на каждой кривой значения  $n_m$  соответствуют емкости монослоя, рассчитанной методом БЭТ. Горизонтальными штриховыми линиями показаны молярные теплоты испарения  $q_L$  соответствующих чистых жидкостей в отсутствие адсорбента. На рис. 4.9, б точки 1—3 определены калориметрически при 78 К, а точки 4 вычислены из изостерических теплот адсорбции, рассчитанных из изотерм, измеренных при 78,6 и 90,1 К. Вертикальными линиями на этом рисунке отмечен диапазон возможных погрешностей измерения при малых степенях заполнения поверхности.

Поверхность термической сажи энергетически неоднородна (см. рис. 4.9, б). Для таких ситуаций в области заполнения монослоя типично монотонное снижение значений  $q_d$  вплоть до близких скрытой теплоте испарения  $q_L$  в области образования монослоя. В свою очередь, поверхность графитизированной сажи энергетически однородна, хотя наблюдаемое на рис. 4.9, а снижение значений  $q_d$  на начальных участках адсорбции свидетельствует о некоторой остаточной неоднородности.

При повышении степени графитизации и, соответственно, однородности поверхности такое снижение заменяется более характерным ростом теплот адсорбции при малых заполнениях с ярко выраженным максимумом в области образования монослоя [7]. Эффект роста теплот адсорбции обусловлен дополнительным вкладом взаимодействия адсорбат—адсорбат, которое добавляется к сильному взаимодействию адсорбат—адсорбент. В этой области отчет-



ливо проявляется переход от преимущественной адсорбции в первом монослое к адсорбции во втором и последующих слоях [8]. Этот переход вызывает резкое падение теплот адсорбции из-за значительного ослабления взаимодействия адсорбат—адсорбент, лимитирующим становится взаимодействие адсорбат—адсорбат, теплота адсорбции быстро приближается к теплоте конденсации (испарения)  $q_L$ .

Изотермы адсорбции на хорошо графитизированных сажах по форме приближаются к типу VI (см. рис. 4.1), характерная ступенчатая форма наиболее ярко видна на изотермах низкотемпературной адсорбции криптона, аргона, менее ярко — на изотермах адсорбции азота.

Результаты, полученные на графитизированных сажах, подтверждают достоверность определения емкости монослоя по уравнению БЭТ, так как физически обоснованный переход от адсорбции в первом слое к адсорбции во втором и

Рис. 4.9. Дифференциальные калориметрические теплоты адсорбции  $q_d$  ряда нормальных углеводородов на графитизированной саже (а) и азота на неграфитизированной саже (б) в зависимости от величины адсорбции  $n$ . Поясн. см. в тексте.

последующих слоях происходит при величинах адсорбции, близких расчетной «бэтовской» емкости монослоя  $n_m$  (см. рис. 4.9, а). Но неоднородность поверхности сильно маскирует эффект заполнения монослоя (см. рис. 4.9, б, где на оси абсцисс отложены значения  $n/n_m$  ( $n$  — текущая величина адсорбции)), хотя при внимательном анализе и здесь обнаруживаются следы этого же эффекта. Другие сильные и слабые стороны метода БЭТ рассмотрены в главе 5, более детальный анализ особенностей адсорбции на однородных и неоднородных поверхностях разной природы приведен, например, в [5—8].

А теперь очень кратко о методической части измерений теплот адсорбции. Надежное определение изостерических теплот из изотерм возможно только в случаях относительно слабого взаимодействия при легко достижимом обратимом равновесии, т. е. в основном при физической адсорбции, хотя и здесь возникают проблемы точности определения малых давлений. При хемосорбции взаимодействие существенно сильнее, равновесие может долго не устанавливаться и в ряде случаев адсорбционная калориметрия оказывается одним из немногих методов, дающих информацию о количестве и качестве адсорбционных центров с разной энергией на поверхности.

Не обсуждая деталей конструкции конкретных калориметров, рассмотрим кратко основные принципы адсорбционной калориметрии. Современный калориметр — это прецизионный научный прибор, имеющий чувствительность порядка  $10^{-4}$  Дж, стабильно работающий в широком температурном диапазоне, включающий дополнительно системы дозирования и измерения величин адсорбции. Существует два основных типа адсорбционных калориметров: теплопроводящий (типа Тиана—Кальве) и адиабатический.

В теплопроводящих калориметрах между адсорбционной ячейкой и окружающей ее изотермической оболочкой поддерживается постоянная разница температур за счет электронагревателя, питаемого импульсами тока. Тепло от оболочки в ампулу с образцом передается через большое число термодпар, рабочие спаи которых окружают ампулу с образцом, а спаи сравнения связаны с термостатом. Тепловые эффекты при адсорбции автоматически компенсируются изменением числа импульсов тока в нагревателе, изменения энтальпии определяются по суммарному расходу тока.

Адиабатические калориметры снабжены адиабатической оболочкой, температура которой изменяется так же, как и температура ампулы с образцом. Здесь чувствительным элементом обычно являются платиновые термометры сопротивления, а автоматическая компенсация тепловыделений с помощью импульсных нагревателей минимизирует инерционность системы. Адиабатические калориметры удобны для измерений в изотермическом режиме, а теплопроводящие калориметры — при изменяющейся температуре.

Для исследований физической адсорбции также используется калориметрический метод измерения теплот смачивания пористого тела жидкостью. Такие эксперименты проводят обычно в калориметрах теплопроводящего типа, заливая предварительно подготовленный образец определенным количеством жидкости. Заранее обезгаженная жидкость вводится в калориметр в

запаянных ампулах, которые разбивают в вакууме в начале эксперимента. Тепловыделение  $\Delta H$  при смачивании близко интегральной теплоте адсорбции при образовании монослойного покрытия, которая пропорциональна поверхности адсорбента  $A$  и равна

$$\Delta H = hA, \quad (4.5)$$

где  $h$  — удельная теплота смачивания, отнесенная к единице поверхности. Если величина  $h$  заранее определена в экспериментах с образцами с известной поверхностью, то эта методика позволит определять удельную поверхность. Такая методика была предложена в 1944 г. Гаркинсом и Джюра как абсолютный метод измерения удельной поверхности, не связанный с интерпретацией изотерм адсорбции и какими-либо модельными допущениями.

Но все оказалось не так просто. Более сложна и теория метода, которая только в первом приближении сводится к уравнению (4.5). Удельные значения  $h$  очень чувствительны к детальному составу и структуре поверхности, а малые значения  $h$  (порядка  $1 \text{ Дж/м}^2$ ) требуют применения прецизионных калориметров и учета тепловыделений, даже связанных с разбиванием ампулы и размещиванием жидкости. Для устранения не воспроизводимого влияния природы поверхности адсорбента Гаркинс и Джюра предложили покрывать ее достаточно толстой адсорбционной пленкой той же жидкости до полной экранировки влияния специфики поверхности адсорбента. В этом случае  $h$  определяется только работой когезии жидкости. Но при существовавшей в то время технике оказалось, что толщина покрытия должна достигать пяти—семи мономолекулярных слоев, что делает бессмысленным использование такого метода для измерений, например, поверхности тонкопористых систем.

В более поздних экспериментах, выполненных в 1979 г. Роукероллом с сотрудниками на современном прецизионном калориметре, показано, что для полной экранировки влияния природы поверхности достаточно адсорбционная пленка толщиной в один—полтора монослоя. Ее дальнейшее утолщение уже не влияет на удельные теплоты смачивания, которые совпали в измерениях для 11 адсорбентов разной химической природы по девяти разным жидкостям, включая воду и органические компоненты. Отношение значений поверхности, измеренных этим методом, к измеренным методом БЭТ — 0,98—1,23.

К этому результату мы вернемся при обосновании сравнительного метода анализа изотерм адсорбции, который рассмотрен в разделе 5.4.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S., Teller E.// J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1723.
2. Defay R., Prigogine I. Tension Superficielle at Adsorption. Liege: Desoer, 1951.
3. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления// Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980. С. 25.

4. *Сторонкин А. В., Маринчев А. Н., Жаров В. Т.*// Физ. химия. 1973. Т. 47. С. 3016; 1976. Т. 50. С. 3048.
5. *Лопаткин А. А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983.
6. *Карнаухов А. П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1999.
7. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
8. *Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.



---

## НАЧАЛЬНЫЕ УЧАСТКИ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И МИКРОПОРИСТОСТИ ТРАДИЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

---

*Классификация адсорбентов по размерам пор, применимость уравнения БЭТ, теория объемного заполнения микропор Дубинина, распределение объема микропор по их размерам*

### 5.1. ТЕРМИНОЛОГИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА РАЗМЕРАХ ПОР

По классификации М. М. Дубинина, принятой в 1972 г. в качестве официальных рекомендаций IUPAC [1—3], поры с эффективным размером  $H < 2$  нм называют *микропорами*, в диапазоне  $2 \text{ нм} \leq H \leq 50 \text{ нм}$  — *мезопорами* и при  $H > 50$  — *макропорами*, причем под размером  $H$  подразумевается диаметр наибольшей окружности, которая может быть вписана в плоское сечение поры произвольной формы. Эта классификация базируется на особенностях механизмов адсорбции в порах разного размера.

В микропорах потенциал адсорбции повышен из-за сложения дисперсионных потенциалов близко расположенных стенок пор, поэтому такие поры заполняются при малых относительных давлениях  $P/P_0$  по рассмотренным ниже особым механизмам. Теплота адсорбции в таких порах выше теплоты обычной конденсации соответствующего адсорбата в жидкость. Кроме того, микропоры размером до двух молекулярных диаметров адсорбата ( $\sim 0,7$  нм для адсорбции азота при 77 К) называют *ультрамикропорами*, а размером в 2+5 молекулярных диаметров — *супермикропорами*. Это дополнительное разделение обусловлено тем, что ультрамикропоры заполняются без образования монослоя на поверхности пор, а в супермикропорах (характерный размер — 2+5 молекулярных диаметров адсорбата) сначала формируется монослойное покрытие, а далее из-за наложения дисперсионных потенциалов в оставшихся узких зазорах происходит объемное спонтанное заполнение (кооперативный механизм заполнения, по Сингу [1]). (Более строгое и современное описание адсорбции в микропорах см. в разделе 7.5.)

В мезопорах сначала происходит моно- и полимолекулярная адсорбция на поверхности, а затем объемное заполнение по механизму капиллярной конденсации. Теплоты адсорбции при таком заполнении обычно близки теплотам конденсации адсорбата в жидкость. Размер макропор слишком велик для осуществления капиллярной конденсации, поэтому в таких порах происходит лишь обратимая моно- и полимолекулярная адсорбция.

Адсорбенты, имеющие поры с преимущественным размером в диапазоне микропор, называют *микропористыми* (или, соответственно, *ультрамикропористыми* либо *супермикропористыми*), в диапазоне мезопор — *мезопористыми*, в диапазоне макропор — *макропористыми*. Системы с порами разных типов называют, соответственно, *микромезопористыми*, *микромикропористыми* и т. д. или *разнородно-пористыми*. В последнем случае адсорбция происходит одновременно в порах всех типов вплоть до полного заполнения микропор, далее продолжается в мезо- и макропорах по механизмам полимолекулярной адсорбции, затем в мезопорах начинается капиллярная конденсация при продолжающейся полимолекулярной адсорбции в крупных мезо- и макропорах. После предельного заполнения мезопор продолжается лишь полимолекулярная адсорбция на поверхности макропор. Особенности таких процессов рассмотрены в следующих главах, а сейчас вернемся к методу БЭТ.

## 5.2. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА БЭТ ДЛЯ РАСЧЕТОВ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ И АДСОРБЕНТОВ

В настоящее время измерения удельной поверхности  $A$  катализаторов и адсорбентов в большинстве публикаций базируются на методе БЭТ, т. е. измерении участков ИА в области моно- и полимолекулярной адсорбции до начала капиллярной конденсации (для  $N_2$  при 77 К обычно измеряется область  $P/P_0$  0,05—0,35) и расчете из полученных данных по уравнению БЭТ величины адсорбции  $a_m$ , соответствующей заполненному монослою (а попутно — и величины энергетической константы  $S_{БЭТ}$  уравнения БЭТ).

Собственно величина удельной поверхности рассчитывается по уравнению

$$A_{БЭТ} = a_m \omega N_A, \quad (5.1)$$

где  $a_m$  — емкость монослоя, выраженная в моль/г, определяемая с помощью уравнения БЭТ,  $\omega$  — средняя величина площадки, приходящаяся на одну молекулу адсорбата в заполненном монослое,  $N_A$  — число Авогадро.

Уравнение БЭТ использовано для расчета поверхности во многих тысячах публикаций, важность знания удельной поверхности, например, катализаторов, неопределима [3]. Обширнейшая литература посвящена проверке и анализу этого уравнения, попыткам его усовершенствования и критике. Во многих работах корректность значений  $A_{БЭТ}$  проверялась сравнением с результатами независимых измерений. Отличия величины  $A_{БЭТ}$  от независимо определенной геометрической поверхности непористых пленок, стержней, шаров и других систем простой формы обычно не превышают  $\pm(20 + 30)$  %. Но теоретическая обоснованность применимости уравнения БЭТ для расчетов реальной поверхности вызывает резкую критику, так как постулаты, на которых основан этот метод, обычно не соответствуют реальным ситуациям.

Так, модель БЭТ предполагает энергетическую однородность поверхности, а поверхность большинства катализаторов заведомо неоднородна. Эта модель игнорирует «горизонтальную» (называемую также латеральной или

тангенсальной) составляющую взаимодействия между молекулами адсорбата в каждом слое, учитывая только взаимодействия, приводящие к вертикальному росту слоев. Но вклад таких латеральных взаимодействий может быть пренебрежимо мал только в области малых заполнений, а к концу формирования монослоя может быть весьма существенным (что следует, например, из моделей адсорбции Хилла—де Бура и Фаулера—Гугенгейма, рассматривающих вклад такого взаимодействия при мономолекулярной адсорбции). Именно латеральные составляющие взаимодействия обуславливают фазовые переходы в моделях монослойной адсорбции, и именно они объясняют ступенчатую форму ИА Кг, Хе и Аг при 70—90 К на однородной поверхности графита или монокристаллов (см. рис. 4.1, изотермы адсорбции VI типа), где, казалось бы, однородность поверхности должна способствовать расширению интервала применимости модели БЭТ. Кроме того, модель БЭТ не учитывает эффекты, связанные с возможным наличием ультрамикropор или других центров сильной адсорбции, которые насыщаются до образования монослоя на остальной поверхности, причем соответствующие им приращения величин адсорбции неизбежно включаются в расчетные значения  $a_m$  и влияют на форму изотермы и значения  $S_{\text{БЭТ}}$ . Возможны также, говоря на языке терминологии Гиббса, и отрицательные приращения адсорбции, обусловленные тем, что некоторые наиболее активные места неоднородной поверхности заняты преадсорбированным модификатором. Эти ситуации метод БЭТ также не учитывает, используя для расчетов суммарные (интегральные) величины адсорбции, которые включают все рассмотренные выше отрицательные или положительные приращения.

Много работ посвящено вариантам интерпретации или новым методам вывода уравнения БЭТ, его модификации, а также поиску альтернативных методов расчета поверхности по результатам адсорбционных измерений, которые остаются основой методов измерения поверхности. Ввиду важности определений поверхности катализаторов и адсорбентов кратко остановимся на этих работах.

### 5.3. ПУТИ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МОДЕЛИ БЭТ И ПОИСК АЛЬТЕРНАТИВНЫХ РЕШЕНИЙ

Уравнение БЭТ можно рассматривать как одну из возможных моделей полимолекулярной адсорбции и, одновременно, как удачное эмпирическое уравнение, позволяющее с неплохой во многих случаях точностью определять величину  $a_m$  [5]. В развитии этого подхода можно выделить четыре основных направления: а) развитие собственно модели БЭТ; б) поиск более корректных методов расчета значений молекулярных площадок  $\omega$ ; в) получение теоретически более обоснованных уравнений для определения поверхности реальных пористых тел с неоднородной поверхностью; г) поиск альтернативных, но столь же универсальных методов расчета удельной поверхности, также базирующихся на адсорбционных измерениях.

В ряде работ модель БЭТ получена с помощью статистических методов (см., например, в [5]). В работах Дубинина и Серпинского предложены уравнения, по смыслу вывода подобные БЭТ, но описывающие вогнутые ИА, характерные, например, для адсорбции паров воды на активных углях [2]. Любопытную модификацию уравнения БЭТ предложил в 1988 г. Аранович [6]. Его уравнение при соответствующем подборе констант позволяет описывать ИА на непористых материалах вплоть до  $P/P_0 \sim 0,8 + 0,9$ , а расчетная емкость монослоя превышает вычисленную по уравнению БЭТ всего на 5—15 %. Но вывод этого уравнения оказался термодинамически некорректным.

Много внимания уделялось обоснованному выводу значений площадок  $\omega$ , приходящихся на одну молекулу в заполненном «бэтзовском» монослое. Эта проблема уже рассматривалась в разделе 2.8, где был описан эмпирический метод оценки  $\omega$ , основанный на площади проекции адсорбированной молекулы на плоскую поверхность и двумерной порозности  $\epsilon_s$  монослоя. Такие оценки применимы для наиболее распространенных условий адсорбции на неоднородной поверхности, которым соответствуют «стандартные» значения  $S_{\text{БЭТ}}$  (~100 для  $N_2$  и ~40 + 60 для  $Ar$  при 77 К). Однако существуют, по крайней мере, два типа ситуаций, не соответствующие таким условиям. Это системы с повышенным и пониженным потенциалом адсорбции в области малых заполнений (что формально проявляется в аномально высоких или низких значениях  $S_{\text{БЭТ}}$ ). Ситуации первого типа возникают при наличии микропор или центров сильной специфической адсорбции (хемосорбции): а второго типа — после модификации поверхности путем преадсорбции компонентов, заполняющих наиболее активные поверхностные центры (а также при адсорбции на поверхностях с низким адсорбционным потенциалом, например, полимерных материалов и покрытий и т. д.). В этих случаях использование «стандартных» значений  $\omega$  приводит к заведомо некорректным результатам. Проблема выбора  $\omega$  особенно остра при использовании экспрессных «одноточечных» методик измерения поверхности типа метода МТД (см. главу 4).

Для ситуаций при аномально низких значениях  $S_{\text{БЭТ}}$  в ряде работ предлагается использовать эмпирические корреляции между  $S_{\text{БЭТ}}$  и  $\omega$  (типа  $\omega S_{\text{БЭТ}} \sim \text{const}$ , см. в [3]) или специфические значения  $\omega$  (например, при адсорбции  $N_2$  вместо обычного значения  $\omega = 0,162 \text{ нм}^2$  при  $S_{\text{БЭТ}} \sim 100$  рекомендованы значения  $0,21 \text{ нм}^2$  при  $S_{\text{БЭТ}} = 50$  (дегидратированная поверхность  $SiO_2$ ) или даже  $0,28 \text{ нм}^2$  при адсорбции на органических полимерах типа полиэтилена и тефлона ( $S_{\text{БЭТ}} = 20 + 40$ ) и т. д.) [3].

Но как быть, если модифицирована только часть поверхности? «Одноточечные» методики определения поверхности в таких весьма распространенных ситуациях становятся явно мало надежными. Для расчета константы  $S_{\text{БЭТ}}$  необходимо определить, по крайней мере две—три точки изотермы, но наличие этих двух—трех экспериментальных точек кардинально расширяет возможности определения удельной поверхности. В этом случае вместо метода БЭТ можно применять более надежный сравнительный метод, в котором значения  $\omega$  не используются [1, 3, 7—9].

## 5.4. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ

Сравнительный метод анализа ИА основан на общем подходе метрологии, при котором измерение проводится путем сопоставления экспериментальных характеристик с соответствующими характеристиками для стандарта (эталоны, reference). Именно так — путем сопоставления со стандартной мерой (эталоном) — определяются значения массы, длины, времени, силы тока и т. д. При измерениях поверхности и калибровке средств измерения поверхности используются Государственные стандартные образцы (ГСО), поверхность которых определена с высокой точностью в строго оговоренных условиях [10]. Величина поверхности исследуемого образца (ИО) определяется путем сопоставления его некоторых экспериментальных характеристик с такими же характеристиками ГСО (причем в общем случае это могут адсорбционные или какие-то другие характеристики, количественные значения которых прямо связаны с величиной поверхности). В настоящее время наиболее употребительны адсорбционные измерения, результаты которых сравниваются со стандартными изотермами адсорбции (СИА), измеренными на хорошо охарактеризованных стандартных образцах.

### 5.4.1. Стандартные изотермы адсорбции

Идея СИА впервые предложена в 1948 г. Шаллом (см. ссылки в [1, 3]), который обнаружил, что изотермы адсорбции азота при 77 К на макропористых и непористых системах с разной химической природой поверхности удовлетворительно описываются единой кривой, если все величины адсорбции отнести к площадям поверхности  $A_{\text{БЭТ}}$  на соответствующих ИА. Такая нормированная ИА, полученная усреднением ряда ИА, и была предложена в качестве СИА.

Вскоре эта идея была подхвачена и подтверждена многими авторами, причем использовались разные способы нормировки СИА. Так, в работах школы А. В. Киселева (с 1949 г.) величины адсорбции на СИА выражались в виде «абсолютных величин адсорбции»  $\alpha$  (мкмоль/м<sup>2</sup>) =  $a/A$ , где  $a$  — величина адсорбции,  $A$  — площадь поверхности; Пирс (1959 г.) использовал число статистических монослоев  $a/a_m$ , где  $a_m$  — величина емкости монослоя по БЭТ; в работах школы де Бура применялась среднестатистическая толщина адсорбционной пленки  $t = aV/A$ , где  $V$  — мольный объем сорбированной фазы или толщина монослоя; Синг (1969 г.) предложил использовать отношение  $\alpha_s = \alpha/\alpha_{0,4}$ , где  $\alpha_{0,4}$  — величина адсорбции при  $P/P_0 = 0,4$ ; и т. д. Все эти нормированные значения взаимосвязаны, а методы, называемые метод абсолютных величин адсорбции А. В. Киселева,  $t$ -метод де Бура,  $\alpha_s$ -метод Синга и т. д., основанные на одной и той же идеологии, являются вариантами единого сравнительного метода [7]. Далее для определенности будем использовать нормировку СИА по А. В. Киселеву, которая не требует спорных допущений о значениях плотности адсорбированной фазы  $V$  или абстрактных значений  $\alpha_s$ .

Сопоставление СИА  $N_2$  при 77 К ряда авторов (рис. 5.1, а) показывает, что они расходятся в области  $P/P_0 > 0,50$ . Эти расхождения — следствия конфликта при выборе образцов для получения СИА. Действительно, для устранения эффектов, связанных с кривизной поверхности и возможностью дополнительного вклада капиллярной конденсации, СИА должна быть измерена на образцах с минимально искривленной поверхностью (т. е. на практике — образцах с малой поверхностью). Но для получения высокоточных величин адсорбции необходимо использовать или образцы с большой поверхностью или высокопрецизионное оборудование. В большинстве ранних работ измерения СИА проведены на системах с удельной поверхностью порядка сотни  $m^2/g$ . Именно такие СИА дают завышенные удельные величины адсорбции в области больших  $P/P_0$ , где возможна капиллярная конденсация. Для большей наглядности на рис. 5.1, б СИА разных авторов сопоставлены в виде графической зависимости  $\alpha_t(h)$  от  $\alpha(h)$ , где  $\alpha_t(h)$  — удельные величины адсорбции при  $P/P_0 = h$  по данным автора (i), а  $\alpha(h)$  — удельные величины для стандарта сравнения при тех же значениях  $h$ . В качестве стандарта использована СИА [8], полученная усреднением 15 ИА, измеренных на системах разной химической природы с удельной поверхностью  $0,3 \div 1,5 m^2/g$ , которая

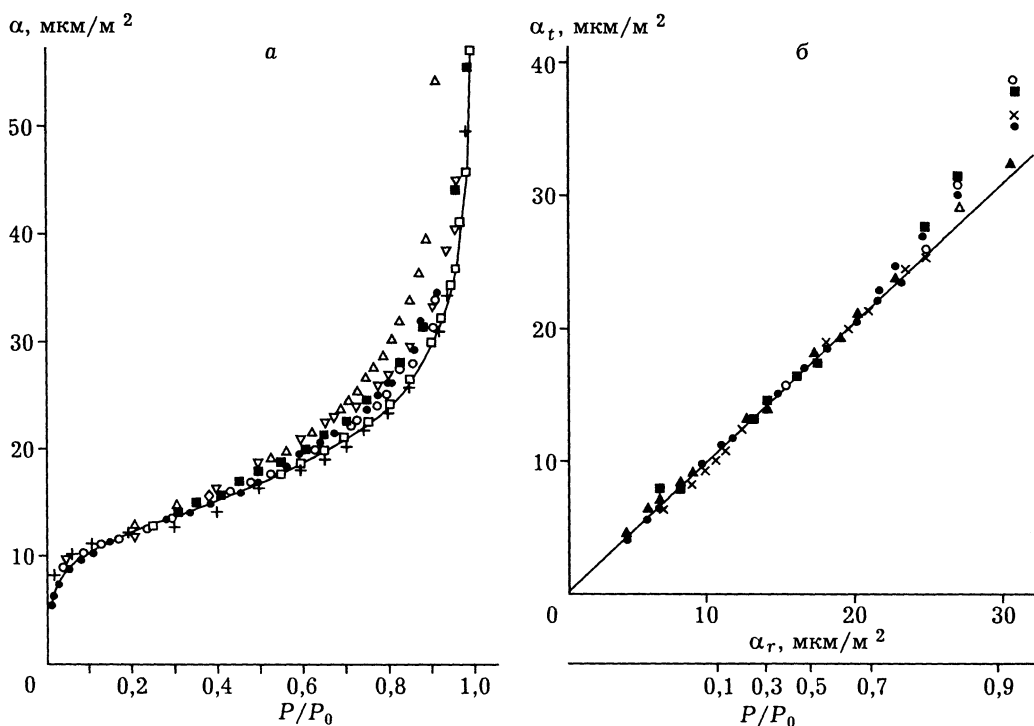


Рис. 5.1. СИА азота разных авторов (а) и те же СИА при одинаковых давлениях сопоставлены с СИА по [8] (б).

в области  $h \leq 0,90—0,98$  хорошо согласуется с прецизионно измеренной недавно в [11] на макропористом силикагеле с удельной поверхностью  $25 \text{ м}^2/\text{г}$ . Систематические отклонения вверх всех остальных ИА легко объясняются дополнительным вкладом капиллярной конденсации.

#### 5.4.2. Сравнительный метод определения объема микропор и поверхности мезопор

Хронологически идея этого метода впервые была использована в 1949 г. Дубининым и Завериной [12], но их публикация оказалась незамеченной и забытой (по-видимому, даже самими авторами!). Широкий интерес к этому методу возник только после публикаций де Бура, Липпенса и Линсена [13, 14], основанных на идеологии, предложенной в кандидатской диссертации Липпенса (1961 г.). Эта идеология основана на аддитивности адсорбции, происходящей одновременно на различных участках поверхности, и допущении, что удельные величины адсорбции на поверхности мезо- и макропор до начала капиллярной конденсации идентичны СИА. В результате вклад адсорбции на поверхности мезо- и макропор определяется как

$$a_{\text{Ме}}(h) = A_{\text{Ме}}\alpha(h), \quad (5.2)$$

где  $A_{\text{Ме}}$  — суммарная удельная поверхность мезо- и макропор,  $\alpha(h)$  — величины адсорбции на единице поверхности по СИА,  $h = P/P_0$ . Соответственно, ИА для микромезопористой системы в области до начала капиллярной конденсации может быть представлена в виде суммы ИА в микропорах,  $a_{\mu}(h)$ , и ИА в мезопорах,  $a_{\text{Ме}}(h)$ :

$$a(h) = a_{\mu}(h) + A_{\text{Ме}}\alpha(h). \quad (5.3)$$

После заполнения микропор, когда  $a_{\mu}(h) = \text{const} = V_{\mu}$ , где  $V_{\mu}$  — величина адсорбции в объеме заполненных микропор, уравнение (5.3) трансформируется в более простое, позволяющее рассчитывать значения  $V_{\mu}$  и  $A_{\text{Ме}}$  по графической зависимости  $a(h)$  от  $\alpha(h)$ , которую называют *сравнительным графиком*, далее для краткости СГ (рис. 5.2, б). Надежность расчетов подтверждена анализом ИА, измеренных в модельных экспериментах на механических смесях микропористого (цеолит) и мезопористого (силикагель) адсорбентов [15]:

$$a(h) = V_{\mu} + A_{\text{Ме}}\alpha(h), \quad (5.3.1)$$

На рис. 5.2, б приведен типичный для микропористых систем СГ, на котором показаны адсорбционная и десорбционная ветви изотермы. Адсорбционная ветвь в таких координатах представлена двумя линейными участками с разным наклоном. Первый линейный участок (в области малых давлений) соответствует одновременной адсорбции в микропорах и мезопорах. Его линейность и экстраполяция в начало координат обусловлены тем, что микропоры в рассматриваемом случае относятся к супермикропорам, а наклон пропорционален суммарной поверхности всех пор. В области излома супермикропоры

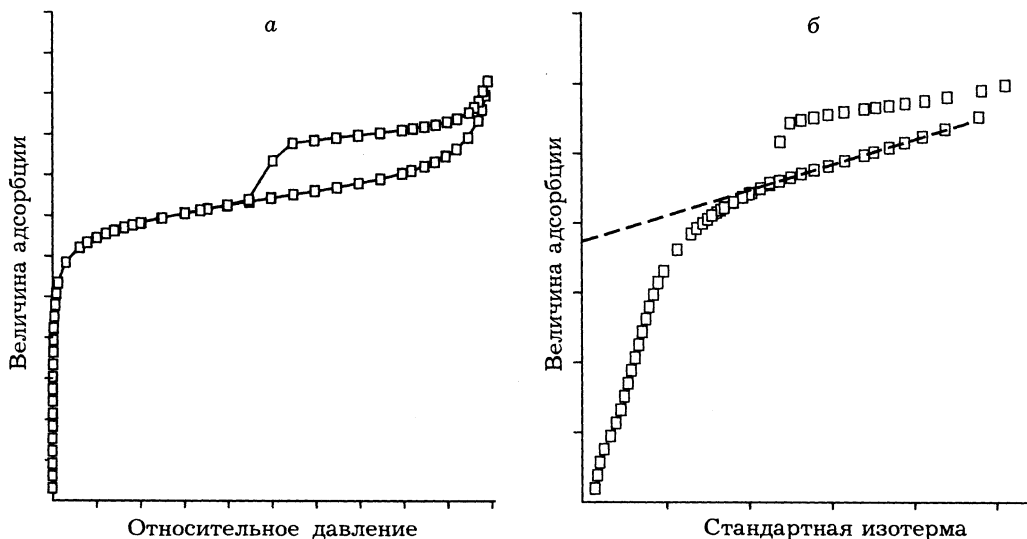


Рис. 5.2. ИА азота при 77 К на монтмориллоните,-pillарированном кеггиновскими ионами  $Al_{13}$  (а) и та же изотерма в координатах сравнительного метода, стандарт сравнения — СИА [8] (б).

заполняются полностью, и адсорбция продолжается на оставшейся поверхности, определяемой наклоном второго линейного участка. Отрезок, получаемый при экстраполяции этого второго участка до оси ординат, соответствует объему супермикропор.

Подобные СГ с двумя явно разделяемыми зонами адсорбции характерны не только для микропористых, но и просто однородно-тонкопористых систем, где тонкие поры, например, мезопоры малого размера с суммарным объемом  $V_m$ , предельно заполняются в некоторой узкой области, а последующая адсорбция происходит на оставшейся поверхности  $A_{Me}$ . Необходимым условием является лишь узкое распределение размеров таких тонких пор, так как при широком распределении величина оставшейся поверхности будет сокращаться непрерывно, и СГ будет иметь форму, подобную изотерме Ленгмюра.

На рис. 5.3 показаны характерные СГ высокого разрешения (область  $P/P_0 \sim 10^{-9} + 10^{-2}$ ), полученные при анализе экспериментальных ИА азота при 77 К на ряде микропористых углеродных материалов в работах Канеко с соавторами [16—18]. Для их интерпретации использованы результаты численного моделирования адсорбции в плоскощелевидных порах с графитовыми стенками методом Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля [18] (см. подробнее в главе 7). В качестве СИА использованы ИА, рассчитанные для пор с шириной  $H \geq 3,5$  нм, удельные величины адсорбции на которых не зависели от ширины пор.

Начнем с графиков типа f с криволинейной областью заполнения микропор при  $P/P_0 < 2 \cdot 10^{-3}$ , которая на рисунке выделена стрелкой и показана



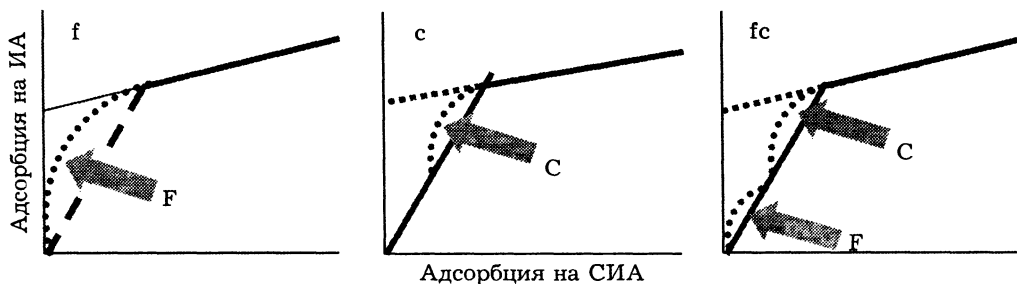


Рис. 5.3. Сравнительные графики ИА высокого разрешения в области  $P/P_0 < 0,1 + 0,3$  на *f* — ультрамикропористых, *c* — однородно-тонкопористых (супермикропористых или мезопористых), *fc* — смешанных модельных и реальных углеродных системах; стрелками показана дополнительная адсорбция типа *F* или *C*. Поясн. см. в тексте (по [16—18]).

пунктирной линией. В численных адсорбционных экспериментах такие СГ получены для модельных плоскощелевидных пор с шириной  $H$ , изменяющейся в диапазоне  $0,4 \text{ нм} \leq H \leq 0,9 \text{ нм}$ , т. е. ультрамикропор. Пунктиром показана линия, наклон которой соответствует модельной поверхности таких микропор. Такие СГ Канеко назвал графиками типа *F* или *FS* (filling swing). Их криволинейная относительно СИА форма обусловлена ростом адсорбционного потенциала из-за наложения потенциалов противоположных стенок. Заполнение пор с размерами  $H \leq 0,5 \text{ нм}$  происходит при  $P/P_0$  ниже  $10^{-6}$ , при дальнейшем увеличении  $H$  эффект роста адсорбционного потенциала постепенно ослабевает. В результате убывает и отклонение этой части СГ от пунктирной линии, хотя поверхность, рассчитанная из наклона таких СГ, выше заданной при моделировании.

Сравнительные графики, обозначенные на рис. 5.3, *c*, которые отклоняются от линейной зависимости при  $P/P_0 > 2 \cdot 10^{-3}$  и характерны для однородно-пористых углеродных систем с шириной щели  $H$  в диапазоне  $1,2 \text{ нм} \leq H \leq 25 \text{ нм}$ , т. е. супермикропор и тонких мезопор, названы СГ типа *C* или *CS* (condensation swing). В этом случае наклон начальной линейной части СГ соответствует суммарной поверхности, а отклонение от линейности обусловлено капиллярной конденсацией в тонких мезопорах или супермикропорах, которая происходит после образования монослойного покрытия. Конденсация в супермикропорах может быть интерпретирована и спонтанным заполнением по кооперативному механизму Синга (см. раздел 5.1).

Сравнительные графики на рис. 5.3, *fc*, сочетающие отклонения типа *F* и *C*, названы СГ типа *FC*, они получены для модельных ИА в порах с размерами  $0,9 \text{ нм} < H < 1,2 \text{ нм}$ , а также модельных комбинацией ультрамикропористых и тонкопористых систем. Примечательная особенность таких графиков — наличие небольшого участка в области  $P/P_0 \sim 10^{-3}$ , который экстраполируется в начало координат с наклоном, соответствующим поверхности рассматриваемой системы. Такие же СГ получены и при анализе эксперимен-

тальных ИА азота на микропористых углях. Отношение значений поверхности  $A_\alpha$ , рассчитанных из графиков типа С или FС, к величинам поверхности  $A_{БЭТ}$ , рассчитанным, как обычно, по области ИА, в диапазоне  $P/P_0 = 0,1 + 0,3$ , т. е.  $A_\alpha/A_{БЭТ}$  изменяется в диапазоне  $1,0 + 1,3$ , значит, метод БЭТ дает в этих случаях завышенные значения удельной поверхности. В то же время СГ для систем типа F дают завышенные значения  $A_\alpha$ , а значения  $A_{БЭТ}$  для подобных ситуаций авторы [16—18] даже не обсуждают.

#### 5.4.3. Сравнительный метод анализа модифицированных систем

Менее популярен, но не менее важен, по крайней мере для гетерогенных катализаторов, сравнительный метод анализа модифицированных систем. Действительно, поверхность очень многих гетерогенных катализаторов модифицирована нанесением активных компонентов (нанесенные катализаторы), коксом, серой и другими преднамеренно или непреднамеренно адсорбированными компонентами. Эти компоненты могут покрывать часть поверхности, а в условиях равновесного распределения блокировать наиболее активные адсорбционные центры (или, наоборот, создавать центры специфической адсорбции). В совокупности это может приводить к существенным изменениям адсорбционного потенциала поверхности и заметно влиять на ИА.

Рассмотрим типовой пример, моделирующий такие ситуации. В [19] исследованы ИА  $N_2$  при 77 К на непористой графитизированной саже (ГС), поверхность которой была предварительно модифицирована путем адсорбции метанола при 293 К.

Содержание модификатора формально выражалось числом «бэтовских» монослоев  $\theta_m$ , соответствующих адсорбции при 293 К ( $\theta_m = 0$  для исходного образца, 0,15 для образца 1 и т. д.; см. рис. 5.4, а, где эти ИА представлены в сравнительных координатах). Оказалось, что введение модификатора резко снижает последующую адсорбцию  $N_2$ . Анализ этих ИА методом БЭТ показывает существенное (до 1,5—2,0 раз) снижение расчетной поверхности  $A_{БЭТ}$  при почти таком же снижении значений константы  $S_{БЭТ}$ . Но действительная геометрическая поверхность непористого образца не могла измениться при введении столь малых количеств модификатора. Наблюдаемое в рамках модели БЭТ кажущееся снижение поверхности можно объяснить, например, тем, что молекулы метанола, прочно адсорбирующиеся на однородной поверхности ГС, заняли места с наибольшим адсорбционным потенциалом, в результате азот уже при малых  $P/P_0$  адсорбируется только на оставшихся участках. Это изменяет форму начальной области изотермы адсорбции и приводит к снижению рассчитываемой методом БЭТ поверхности без изменения действительной геометрической поверхности.

Анализ действительных изменений поверхности при модификации проведем с помощью сравнительного метода. На рис. 5.4, а эти изотермы представлены в виде СГ, в качестве СИА использована ИА, измеренная на исходном немодифицированном образце. Штриховой линией показан СГ для исход-

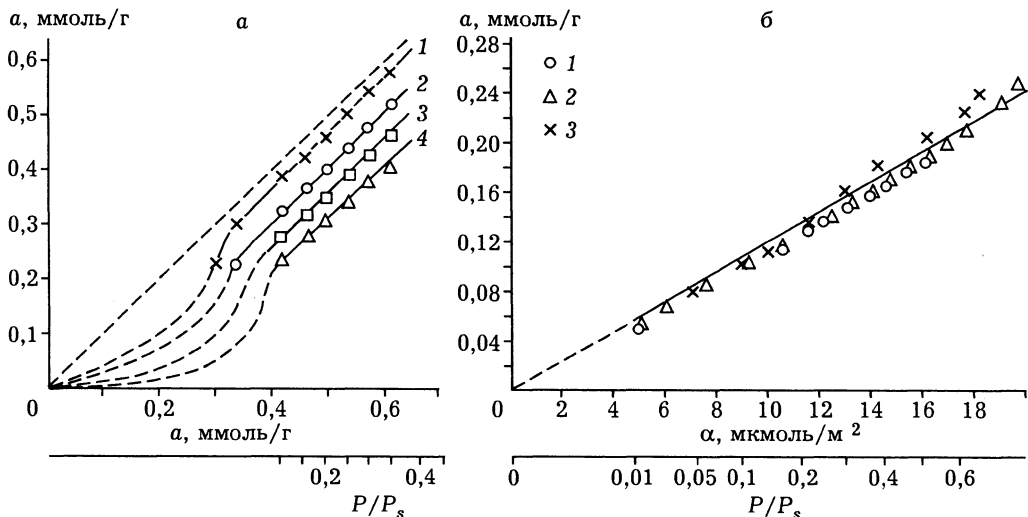


Рис. 5.4. Сравнительные графики адсорбции при 77 К.

$a$  —  $N_2$  на ГС, модифицированной метанолом;  $b$  —  $Ar$  на мезопористом силикагеле, модифицированном  $CCl_4$ .  $a$ :  $\theta_m$  — 0,15 (1), 0,50 (2), 0,80 (3), 1,30 (4);  $b$ :  $\theta_m$  — 0,32 (1), 0,07 (2), 1,67 (3).

ного образца — его изотерма сравнивается «сама с собой», такой график проходит через начало координат, а при равном масштабе на осях — под углом в  $45^\circ$ . Из рисунка видно, что все графики в области полимолекулярной адсорбции  $N_2$  после образования приблизительно полутора монослоев азота на стандарте параллельны графику для стандарта. Эта параллельность свидетельствует о пропорциональности приращений адсорбции на СИА и ИА после модификации в этой области, их независимости от наличия модификатора, влияние которого проявляется только в области малых величин адсорбции  $N_2$ . Но величины адсорбции в полимолекулярной области пропорциональны поверхности, поэтому действительная геометрическая поверхность при модификации не изменилась, изменились лишь условия адсорбции в области малых заполнений, влияющие на расчеты методом БЭТ.

Подобные ИА и СГ получены при исследовании адсорбции  $Ar$  и  $N_2$  на непористом стекле и кварце после преадсорбции  $CH_3OH$ ,  $C_6H_6$ ,  $H_2O$ , на непористой графитизированной саже, модифицированной адсорбцией паров воды, после нанесения металлоорганических комплексов на поверхность  $SiO_2$  и т. д. [20]. В то же время преадсорбция  $CCl_4$  на мезопористом силикагеле почти не влияет на последующую адсорбцию аргона при 77 К, соответствующие СГ показаны на рис. 5.4, б.

Ситуации типа приведенных на рис. 5.4, а реализуются в условиях, когда предварительно адсорбированный модификатор связан с поверхностью настолько прочно, что охлаждение до температуры 77 К, при которой измеряются ИА азота или аргона, не приводит к его конденсации в трехмерные кластеры или частицы. При слабой связи модификатора с носителем (см. рис. 5.4, б)

охлаждение системы сопровождается конденсацией модификатора в отдельные частицы, экранирующие незначительную часть поверхности. В результате начальные участки изотерм последующей низкотемпературной адсорбции практически не изменяются, сравнительные графики почти совпадают. Отметим, что по Г. И. Березину и А. В. Киселеву (см. [3]) переконденсация при охлаждении отсутствует, если теплота адсорбции модификатора больше теплоты его сублимации при температуре измерения изотерм адсорбции азота или аргона.

СИА типа рассмотренных в разделах 5.4.1 и 5.4.2 можно назвать *внешним стандартом*, а на рис. 5.4 использован *внутренний стандарт*, роль которого выполняет исходный (не модифицированный) образец. График такого типа может быть построен и с использованием внешнего стандарта, что эквивалентно изменению нормировочного множителя на оси абсцисс. Рассмотренные эксперименты моделируют многие реальные ситуации, связанные с влиянием модификации или загрязнением поверхности. Отличительная их особенность лишь в том, что здесь вид и содержание модификатора известны, а его удаление полностью восстанавливает исходные свойства системы.

#### 5.4.4. Преимущества и недостатки сравнительного метода анализа ИА

Преимущество сравнительного метода (СМ) перед методом БЭТ в том, что он по своей сути является дифференциальным, так как основан на прямом сопоставлении приращений величин адсорбции в некоторой области изотермы. Метод БЭТ, в свою очередь, является интегральным, поскольку базируется на суммарных величинах адсорбции, включающих адсорбцию на всех предшествующих стадиях. Поэтому наличие аномалий в области адсорбции до заполнения монослоя может радикально исказить результаты расчета по уравнению БЭТ, но не влияет на расчеты СМ. Кроме того, СМ имеет более обоснованную метрологическую базу, единственное используемое в этом методе модельное допущение сводится к тому, что приращения адсорбции в полимолекулярной области пропорциональны поверхности вне зависимости от ее природы.

С точки зрения универсального подхода Гиббса СМ сводится к сопоставлению измеренной ИА с системой сравнения — СИА. Для обоснования такого сопоставления представим ИА и СИА в общем виде как  $a(P) = \int X_i a_i(P) dP$ , где  $X_i$  — поверхность, объем или число участков типа  $i$  (экстенсивный фактор), а  $a_i(P)$  — локальная ИА (интенсивный фактор). Наклон сравнительного графика в общем случае равен отношению производных  $|da/da_{ст}|_P$ , где  $da$  — приращения величин адсорбции на ИА (образец), а  $da_{ст}$  — приращения на СИА (стандарт) при одинаковых значениях давления  $P$  (или  $P/P_0$ ). В области идентичности интенсивных факторов для ИА и СИА отношение  $|da/da_{ст}| \approx \text{const} = \xi$ , а величина  $\xi$  равна отношению экстенсивных факторов (в рассматриваемом случае — величин поверхности).

Однако наличие достаточно протяженной области, где  $\xi = \text{const}$ , является лишь необходимым, но не достаточным условием идентичности интенсив-

ных свойств «образца» и «стандарта», так как может быть обусловлено какими-либо другими компенсирующими факторами. Именно в этом — сила и слабость СМ, который позволяет достаточно просто выделять и анализировать такие области, но не гарантирует однозначность интерпретации. Но метод БЭТ при сопоставлении со сравнительным сильно смахивает на ложе древнегреческого разбойника Прокруста. Подобным образом и метод БЭТ линеаризирует некоторую область ИА в рамках своего модельного уравнения вне зависимости от адекватности модели и дает некоторое численное «прокрустово» значение поверхности для микропористых, модифицированных и любых других систем, прокручивая их ИА через свой алгоритм.

Дополнительная аргументация в пользу независимости приращений величин адсорбции от природы поверхности следует из результатов прецизионных калориметрических исследований Роукеролля с сотрудниками [21], где показано, что энтальпия смачивания не зависит от химической природы поверхности твердой фазы, если эта поверхность экранирована полтора—двумя монослоями паров той же жидкости (исследовано смачивание девяти разных сорбтивов, включая воду, бутанол, *n*-декан и др. на 11 системах разной химической природы). Этот результат хорошо согласуется с полученным при сравнительном анализе модифицированных систем (см. рис. 5.4, а).

Обобщенное уравнение сравнительного метода для области полимолекулярной адсорбции имеет вид

$$a(h) = A_{\alpha}\alpha(h) \pm b, \quad (5.4)$$

где  $A_{\alpha}$  — удельная поверхность мезопор или поверхность модифицированного образца, а параметр  $b$  равен отрезку на ординате, получаемому при экстраполяции линейной части СГ. Величина этого параметра зависит от содержания и свойств исследуемого образца при его сопоставлении со стандартом. На рис. 5.5, а показано три основных типа СГ, свойства которых систематизированы в табл. 5.1.

В табл. 5.1  $\alpha_m$  — величина адсорбции, соответствующая образованию монослоя на поверхности мезопор. Для СГ типа I имеем  $b = 0$ , в этом случае  $A_{\alpha} = A_{\text{БЭТ}}$ , а величина константы  $C_{\text{БЭТ}}$  соответствует «стандартному» значению  $C_{\text{БЭТ},0}$ . На СГ типа II отрезок  $b > 0$ , при этом  $A_{\text{БЭТ}} \approx A_{\alpha} + V_{\mu}\alpha_m$ , причем обычно  $C_{\text{БЭТ}} > C_{\text{БЭТ},0}$  (но при больших соотношениях  $V_{\mu}\alpha_m/A_{\alpha}$  возможны отрицательные значения  $C_{\text{БЭТ}}$ ),  $V_{\mu}$  — объем микропор (или величина, соответствующая дополнительной адсорбции с большим адсорбционным потенциалом, также завершающейся при малых значениях  $h$ ). Для графиков типа III имеем  $b < 0$ , в этом случае  $A_{\text{БЭТ}} > A_{\alpha}$  (возможны ситуации, когда  $A_{\text{БЭТ}} \approx A_{\alpha} - V_{\mu}\alpha_m$ ), а  $C_{\text{БЭТ}} < C_{\text{БЭТ},0}$ .

Все три типа СГ получены экспериментально (см. рис. 5.5, б) при анализе ИА азота при 77 К на микропористом титане, содержащего разные количества нонана, преадсорбированного при комнатной температуре (см. [1. С. 228]). В качестве стандарта сравнения использована СИА Синга [1]. График 1 получен без введения нонана, остальные — после введения и неполного его

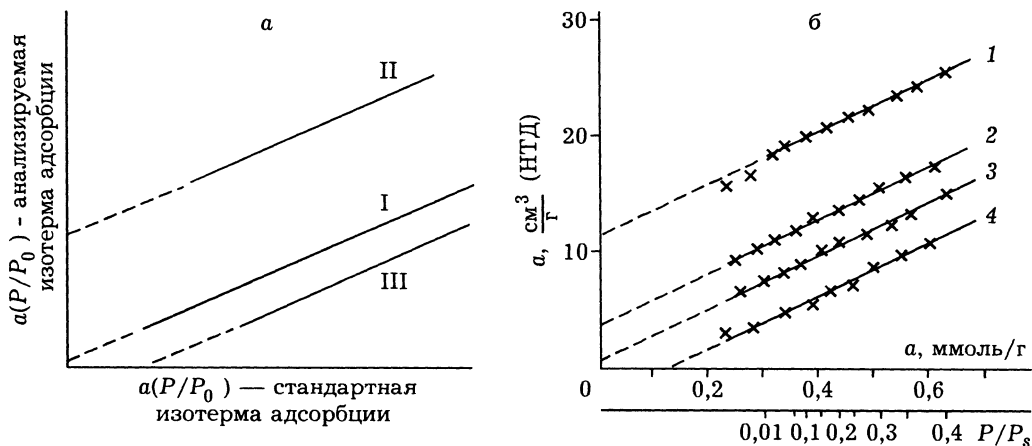


Рис. 5.5. Три основных типа СГ (а) и графики, полученные после преадсорбции разных количеств нонана на микропористом оксиде титана [1] (б).

Поясн. см. в тексте.

удаления в ходе дегазации при 250 °С (2), 150 °С (3) и 25 °С (4) перед измерением ИА азота. Соответственно графики 1—3 показывают объем микропор, не заполненных нонаном, а график 4 соответствует ситуации полного заполнения микропор и частичной модификации поверхности мезопор преадсорбированным нонаном. Равенство наклона всех графиков показывает, что поверхность вне микропор во всех случаях одинакова. В то же время расчеты методом БЭТ показывают кажущееся снижение удельной поверхности (от опыта 1 к опыту 4 — почти в два раза, величина константы  $S_{\text{БЭТ}}$  снижается от  $\sim 10^3$  для опыта 1 до  $\sim 10$  для опыта 4, см. табл. 4.7 в [1] на с. 228).

К сожалению, в монографии [1] не подчеркнута общность и значимость подобных ситуаций. Причина может быть в том, что в мире традиционных

Таблица 5.1

Свойства основных типов сравнительных графиков в области полимолекулярной адсорбции

Тип	b	$S_{\text{БЭТ}}$	$A_{\text{БЭТ}}$ и $A_{\alpha}$	Типичная ситуация
I	$\sim 0$	$\approx C_0$	$A_{\text{БЭТ}} \equiv A_{\alpha}$	Идентичность удельных адсорбционных свойств исследуемого образца и стандарта
II	$> 0$	$> C_0$	$A_{\text{БЭТ}} \approx A_{\alpha} + b/\alpha_m$	Повышенный адсорбционный потенциал поверхности (наличие микропор или мест сильной дополнительной специфической адсорбции)
III	$< 0$	$< C_0$	$A_{\text{БЭТ}} \approx A_{\alpha} - b/\alpha_m$	Пониженный адсорбционный потенциал поверхности или заполнение части центров модификатором

Примечание.  $C_0$  — стандартное значение  $S_{\text{БЭТ}}$  ( $\sim 100$  для  $N_2$  или  $\sim 60$  для  $Ar$  при 77 К).

адсорбционных измерений исследования модифицированных систем — относительно редкое явление, хотя в мире исследований катализаторов или адсорбентов для газоадсорбционной хроматографии модифицированные системы типичны. Крайне интересным представляется сравнительное исследование ИА высокого разрешения на модифицированных системах. Такие исследования могут способствовать решению «большой» проблемы СМ, где наличие микропор смещает соответствующие СГ вверх (в уравнении (5.4) величина  $b > 0$ ), а модификация может давать  $b < 0$ . В результате определение объема микропор в модифицированных системах становится неоднозначным, хотя этот эффект, по-видимому, не влияет на расчетную величину поверхности мезопор  $A_m$ . Интересно и установление надежных корреляций между количеством и видом модификатора и  $b$ .

### 5.5. ТЕОРИЯ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР

Для анализа адсорбции в микропористой составляющей после ее выделения из суммарной изотермы сравнительным методом широко используется расчетный аппарат теории объемного заполнения микропор (сокращенно — ТОЗМ), разработанный школой академика Дубинина [2, 22]. Эта теория, которую с современных позиций можно называть полужемпирическим модельным подходом, интересна тем, что позволяет с удовлетворительной для многих ситуаций точностью на основе одной ИА рассчитывать ИА для других температур или для других адсорбатов, а также оценивать объем, средние размеры и распределение микропор.

Основу ТОЗМ составляет неоднократно подтвержденный факт температурной инвариантности так называемых характеристических кривых адсорбции, выражаемых зависимостью степени заполнения объема микропор  $\Theta = W/W_0$  от параметра  $\epsilon_a = RT \ln(P_0/P)$ . Последний отождествляется с дифференциальной работой адсорбции, величина  $W$  соответствует адсорбции при некотором давлении  $P/P_0$ , выраженной в  $\text{см}^3$  нормальной жидкости/г адсорбента,  $W_0$  — предельная величина адсорбции при заполнении микропор, равная удельному объему микропор. На рис. 5.6 для примера показана характеристическая кривая адсорбции бензола при 293—413 К на активном микропористом угле, построенная в координатах зависимости  $W$  от  $\epsilon_a$  по соответствующим ИА. Видно, что в таких координатах все изотермы удовлетворительно описываются одной общей зависимостью  $\Theta(\epsilon_a)$ , которая, согласно положениям ТОЗМ, выражается уравнением

$$\Theta = W/W_0 = \exp\{(-\epsilon_a/\beta E_0)^n\}. \quad (5.5)$$

В этом уравнении параметры  $W_0$ ,  $E_0$  и  $n$  характеризуют адсорбент, а параметр  $\beta$  — адсорбат.

Параметр  $E_0$  — характеристическая энергия адсорбции, возрастающая с уменьшением среднего размера микропор, показатель степени  $n$  определяется энергетической однородностью адсорбента, его значения обычно изменяются в

пределах 1 + 3, возрастая с увеличением энергетической однородности, например, для цеолитов  $n = 3$ . Уравнение (5.5) при  $n = 2$  называют уравнением ДР (Дубинина—Радушкевича) и при произвольных  $n$  — уравнением ДА (Дубинина—Астахова). Первым было уравнение ДР, полученное в 1947 г. на основе допущения о гауссовском распределении адсорбционного потенциала, а более общая форма (5.5), соответствующая статистическому распределению Вейбула, была предложена в 1971 г. [2].

Параметр  $\beta$  выражает адсорбционные свойства использованного адсорбтива относительно стандартного, в качестве которого принят бензол при 293 К или азот при 77 К. Численная величина  $\beta$  принимается равной отношению парачоров исследуемого и стандартного адсорбтива. Парачор — не зависящий от температуры параметр, равный  $\sigma^{1/4}/(\rho_{ж} - \rho_{п})$ , где  $\sigma$  — поверхностное натяжение, а  $\rho_{ж}$  и  $\rho_{п}$  — плотность нормальной жидкой фазы и паров адсорбата. Этот параметр введен Сагденом в 1923 г. для расчетов  $\sigma$  и для сложных молекул равен сумме парачоров компонентов данной молекулы. Обширный список парачоров типовых молекулярных компонентов и суммарных парачоров различных веществ дан в О. R. Quayle, Chem. Rev. 1953. V. 53. P. 439.

При расчетах по уравнению (5.5) экспериментальная ИА линейризуется в координатах  $\ln W = \ln(a/\rho_{ж})$  от  $[\ln(P/P_0)]^n$ . Пример такого графика показан на рис. 5.7, а, который одновременно иллюстрирует применимость ТОЗМ к анализу ИА разных веществ. Отрезок, получаемый экстраполяцией линейной части графика до оси ординат, принимается равным объему микропор  $W_0 = a_0/\rho_{ж}$ , где  $\rho_{ж}$  — плотность адсорбата, равная плотности нормальной жидкости при температуре опыта. Наклон графиков соответствует  $[RT/(\beta E_0)]^n$ , что позволяет рассчитывать  $\beta E_0$ . Для стандартного адсорбтива  $\beta = 1$ , при адсорбции разных веществ на одном и том же адсорбенте  $\beta E_0 \approx \text{const}$ .

На рис. 5.7, б показана типовая ситуация, когда график в координатах уравнения (5.5) с  $n = 2$  имеет излом. Такие графики интерпретируются как

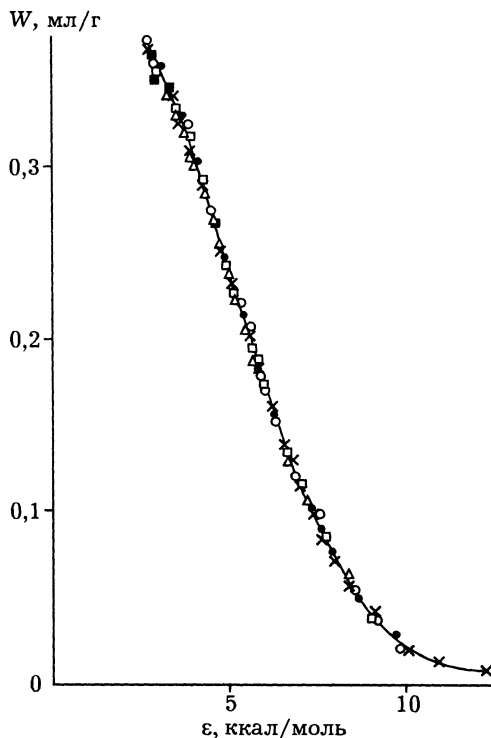


Рис. 5.6. Характеристическая кривая адсорбции бензола на активном угле при температурах 293—410 К (по [22]).



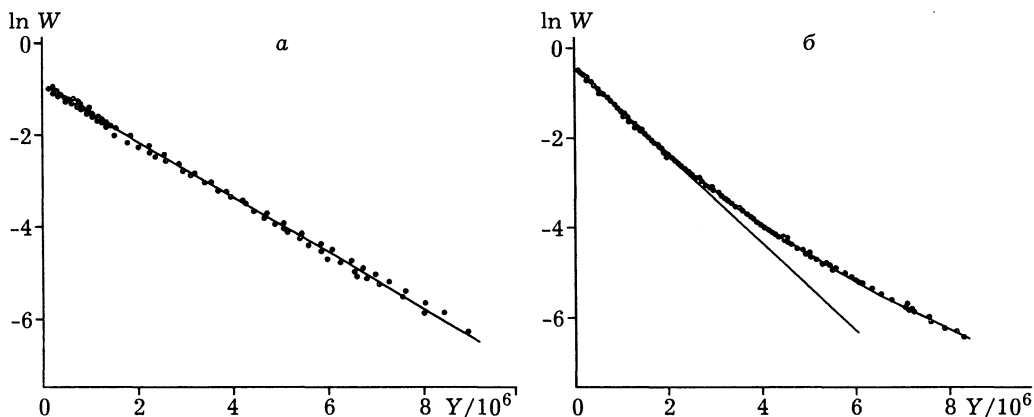


Рис. 5.7. ИА в координатах уравнения ТОЗМ:

адсорбция различных паров на микропористом активном угледе с гомогенной (а) и гетерогенной (б) структурами,  $Y = \lg[\exp(-\epsilon_a/(\beta E_0)^2)]$ .

результат наличия двух микропористых зон, которым соответствуют независимые изотермы адсорбции. Совокупная ИА описывается уравнением ДР-типа:

$$a = W_{01}\rho_{ж}\exp[-\epsilon_{a1}/(\beta E_{01})^2] + W_{02}\rho_{ж}\exp[-\epsilon_{a2}/(\beta E_{02})^2] \quad (5.5.1)$$

с индивидуальными значениями  $W_{01}$  и  $W_{02}$  и энергетической константы  $E_{01}$  и  $E_{02}$  для каждой ИА. В таких ситуациях принимается, что в области очень малых значений  $P/P_0$  (т.е. в правой части графика) адсорбция определяется только вкладом зон с наибольшим значением  $E_{0i}$ . Характеристики соответствующей ИА рассчитываются экстраполяцией правой линейной части графика до оси ординат, вторая изотерма рассчитывается после вычитания первой из суммарной изотермы, а далее также анализируется в координатах уравнения ДР или ДА.

В работах Дубинина и Стекли предложен обобщенный вариант уравнения ДР, согласно которому произвольная ИА в микропорах описывается уравнением [23]

$$W = \Sigma W_{0i}\exp[-\epsilon_{a1}/(\beta E_{01})^2], \quad (5.6)$$

где при непрерывном распределении типов мест суммирование заменяется интегрированием и вводится допущение о нормальном, логнормальном или каком-либо другом распределении объема микропор по их размерам. Это позволяет определять не только суммарный объем микропор  $W_0$  и их средний размер, но и характеристики распределения. Соответствующие уравнения ввиду их громоздкости не приводятся, остановимся лишь на корреляции между средней шириной микропор  $H$  с характеристической энергией адсорбции  $E_{00}$ . Первоначально в этих работах использовалось эмпирическое уравнение  $HE_0 = 24$  кДж·нм/моль, полученное из корреляции между результатами ад-

сорбционных измерений и методом малоуглового рентгеновского рассеяния. В последних работах Стекли [23] на основе исследований размера микропор методом молекулярных щупов получено эмпирическое уравнение для диапазона  $0,4 < H < 2$ , где  $H$  в нм,  $E_0$  — в кДж/моль:

$$H = 10,8/(E_0 - 11,4). \quad (5.7)$$

В литературе используется также уравнение ДКР (Дубинина—Каганера—Радушкевича), которое совпадает с ДР, но имеет другую интерпретацию: в ДКР величина  $a_0$  принимается равной величине адсорбции в момент завершения образования монослоя. Это уравнение используют для расчета удельной поверхности по результатам адсорбционных измерений при относительных давлениях порядка  $P/P_0 \cdot 10^{-3} + 10^{-7}$  (обычный диапазон применимости уравнения БЭТ ограничен значениями  $P/P_0$  0,05 + 0,30). Однако расчетная величина  $a_0$  близка емкости монослоя  $a_m$ , измеренной по области применимости уравнения БЭТ. Действительно, для микромезопористых и непористых систем в пределах относительной ошибки  $\pm 10\%$  выполняется соотношение [15]

$$W_0 \approx a_m \approx V_\mu + \alpha_m A_\alpha, \quad (5.8)$$

где величина  $W_0$  определяется по уравнению ДР,  $a_m$  — по уравнению БЭТ, а  $V_\mu$  и  $A_\alpha$  — сравнительным методом. Соответственно, при  $V_\mu \approx 0$  уравнения ТОЗМ и БЭТ описывают адсорбцию на непористой поверхности, а при  $A_\alpha \approx 0$  — адсорбцию в объеме микропор.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
2. Дубинин М. М. Адсорбция и пористость. М., 1972.
3. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1999.
4. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. Физическая адсорбция. М.: ИЛ, 1948.
5. Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983.
6. Аранович Г. Л. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 3000.
7. Karnaukhov A. P., Fenelonov V. B., Gavrilov V. Yu. // Pure & Appl. Chem. 1987. V. 61. P. 1913.
8. Гаврилов В. Ю., Фенелонов В. Б., Жейвот В. И., Шалаева М. Е. Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 959.
9. Fenelonov V. B., Romannikov V. N., Derevyankin A. Yu. // Micropore Mesopore Materials. 1999. V. 28. P. 57.
10. Фенелонов В. Б., Оккель Л. Г., Слюдкина Н. С., Малыгина Т. М. // Приборы и техника эксперимента. 1997. № 4. С. 133.

11. *Kruck M., Jaroniec M., Sayari A.*// *Langmuir*. 1997. V. 13. P. 6267.
12. *Дубинин М. М., Заверина Е. Д.*// *Журн. физ. химии*. 1949. Т. 23. С. 1129.
13. *Lirrens B. C., Linsen B. G., De Boer J. H.*// *J. Catalysis*. 1964. V. 3. P. 32.
14. *Брукгофф Й. К. П., Линсен Б. Г.*// *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов*. М.: Мир, 1973. С. 23.
15. *Заграфская Р. В., Карнаухов А. П., Фенелонов В. Б.*// *Кинетика и катализ*. 1979. Т. 20. С. 465.
16. *Kaneko K., Ishii S., Ruike M., Kuwabara H.*// *Carbon*. 1992. V. 30. P. 1075.
17. *Kaneko K., Ishii S., Rubolt T.*// *Characterization of Porous Solids*. III. Elsevier, 1994. P. 583.
18. *Setoyama N., Suzuki T., Kaneko K.*// *Carbon*. 1998. V. 36. P. 1459.
19. *Сарахов А. И., Дубинин М. М., Березкина Ю. Ф.*// *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1961. С. 974; 1963. С. 1165; 1968. С. 708; 1969. С. 2653.
20. *Гаврилов В. Ю., Заграфская Р. В., Карнаухов А. П.*// *Кинетика и катализ*. 1981. Т. 22. С. 452.
21. *Partuka S., Rouquerol F., Rouquerol J.*// *J. Colloid. Interface Sci.* 1979. V. 68. P. 21.
22. *Дубинин М.* Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей/ *Воен. акад. химзащиты*. М., 1965.
23. *Bansal R. Ch., Donnet J.-B., Stoeckli F.*// *Active Carbon*. N.Y.: Marcel Dekker, 1988. P. 203.

---

### ПАРЦИАЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ И ДРУГИЕ ПАРАМЕТРЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОНЕНТОВ МНОГОФАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И КОМПОЗИТОВ

---

*Рассмотрены традиционные и новые адсорбционные методы определения парциальной поверхности и других параметров супрамолекулярной структуры многофазных катализаторов и других композитов.*

Многие катализаторы и носители могут быть отнесены к композитам, т. е. материалам, образованным объемным сочетанием химически разнородных компонентов или фаз с достаточно четкими границами раздела между ними. Характеристики состава, дисперсности и размещения компонентов композита определяются методами современной электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и другими спектральными методами. Но величина поверхности активного компонента, которая особенно важна для катализаторов, может определяться наиболее надежно лишь сорбционными методами. Именно адсорбционные методы позволяют измерять непосредственно доступную поверхность, в том числе доступную для молекул разного размера.

Однако традиционные адсорбционные методы определения активной поверхности в основном ограничены лишь нанесенными металлическими катализаторами [1—4]. Возможности адсорбционных измерений размещения компонентов композиции используются также явно недостаточно. В данном разделе обсуждаются возможности усовершенствования адсорбционных методов комплексного анализа супрамолекулярной структуры композитов.

#### 6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТРАДИЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Традиционные методы определения доступной поверхности металлического компонента  $A_{Me}$  нанесенных катализаторов основаны на избирательной хемосорбции [1—4] и ведут начало от публикации Эмметта и Брунауэра [5], которые использовали низкотемпературную (195 К) хемосорбцию СО для определения поверхности металла в железных катализаторах синтеза аммиака, работы Бурштейна с соавторами [6] по хемосорбции водорода на Pt/C-катализаторах при 373 К, остававшейся многие годы незамеченной, и более популярной публикации Борескова и Карнаухова [7] по исследованию системы Pt/SiO<sub>2</sub> по хемосорбции H<sub>2</sub>. В настоящее время наиболее отработаны методы измерения поверхности нанесенных металлов: Pt, Pd, Rh, Re, Fe, Ni и др., которые основаны на хемосорбции H<sub>2</sub>, СО, O<sub>2</sub>, реже NO<sub>x</sub> и др. на поверхности

металла при пренебрежимо малой адсорбции на поверхности носителя (как правило — оксида или углеродного материала).

Монослойное покрытие поверхности при хемосорбции обычно достигается при очень малых давлениях (часто  $<10^{-6}$  мм рт. ст.), а вслед за образованием монослоя и реконструкцией поверхности активной фазы катализатора возможно продолжение химической реакции в его объеме [3]. Кроме того, даже при монослойной хемосорбции редко выполняются условия строгой применимости уравнения Ленгмюра, требующие постоянства теплот сорбции на однородной поверхности. В большинстве реальных ситуаций теплоты хемосорбции с заполнением существенно снижаются: а) из-за неоднородности поверхности или б) отталкивающей составляющей взаимодействия адсорбированных молекул [3], причем ситуации типа а) часто описываются изотермой Фрейндлиха, а ситуации б) — Темкина. Но аналитические формы изотерм хемосорбции в измерениях поверхности обычно не используются, традиционно они базируются на методе монослоя или методе сопоставления со стандартом (ранняя разновидность сравнительного метода) [4].

Метод монослоя основан на измерении ИА и выделении емкости монослоя  $a_m$  (моль/г металла) по полной изотерме или измерениях одной точки изотермы в области предполагаемого монослойного покрытия. Расчет  $A_{Me}$  проводят по уравнению (5.1), которое записывают в форме

$$A_{Me} = a_m \omega_{xe} N_A \quad (6.1)$$

или

$$A_{Me} = a_m \omega_{Me} N_A (\alpha_{kd} / \Gamma_{max}), \quad (6.1.1)$$

где  $\omega_{xe}$  и  $\omega_{Me}$  — значения средней величины площадки, приходящейся на одну молекулу адсорбата или металла на поверхности соответственно,  $N_A$  — число Авогадро,  $\Gamma_{max}$  — стехиометрический коэффициент, равный предельному числу атомов газа, которые могут связываться с одним поверхностным атомом металла,  $\alpha_{kd}$  — коэффициент диссоциации адсорбата, равный числу атомов, на которые диссоциирует одна молекула адсорбата.

Величина  $\omega_{xe}$  рассчитывается по хемосорбции на стандартном образце с известной поверхностью при следующем допущении: этот образец обладает той же структурой поверхности и удельными хемосорбционными свойствами, что и исследуемый. В качестве стандартов обычно используют металлические черни, полученные восстановлением и спеканием высокодисперсных порошков той же фазы или образцы нанесенного катализатора с достаточно крупными частицами металла, поверхность которых надежно определяется, например, электронно-микроскопическими методами [1—4]. Значения  $\omega_{Me}$ , определяемые из кристаллографических данных, зависят от типа грани, например, для грани (111) платины  $\omega_{Pt} = 0,0665 \text{ нм}^2$ , а для граней (110) и (100) соответственно 0,1085 и 0,0768  $\text{нм}^2$  [4]. Обычно принимается удобное, но в общем случае сомнительное допущение о равновероятном выходе всех этих (и только этих) граней на поверхность частиц, что в случае платины дает сред-

нюю величину  $\omega_{Pt} = 0,0839 \text{ нм}^2$  [4]. Значения  $\alpha_{kd}$  и  $\Gamma_{\max}$  также определяются из измерений адсорбции на стандартах, причем экспериментальные величины  $\Gamma_{\max}$  часто имеют нецелочисленные значения (например, при адсорбции O на Pt при 25 °C  $\Gamma_{\max} \sim 0,5$ , на Ni  $\sim 1,7$  и на Fe  $\sim 3,6$  и т. д. [4]).

Наряду с величиной удельной поверхности активного компонента  $A_{Me}$  часто используется коэффициент дисперсности  $\psi = M_S/M$ , равный отношению числа поверхностных атомов металла  $M_S$  к общему числу атомов металла  $M$  в единице массы катализатора (см. раздел 1.1). Соотношения, связывающие  $A_{Me}$  и  $\psi$  при величине адсорбции  $a_m$ , соответствующей заполнению хемосорбционного монослоя, определяются из следующих соображений. Представим выражение  $M_S/M$  в виде

$$\psi = M_S/M = (n_S/M)/(n_S/M_S), \quad (6.2)$$

где  $n_S$  — число адсорбированных атомов газа в монослое. Отношение  $n_S/M_S = \Gamma_{\max}$ , а отношение  $n_S/M$  можно выразить через экспериментально измеряемую величину предельной удельной адсорбции  $a_m$  (с размерностью, например, моль/г металла) как

$$n_S/M = [a_m N_A \alpha_{kd}] [B_M/N_A] = a_m \alpha_{kd} B_M, \quad (6.3)$$

где  $B_M$  — атомный вес металла, остальные термины аналогичны использованным в уравнении (6.2). Подставляя полученные значения  $n/M$  и  $n/M_S$  в (6.2), получим

$$M_S/M = a_m (\alpha_{kd} B_M) / \Gamma_{\max} = \psi. \quad (6.4)$$

Подстановка уравнения (6.4) в (6.1.1) дает

$$A_{Me} = M_S/M [\omega_{Me} N_A / B_M]. \quad (6.5)$$

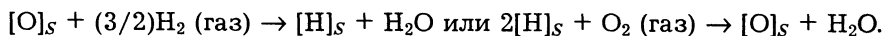
Величина поверхности принимает максимальное значение  $A_{\max}$  при  $(M_S/M) = 1$ , что позволяет переписать уравнение (6.5) в форме

$$A_{Me} = A_{\max} (M_S/M) = A_{\max} \psi, \quad (6.6)$$

где  $A_{\max} = (\omega_{Me} N_A / B_M)$ . Из уравнения (6.6) следует, что величина  $A_{Me}$  пропорциональна дисперсности  $\psi$ , а  $A_{\max}$  — средней площадке  $\omega_{Me}$ , приходящейся на один поверхностный атом, и обратно пропорциональна атомному весу металла  $B_M$ . Например, для платины при  $\omega_{Me} = 0,0839 \text{ нм}^2$  величина  $A_{\max} = 260 \text{ м}^2/\text{г}$  и имеет смысл некоторого формального предела, к которому стремится величина удельной поверхности  $A_{Me}$  с ростом дисперсности  $\psi$ . В реальных ситуациях переход к предельной дисперсности обычно сопровождается изменениями структуры граней и морфологии частиц [1—3], увеличением вклада особых мест в вершинах и на гранях кристаллов [1, 2], но в расчетах  $A_{Me}$  этот эффект, как правило, игнорируется. Обычно не учитываются и такие эффекты, как спилловер (диффузия активированных молекул или атомов с поверхности металла на носитель), реконструкция поверхности активной фазы катализатора в результате сильной хемосорбции, возможность продолжения

химической реакции в объеме частиц активной фазы (химическая абсорбция) и т. д.

Практические измерения  $A_{Me}$  часто проводят по упрощенным «одноточечным» адсорбционным методикам. Наиболее широкое распространение получили экспрессные «импульсные» методы, основанные на последовательном пропускании порций адсорбата в токе гелия через ампулу с образцом в «хроматографическом» режиме. Первые порции обычно полностью поглощаются катализатором, эксперимент проводят до получения за образцом пиков, полностью идентичных исходным. Далее суммированием площадей, соответствующих поглощению, определяют величину адсорбции в данных условиях. Другая методика основана на насыщении образца, например,  $H_2$  с последующим «титрованием» — измерением количества кислорода, необходимого для полного взаимодействия с предварительно хемосорбированным водородом. Возможна и обратная последовательность — сначала насыщение  $O_2$  с последующим «титрованием»  $H_2$ . Происходящие реакции с поверхностным кислородом  $[O]_S$  или водородом  $[H]_S$  могут быть записаны как



Однако все варианты метода монослоя имеют недостаток, обусловленный допущениями об образовании именно монослоя и недостаточно обоснованными значениями  $\omega_{хе}$ ,  $\omega_{Me}$  или  $\Gamma_{max}$ . Эти значения определяются на основе молчаливо постулируемого допущения об идентичности хемосорбционных свойств исследуемого образца и стандарта. Между тем, как следует из проведенного в разделе 3.4 анализа следствий уравнения ИА Гиббса, состав поверхности металлических частиц образца и стандарта может существенно различаться из-за разной адсорбции поверхностно-активных примесей из объема соответствующих частиц [3]. Часто различается и атомная структура выходящих на поверхность граней. Поэтому крайне желательно введение каких-либо критериев проверки идентичности хемосорбционных свойств образца и стандарта, которые в случае сильной хемосорбции ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $NO_x$  и др.) чрезмерно чувствительны к природе поверхности.

Метод сопоставления со стандартом в его наиболее распространенном «одноточечном» варианте не использует значения  $\omega_{хе}$ ,  $\omega_{Me}$  или  $\Gamma_{max}$ . В этом случае активная поверхность  $A_{Me}$  определяется из простого соотношения  $A_{Me} = a(P)/\alpha(P)$ , где  $a(P)$  и  $\alpha(P)$  — величины хемосорбции соответственно на исследуемом образце (моль/г металла) и стандарте (моль/м<sup>2</sup> металла), измеренные в идентичных условиях. Однако и здесь сохраняется проблема идентичности хемосорбционных свойств образца и стандарта. Например, в [8] использование трех разных Rh черной как стандартов для исследования дисперсности ряда нанесенных Rh катализаторов по хемосорбции кислорода привело к разным значениям  $\omega_{хе}$  и  $\Gamma_{max}$ , которые отличались почти в два раза.

Проблема выбора стандарта в [8] была решена только при анализе изотерм адсорбции многоточечным сравнительным методом, описанным в разделе 5.4. Применение такого варианта СМ показало, что использование одной из

черной в качестве стандарта дает графики типа I (см. рис. 5.5, а), а двух других черней — графики типа II и III с, соответственно, другими углами наклона и расчетными значениями поверхности. Та же ситуация обнаружена при использовании трех разных черней для исследования нанесенных Iг катализаторов [4]. В качестве стандарта сравнения в этих работах выбраны черни, сравнение с которыми дает сравнительные графики типа I. В [4] дано рентгеноструктурное обоснование такого выбора: только выбранные в качестве стандартов черни имели такую же высокоупорядоченную кристаллографическую структуру, как и частицы нанесенного металла, а остальные черни имели разупорядоченную структуру. Возможность различий поверхностного состава образца и стандарта, обусловленная адсорбцией из объема металла по Гиббсу, не рассматривалась. Таким образом, «одноточечные» методы определения активной поверхности катализаторов или парциальной поверхности композитов не надежны, их допустимо применять только для грубых оценок или как экспресс-индикаторы при заводском контроле для обнаружения существенных изменений дисперсности или состава анализируемого компонента. При проведении научных исследований более надежен многоточечный СМ, включающий контроль идентичности свойств стандарта и эталона по виду сравнительного графика.

## 6.2. УНИВЕРСАЛЬНЫЙ АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИТОВ И НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Адсорбаты типа  $H_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $NO_x$  и др., обычно используемые в традиционных измерениях активной удельной поверхности катализаторов, были выбраны в [5—7] из-за пренебрежимо малой их сорбции на поверхности носителя. Но сильная специфическая хемосорбция слишком чувствительна к малым изменениям химического состава поверхности, что осложняет подбор стандартов, интерпретацию адсорбции на поверхности сплавов металла и т. д. В работах [9—13] для таких измерений вместо сильной хемосорбции используется специфическая физадсорбция. Это существенно расширяет ассортимент адсорбатов и позволяет определять парциальные поверхности многокомпонентных фаз разного состава. При этом требование избирательной адсорбции исключительно на поверхности одного из компонентов заменяется требованием различий индивидуальных ИА на поверхности компонентов композита.

### 6.2.1. Двухфазные композиции

Рассмотрим простейший случай двухфазной композиции с величиной суммарной удельной поверхности  $A_{\Sigma}$  ( $m^2/g$  композита). Пусть экспериментально измеренная ИА выбранного адсорбата на этом композите в области до начала капиллярной конденсации (КК) описывается функцией  $a(P) = A_{\Sigma}\alpha_{\Sigma}(P)$ , где  $\alpha_{\Sigma}(P)$  — удельные величины адсорбции на единице суммарной поверхности при равновесном давлении  $P$  (экспериментальные значения  $a(P)$  могут



быть заданы в виде таблицы, графика или аналитической функции, то же относится и к расчетным значениям  $\alpha_{\Sigma}(P)$ ). Независимо измеренные в тех же условиях ИА на фазах 1 и 2 обозначим как  $a_1(P) = A_1\alpha_1(P)$  и  $a_2(P) = A_2\alpha_2(P)$ , где  $A_1$  и  $A_2$  — значения доступной поверхности фаз 1 и 2, отнесенные к массе композита,  $\alpha_1(P)$  и  $\alpha_2(P)$  — удельные величины сорбции того же сорбата, отнесенные к единице доступной поверхности фаз 1 и 2. Дополнительно можно ввести значения доступной удельной поверхности фаз  $A_1^0$  и  $A_2^0$ , отнесенные к массе этих фаз. При массовой доле  $X$  фазы 1 в композите массовая доля фазы 2 в такой двухфазной системе равна  $(1 - X)$ , следовательно,  $A_1^0 = A_1/X$  и  $A_2^0 = A_2/(1 - X)$ . Далее запишем балансовые соотношения для суммарной поверхности и суммарной величины адсорбции в виде

$$A_{\Sigma} = A_1 + A_2 = A_1^0 X + A_2^0 (1 - X), \quad (6.7)$$

$$a_{\Sigma}(P) = A_1\alpha_1(P) + A_2\alpha_2(P) = A_1\alpha_1(P) + (A_{\Sigma} - A_1)\alpha_2(P). \quad (6.8)$$

Из (6.8) следует, что при  $\alpha_1(P) > \alpha_2(P)$

$$A_1/A_{\Sigma} = [\alpha_{\Sigma}(P) - \alpha_2(P)]/[\alpha_1(P) - \alpha_2(P)], \quad (6.9)$$

или при  $\alpha_2(P) > \alpha_1(P)$ , соответственно,

$$A_1/A_{\Sigma} = [\alpha_2(P) - \alpha_{\Sigma}(P)]/[\alpha_2(P) - \alpha_1(P)]. \quad (6.9.1)$$

Величина  $A_2$  определяется как  $A_2 = A_{\Sigma} - A_1$  или по уравнениям типа (6.9). Требования к адсорбату для таких измерений сводятся лишь к наличию некоторой специфичности адсорбции, обеспечивающей различия численных значений функций  $\alpha_2(P)$  и  $\alpha_1(P)$ , что резко расширяет число подходящих адсорбатов. Например, в [9], где этот метод предложен впервые, он успешно апробирован на отдельных измерениях поверхности компонентов механических смесей сажи и силикагеля по адсорбции *n*-бутана при 120—200 °С, в [10] — на адсорбции парафинов  $C_4$ – $C_7$  на механических смесях  $SiO_2$  и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , а также ряда карбосилов, в [11] — при исследовании распределения кокса на силикагелях по адсорбции *p*-нитрофенола из водных растворов.

Для иллюстрации на рис. 6.1 показано применение этого метода для анализа распределения кокса в композитах  $C/MgO$  по адсорбции  $CO_2$  при 273 К. Композиты были получены коксованием наночастиц  $MgO$  пропиленом при 773 К [12, 13], продолжительность коксования (в часах) указана в индексе образца. На рис. 6.1, а представлены ИА  $CO_2$  на композитах — исходной  $MgO$  (с удельной поверхностью  $A_0 = 409 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и канальной саже ( $A_0 = 260 \text{ м}^2/\text{г}$ ), на рис. 6.1, б — построенные по этим ИА сравнительные графики в координатах зависимости  $[\alpha_{\Sigma}(P) - \alpha_2(P)]$  от  $[\alpha_1(P) - \alpha_2(P)]$ , соответствующей уравнению (6.9);  $\alpha_{\Sigma}(P)$  — величины адсорбции на композите,  $\alpha_2(P)$  и  $\alpha_1(P)$  — удельные величины адсорбции на единице поверхности сажи и исходной  $MgO$  соответственно, использованные в качестве стандартов. Обоснованность использования сажи в качестве стандарта обсуждается ниже.

Приведенные на рис. 6.1, б линейные графики экстраполируются в начало координат, а их наклон равен отношению  $A_1/A_{\Sigma}$ , где  $A_1$  и  $A_{\Sigma}$  — поверх-

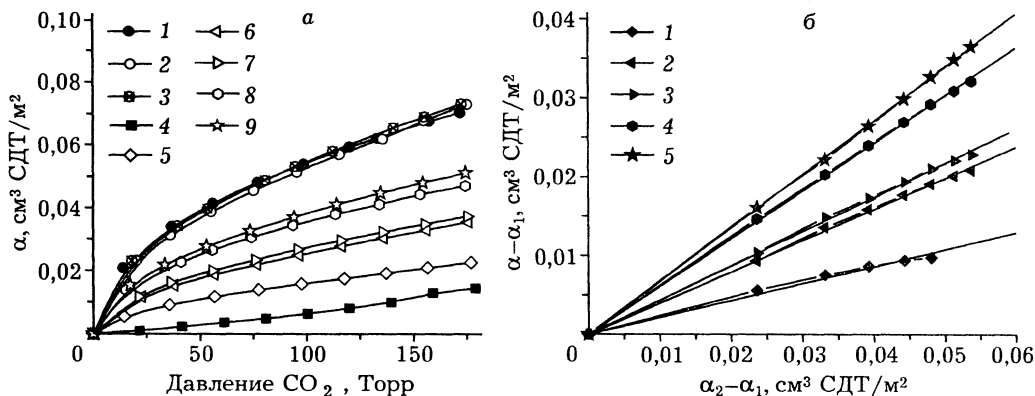


Рис. 6.1. Изотермы адсорбции  $\text{CO}_2$  при 273 К на саже, MgO и С/MgO-композитах (а) и те же изотермы на композитах в координатах уравнения (6.9) (б).

а: 1—3 — MgO, 4 — сажа, 5 — СМ = 24h, 6 — СМ = 16h, 7 — СМ = 12h, 8 — СМ = 8h, 9 — СМ = 4h; б: 1 — СМ = 24h, 2 — СМ = 16h, 3 — СМ = 12h, 4 — СМ = 8h, 5 — СМ = 4h.

ность кокса и суммарная поверхность композита соответственно. Надежность таких определений подтверждена исследованиями модельных механических смесей с заранее известными значениями парциальных поверхностей компонентов композиции [9, 10].

Кратко остановимся на обоснованности использования в рассмотренном примере сажи как стандарта сравнения при определении парциальной поверхности кокса. В общем случае молекулярная структура сажи и кокса в композитах различна. Но, из проведенного в разделе 5.4 анализа СМ, эти различия должны проявляться преимущественно в начальной области ИА, а в области после монослойного покрытия можно ожидать идентичность приращений величин адсорбции. Для подтверждения на рис. 6.2, а приведены изотермы  $\alpha_{\text{БЭТ}}(P) = a(P)/A_{\text{БЭТ}}$  удельных величин адсорбции  $\text{N}_2$  при 77 К на саже сферон 6 после термообработок при разных температурах, явно изменяющих молекулярную структуру поверхности за счет удаления поверхностных функциональных групп, но не приводящих к графитизации [14]. Значения удельной поверхности  $A_{\text{БЭТ}}$  во всех этих случаях рассчитаны методом БЭТ.

На рис. 6.2, б те же изотермы  $\alpha_{\text{БЭТ}}(P)$  представлены в координатах сравнительного метода, в качестве стандарта использована тщательно измеренная ИА  $\text{N}_2$  на термической саже с удельной поверхностью  $8,16 \text{ м}^2/\text{г}$ . В этом случае различия в адсорбции, обусловленные особенностями структуры поверхности сажи, проявляются лишь в области малых заполнений при  $P/P_0 < 0,2$ . В области  $P/P_0 > 0,2$  получен пучок прямых линий, наклон которых соответствует соотношению  $A_{\text{сравн}}/A_{\text{БЭТ}}$ , где  $A_{\text{сравн}}$  — удельная поверхность, рассчитанная по ИА на рис. 6.2, б при использовании вместо метода БЭТ сравнительного метода. Эти результаты, подтвержденные анализом многих ИА на непористых сажах и других материалах, еще раз показывают, что

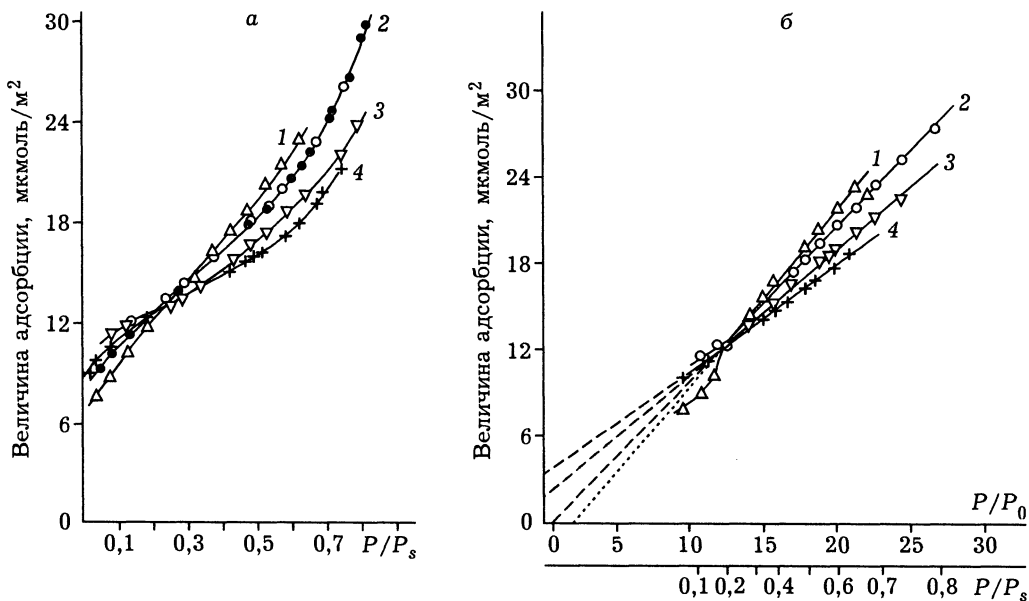


Рис. 6.2. Изотермы адсорбции азота при 77 К на саже сферон 6 после термообработки при 1273 К (1), 1173 К (2), 973 К (3) и 373 К (4) (а) и в сравнительных координатах (б), стандарт сравнения — термическая сажа, на оси ординат дана дополнительная шкала величин адсорбции на стандарте сравнения в мкмоль/м<sup>2</sup>.

детальная молекулярная структура поверхности проявляется лишь в области малых заполнений, в области средних заполнений приращения величин адсорбции мало зависят от детальной структуры поверхности (хотя в области капиллярной конденсации уже проявляется супрамолекулярная структура пористого тела). По этим причинам сравнительный метод определения удельной поверхности в вариантах, рассмотренных в главах 5 и 6, наиболее применим именно для такой средней области заполнений поверхности.

### 6.2.2. Многофазные композиции

Аддитивность величин адсорбции на поверхности фаз с разными удельными адсорбционными свойствами позволяет распространить сравнительный метод и на композиты, состоящие из произвольного числа фаз. В этом случае суммарная доступная поверхность такой многофазной системы может быть представлена как  $A_{\Sigma} = \Sigma A_i = \Sigma A_i^0 X_i$ , где  $A_i$  — поверхность фазы  $i$  в единице массы композита,  $A_i^0$  — удельная поверхность компонента  $i$ , отнесенная к массе этого компонента,  $X_i$  — массовая доля компонента  $i$  в массе композита. Аналогично, суммарная величина адсорбции на единице массы композита в области до начала капиллярной конденсации может быть представлена в виде

$$a(P) = A_{\Sigma}\alpha_{\Sigma}(P) = \sum_i A_i \alpha_i(P), \quad (6.10)$$

где  $\alpha_i(P)$  — удельные величины сорбции на единице поверхности фазы  $i$ . При известных значениях  $a(P)$  и  $\alpha_i(P)$  для ряда  $P$  уравнение (6.10) сводится к системе линейных уравнений с неизвестными значениями  $A_i$ . Такие системы решаются общими приемами теории линейных уравнений, например, методом исключения переменных Гаусса, через определители Крамера или современными численными методами.

### 6.3. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТА В НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

При синтезе и исследовании катализаторов ряд задач связан с анализом распределения компонентов, введенных в виде активной фазы (нанесенные катализаторы) или осажденных в виде кокса, серы и других компонентов в ходе эксплуатации катализатора. Назовем дополнительно вводимый компонент «гостем», исходный — «хозяином» (или носителем), а полученную композицию — композитом. Анализ возникающих ситуаций проведен в [16, 17].

Суммарная доступная удельная поверхность такого композита  $A_{\Sigma}$  определяется соотношением

$$A_{\Sigma} = A_0(1 - X)(1 - \theta) + A_g X, \quad (6.11)$$

где  $A_0$  — удельная поверхность «хозяина» ( $\text{м}^2/\text{г}$  «хозяина»),  $X$  — содержание «гостя» в единице массы композита,  $\theta$  — степень покрытия поверхности «хозяина» в композите,  $A_g$  — доступная удельная поверхность «гостя», отнесенная к массе «гостя». Из (6.11) следует

$$\theta = 1 - [A_{\Sigma} - A_g X] / (A_0(1 - X)) = 1 - \zeta A_{\Sigma} / (A_0(1 - X)), \quad (6.11.1)$$

где параметр  $\zeta = A_g X / A_{\Sigma}$  выражает отношение доступной поверхности «гостя» к общей доступной поверхности композита. Диапазон возможных изменений этого параметра, как и  $\theta$ , ограничен значениями  $\zeta = \theta = 0$  при  $X = 0$  и  $\zeta = \theta = 1$  при  $A_g X = A_{\Sigma}$ .

Параметр  $\Psi$  характеризует отношение доступной поверхности композита  $A_{\Sigma}$  к поверхности «хозяина»  $A_0(1 - X)$  в том же объеме в виде

$$\Psi = A_{\Sigma} / A_0(1 - X). \quad (6.12)$$

Этот параметр позволяет оценивать изменения геометрической поверхности единицы объема системы без искажающего влияния изменений массы, к которой обычно относят значения удельной поверхности. В [16] введен также параметр  $\lambda$ , который характеризует локализацию кластеров или частиц фазы «гостя» на поверхности или в пористом пространстве «хозяина». При отсутствии какой-либо блокировки незаполненных пор этот параметр равен отношению доступной поверхности частицы «гостя»  $A_{дi}$  к экранированной им поверхности «хозяина»  $A_{эi}$ , т. е.  $\lambda_i = A_{дi} / A_{эi}$ . Простейшие примеры локализации «гостя» и соответствующие им значения параметра  $\lambda_i$  показаны на рис. 6.3.

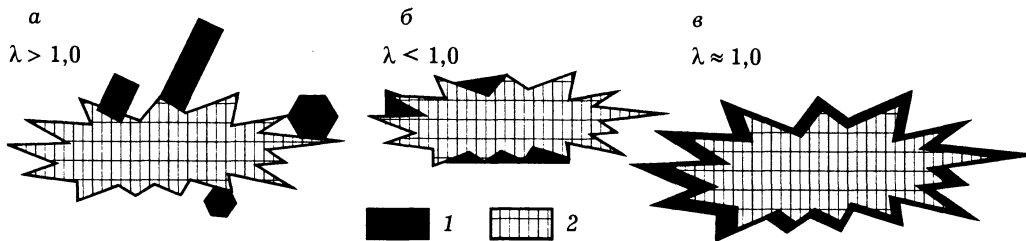


Рис. 6.3. Схема локализации «гостя» (1) на поверхности «хозяина» (2) и соответствующие значения параметра  $\lambda$ .

Из рисунка видно, что в ситуации *a* параметр  $\lambda > 1$ , так как величина доступной поверхности «гостя» больше экранированной им поверхности «хозяина», в ситуации *б* параметр  $\lambda < 1,0$ , и в ситуации *в*, где «гость» располагается в виде непрерывной пленки на поверхности «хозяина»,  $\lambda \approx 1,0$ . Можно показать, что параметр  $\lambda$  равен отношению всей новообразованной доступной поверхности «гостя» ко всей экранированной им поверхности «хозяина», а суммарная удельная поверхность «гостя»  $A_{g0}$ , равная сумме доступной и экранированной поверхностей, связана с доступной поверхностью  $A_g$  и параметром  $\lambda$  уравнением

$$A_g = A_{g0}[\lambda/(1 + \lambda)]. \quad (6.13)$$

В [16] получены также уравнения

$$\lambda = 1 + (\Psi - 1)/\theta, \quad (6.14)$$

$$\lambda = A_g X / [A_0(1 - X)\theta], \quad (6.15)$$

$$\lambda = [1 - (1 - \Psi)/\zeta] / (1 + (1 - \Psi)/\zeta). \quad (6.16)$$

Из уравнения (6.14) следует, что после полного покрытия поверхности «гостем» (т. е. при  $\theta = 1,0$ ) параметр  $\lambda = \Psi$  и легко рассчитывается из экспериментальных данных по уравнению (6.12).

В более общем случае значения  $\lambda$ ,  $\Psi$  и  $\theta$  зависят от содержания «гостя»  $X$ . В ряде приложений полезны также оценки среднестатистической толщины пленки «гостя»  $t$  на поверхности «хозяина», определяемой как отношение объема «гостя» ко всей экранированной им поверхности «хозяина» соотношением [17]

$$t = (X/\rho_g)/A_0(1 - X)\theta = \lambda/A_g\rho_g, \quad (6.17)$$

где  $\rho_g$  — плотность фазы гостя.

На рис. 6.4 приведен пример использования этих уравнения для анализа распределения кокса в  $C/Al_2O_3$ -композиции, полученной карбонизацией пропан-бутановой смеси при 873—923 К на бипористой  $\gamma-Al_2O_3$  с  $A_0 = 216 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним размером тонких пор 8—10 нм.

Экспериментальные результаты получены в кинетическом режиме коксования с равномерным распределением «гостя» по поверхности «хозяина»,

все расчеты основаны на измеренных значениях  $X$ ,  $A_0$ ,  $A_2$  и  $A_g X$  (поверхность кокса определялась по адсорбции йода из водного раствора). Из рис. 6.4 видно, что увеличение содержания кокса  $X$  приводит к росту степени заполнения поверхности  $\theta$  до 1,0 (на рисунке даны значения доли свободной поверхности  $f = 1 - \theta$ ). При этом значения параметра  $\lambda$  увеличиваются от  $\sim 0,4$  до  $\sim 1,0$  при  $X \approx 0,15 \div 0,20$  гС/г, а возрастающая в этой области средняя

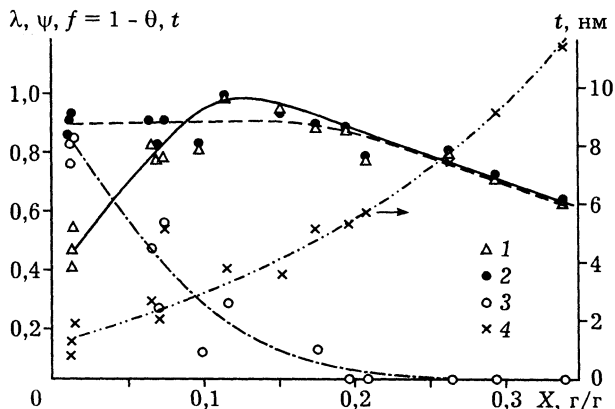


Рис. 6.4. Зависимость параметров  $\lambda$  (1),  $\psi$  (2),  $f = 1 - \theta$  (3) и  $t$  (4) от содержания кокса  $X$  в  $C/Al_2O_3$ -композитах (по данным [17]).

толщина слоя «гостя» на поверхности «хозяина»  $t$  достигает значения, близкого ван-дер-ваальсовскому размеру молекулы углерода ( $\sim 0,35$  нм). Такие значения  $t$  мало изменяют величину геометрической поверхности, поэтому в этой области  $\psi \approx \text{const} \sim 0,9$ , хотя значения  $\lambda < 1,0$  указывают на преимущественное осаждение «гостя» на вогнутых участках поверхности «хозяина» с постепенным их заполнением при  $\lambda \sim 1,0$ .

В области после полного покрытия поверхности при  $X > 0,2$  значения  $t$  продолжают расти, а величина  $\lambda = \psi$  и снижается, что соответствует преимущественному заполнению вогнутых пор (мест контактов между первичными частицами  $\gamma-Al_2O_3$  по [17]). В [17] также рассмотрены особенности размещения кокса, осаждаемого в диффузионном режиме при 923—973 К при равных прочих условиях. В этом случае «гость» осаждается преимущественно на внешней поверхности пористых агрегатов и примыкающих к ней порах в агрегатах.

Более детальный анализ распределения кокса в различных пористых системах на основе  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $MgO$  при использовании различных предшественников проведен в [10—13]. В [18] вариант СМ использован для выяснения причин аномального снижения удельной активности в модельной реакции гидрирования бензола на промышленных никель-хромовых катализаторах гидрирования. Такая аномалия наблюдалась после активации таких катализаторов при 773—873 К и объяснена фазовым превращением гидроксокомплексов хрома в микропористый оксид. В результате частицы никеля в объеме микропористых агрегатов оксида хрома доступны для кислорода, используемого для измерения их активной поверхности, но недоступны для молекул бензола, используемого для измерения их каталитической активности. Повышение температуры активации, приводящее к спеканию носителя с увеличением среднего размера его пор, эту аномалию почти полностью устраняет. Аналогичный эффект характерен для никель-циркониевых катализаторов.

Таким образом, применение сравнительного метода существенно повышает надежность раздельных измерений поверхности и расширяет возможности адсорбционного анализа композитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bond G. C. *Catalysis by Metals*. London: Acad. Press, 1962.
2. Anderson J. P. *Structure of Metallic Catalysts*. N. Y.: Acad. Press, 1975.
3. Somorjai G. A. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. N.Y.: John Wiley & Sons, 1994.
4. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1999.
5. Emmet P. H., Brunauer S.// *J. Amer. Chem. Soc.* 1937. V. 59. P. 310.
6. Бурштейн Р. Х., Левин П. И., Петров С. И.// *Журн. физ. химии.* 1934. Т. 5. С. 209.
7. Боресков Г. К., Карнаухов А. П.// Там же. 1952. Т. 26. С. 1814.
8. Карнаухов А. П., Буянова Н. Е., Королева Н. Г. и др.// *Кинетика и катализ.* 1975. Т. 16. С. 732.
9. Melgunov M. S., Fenelonov V. B.// *React. Kinet. Catal. Lett.* 1998. V. 64. P. 153.
10. Mel'gunov M. S., Fenelonov V. B., Leboda R., Charmas B.// *Colloids and Surf.* 2001. V. A, N 186. P. 203.
11. Melgunov M. S., Fenelonov V. B., Leboda R., Charmas B.// *Carbon.* 2001. V. 39. P. 357.
12. Melgunov M. S., Melgunova E. A., Zaikovskii V. I. et al.// *J. Phys. Chem.* 2002. (*In press.*)
13. Мельгунов М. С. Развитие и применение новых методов исследования текстуры двухкомпонентных пористых твердых тел: Автореф. дисс./ Ин-т катализа СО АН СССР. Новосибирск, 1987.
14. Фенелонов В. Б. Физико-химические основы формирования текстуры высокодисперсных катализаторов и носителей: Докт. дисс./ Ин-т катализа СО АН СССР. Новосибирск, 1987.
15. Карнаухов А. П., Киселев А. В.// *Журн. физ. химии.* 1960. Т. 34. С. 2146.
16. Fenelonov V. B.// *J. Porous Mater.* 1996. V. 2. P. 263.
17. Fenelonov V. B., Prokudina N. A., Okkel' L. G.// *Ibid.* V. 3. P. 23.
18. Борисова М. С., Фенелонов В. Б., Дзисько В. А., Симонова Л. Г.// *Кинетика и катализ.* 1976. Т. 17. С. 653.

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ АДсорбЦИИ

*Рассмотрены современное состояние теории адсорбции, основанной на статистической механике и численных методах, методология адсорбционного компьютерного эксперимента, новые результаты, подходы и тенденции*

## 7.1. ВВЕДЕНИЕ

Все рассмотренные в предыдущих главах модели ИА, разработанные в предкомпьютерную эпоху, базировались на простейших кинетических, термодинамических или феноменологических приближениях (однородная поверхность, усредненные характеристики межмолекулярного взаимодействия и т. д.). Это позволило получать простые аналитические выражения, содержащие, как правило, всего две, реже три, константы. На такой простейшей аналитике основаны уравнения Ленгмюра, БЭТ, ХдБ и другие, описывающие адсорбцию на *однородной* поверхности. Но появление ЭВМ, их распространение и доступность радикально изменили возможности как теории, так и практики адсорбции.

В главе 3 уже обсуждалась возможность моделирования изотерм адсорбции  $\theta(P)$  на неоднородной поверхности в виде суммы индивидуальных ИА  $\theta_i(P)$  для небольших внутренне гомогенных участков, каждый из которых обладает своим адсорбционным потенциалом. При непрерывном распределении таких участков сумма заменяется интегралом и суммарная ИА представляется в виде

$$\theta(P) = \int_{U_{\min}}^{U_{\max}} \theta(P, U) f(U) dU, \quad (7.1)$$

где  $\theta(P, U)$  — локальная ИА на участке с постоянным значением параметра  $U$ ,  $f(U)$  — плотность распределения участков поверхности и/или пор с разными значениями этого параметра. В качестве  $U$  выбирается потенциал взаимодействия с поверхностью, размер пор и т. д. Уравнение (7.1) — это классический интеграл Фредгольма первого рода, а такой модельный подход позволяет получать ИА разной формы при заданных выражениях для корневой функции  $\theta(P, U)$  и распределения  $f(U)$ .

Применение современной вычислительной техники и прецизионных экспериментальных методов измерения ИА позволяет не постулировать вид



функции  $f(U)$ , а вычислять ее из экспериментальных данных. Для этого составляется система уравнений, в которой индивидуальная изотерма  $\theta_i(P, U)$  для каждого локального участка типа  $i$  описывается, например, уравнением Ленгмюра, ХдБ или ТОЗМ со своим значением параметра  $U_i$ . Число участков, на которые разбивается объем микропор или поверхность пористого тела, равно числу экспериментальных точек на ИА, т. е. числу уравнений. Общая методология решения такой системы уравнений в вычислительной математике отработана и продолжает интенсивно развиваться — это типовая задача оптимизации функции большого числа переменных. Все определяется совершенством доступной ЭВМ и используемой программы. Результаты таких вычислений — искомая функция  $f(U)$  или интегральная функция распределения  $F(U)$  в виде

$$F(U) = f(U)dU, \quad (7.2)$$

выражающая распределение типов мест в рамках использованной модели адсорбции. Такой подход в несколько упрощенных формах широко использовался на раннем этапе компьютерного моделирования адсорбции, начиная, видимо, с цитированных в главе 3 работ Росса—Оливье и де Бура.

Но появление быстродействующих ЭВМ не только упростило чисто вычислительные операции, но и изменило фундаментальную базу адсорбционных исследований. Появилась возможность полностью отказаться от приближенных классических выражений для ИА. Вместо них проводится прямой расчет  $\theta(P, U)$  и всех других равновесных термодинамических характеристик системы адсорбент/адсорбат на базе молекулярных свойств этой системы. Основой такого подхода являются потенциалы, описывающие взаимодействие молекул адсорбата с адсорбентом и друг с другом, а также воздействие адсорбата на состояние адсорбента. Такие подходы базируются на фундаментальных приближениях современной статической термодинамики и механики и позволяют прямо связывать адсорбцию с микроскопическими свойствами системы — параметрами взаимодействия, геометрией порового пространства и температурой. В результате появилась принципиальная возможность наряду с обычным физико-химическим экспериментом (ФЭ) проводить достаточно надежный адсорбционный численный эксперимент на ЭВМ (АЧЭ), в том числе численный эксперимент динамического типа (ЧЭДТ), учитывающий движение молекул.

## 7.2. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЧИСЛЕННЫМ И ФИЗИЧЕСКИМ ЭКСПЕРИМЕНТАМИ

Адсорбционный численный эксперимент всегда является модельным экспериментом, так как проводится в рамках заданных геометрической модели пористого пространства, структуры адсорбента и адсорбата, межмолекулярных потенциалов и т. д. Но преимущество АЧЭ перед ФЭ — в своеобразной «стерильности», т. е. возможности получения точных решений, строго соответствующих заданным исходным условиям. На результаты ФЭ практически всегда влияют дополнительные неучтенные параметры, погрешности при-

боров, неоднородность используемых образцов и т. д. В АЧЭ эти факторы отсутствуют. Вместо них возникают чисто вычислительные проблемы сходимости, множественности решений, поиска глобального минимума многоэкстремальных функций и т. д., но все эти проблемы решаются методами вычислительной математики, которые быстро совершенствуются. Поэтому АЧЭ позволяет строго проверять различные теоретические модели, и особенно ценен при решении различных многопараметрических задач [1—3].

Результаты АЧЭ могут не совпадать с результатами ФЭ, и если это не связано с погрешностями измерений, то свидетельствуют о несовершенстве модели, величин использованных параметров и т. д. В этом случае необходимо вернуться к исходной модели и ввести необходимые коррективы. После согласования компьютерной модели (КМ) с ФЭ, ее разностороннего апробирования, КМ может быть использована для проведения дальнейших АЧЭ, которые по достоверности не только могут быть эквивалентны обычным ФЭ, но позволяют исследовать условия, мало доступные для ФЭ, например, из-за затрат времени, дорогостоящего оборудования или просто недоступности.

Современный компьютерный эксперимент зачастую обходится весьма дорого, поскольку требует высококачественных ЭВМ, значительных затрат времени как на составление программ, так и на сами вычисления. Для получения достаточно корректных результатов в современном АЧЭ обычно учитывают взаимодействие  $10^3$ — $10^4$  молекул, а время, необходимое для таких расчетов, обычно пропорционально квадрату числа учитываемых молекул. В результате даже при современном уровне быстрогодействия наиболее совершенных ЭВМ проведение АЧЭ такого рода требует значительных затрат дорогостоящего машинного времени, совершенных компьютеров и высокой квалификации специалистов. Но современный физический адсорбционный эксперимент тоже не дешев. Так, автоматизированная современная установка фирменного изготовления типа ASAP-2100 для прецизионного измерения ИА газов стоит около ста тысяч долларов, современный автоматизированный ртутный поромер — немногим дешевле. Адсорбционные установки, которые не производятся серийно, еще дороже.

### 7.3. МЕТОДОЛОГИЯ АДСОРБЦИОННОГО ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Перечислим возможные цели АЧЭ (по [1]):

1. Проверка и уточнение существующих теорий, развитие молекулярно-статистической теории с расчетом констант взаимодействия, уточнением молекулярных механизмов и термодинамических параметров.

2. Создание аппроксимационных теорий и моделей с более простой методологией расчетов и, соответственно, более доступных для повседневной практики, практические расчеты на основе таких упрощенных моделей.

3. Решение задач, где физический эксперимент или слишком дорог, или невозможен на имеющемся оборудовании либо при существующем уровне техники.

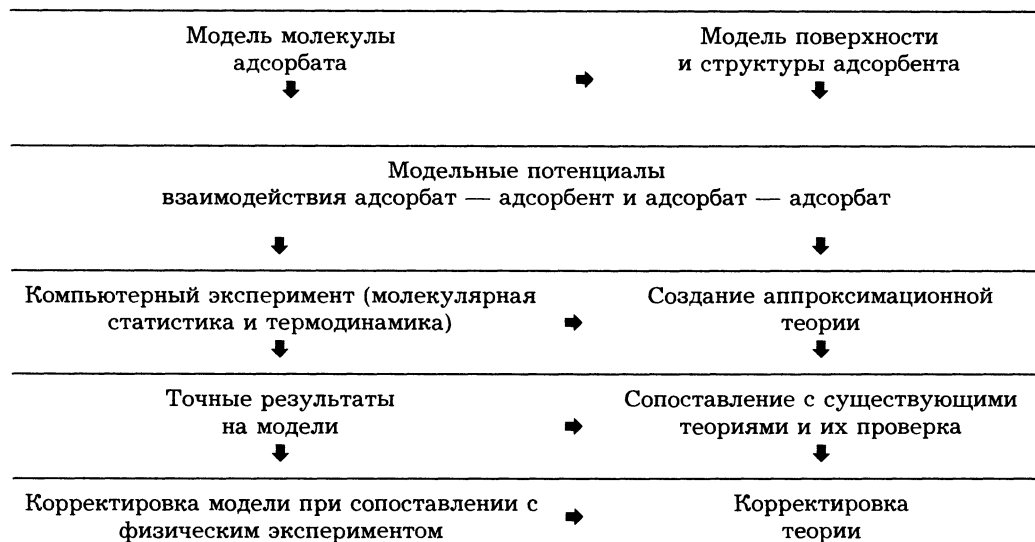
Очевидно, что по мере развития методологии численных экспериментов и самой компьютерной техники роль АЧЭ должна возрасти, и уже сегодня развитие теории и практики адсорбции без использования ЭВМ немислимо. Общая принципиальная схема разработки компьютерной модели и ее использования показана в табл. 7.1.

Разработка начинается с задания модели молекулы адсорбата, модели поверхности и структуры адсорбента, а далее — модельных потенциалов взаимодействия. На основе такой совокупной модели проводятся АЧЭ, базирующиеся, с одной стороны, на достижениях современных численных методов, включая ЭВМ, их возможностях, современной методологии или технологии расчетов и, одновременно, на достижениях статистической физики и термодинамики.

Полученные в рамках компьютерной модели точные результаты сопоставляются с результатами ФЭ для оценки адекватности модели реальной ситуации. На этом этапе модель, как правило, корректируется, при этом она может быть полностью отброшена или требует лишь уточнений отдельных параметров. В последнем случае корректность параметров проверяется на их соответствие физико-химической сущности, согласуется с результатами других физико-химических измерений. Далее следствия из модельных предсказаний проверяются на достаточно обширном массиве разносторонних экспериментальных данных. Модель, выдержавшая такие испытания, достаточно надежна и теперь может использоваться для получения новых данных, эквивалентных результатам ФЭ.

Таблица 7.1

Схема разработки компьютерной модели (по [1])



#### 7.4. МОДЕЛИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В СОВРЕМЕННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАХ

Современные ЭВМ не в состоянии обрабатывать реальные системы, состоящие, например, из  $N \sim 10^{23}$  молекул, ограничиваясь числом  $N \sim 10^2 + 10^4$  молекул. Поэтому в АЧЭ используется ряд модельных допущений, необходимых для упрощения расчетов.

Поверхность адсорбента обычно задается в виде решетки или ячеек. Простейшие решеточные модели представляют поверхность как совокупность адсорбционных центров, на каждом из которых может адсорбироваться одна молекула, в результате каждый центр может находиться в одном из двух состояний — «свободен» или «занят». Центры могут быть одинаковыми или разными, в первом случае это решеточная модель однородной поверхности, во втором — неоднородной.

Пример простейшей решеточной модели адсорбции на одинаковых центрах — модель Ленгмюра. Далее эта модель может быть модифицирована в разных направлениях: путем введения неравноценности центров по энергиям (переход к модели адсорбции на неоднородной поверхности), допущения полимолекулярной адсорбции или возможности фиксации одной молекулы сразу на нескольких центрах решетки, учета разной ориентации молекул при адсорбции, взаимодействия ближайших адсорбированных молекул, их подвижности и т. д. При анализе таких моделей обычно используются подходы статистической термодинамики с записью соответствующих сумм по состояниям.

Ячеечную модель можно рассматривать как обобщение простой решеточной модели, где вместо отдельных центров вводятся тождественные по устройству ячейки, которые содержат несколько одинаковых или разных центров. В таких ячейках вместо выделения отдельных центров часто вводится некоторое распределение адсорбционного потенциала внутри ячейки. Реальный наглядный пример такой модели — структура цеолитов, многие из которых имеют явно ячеистое строение.

В современных АЧЭ часто используется трехмерная ячеечная модель, например, в виде кубических ячеек, одна или более стенок которых соответствует поверхности адсорбента, а объем — пространству пор или объему газовой фазы (рис. 7.1). Каждая модельная ячейка содержит до  $10^3 + 10^4$  молекул, число молекул в ячейке ограничивается мощностью ЭВМ. Проблема малого для ряда ситуаций числа молекул в ячейке решается с помощью периодических граничных условий, согласно которым ячейка кубической формы с ребром  $L$  условно многократно повторяется в декартовых координатах. При этом если молекула покидает ячейку, проходя через грань куба, то считается, что она одновременно входит в ту же ячейку через противоположную грань куба. Такое условие накладывается на все стенки, кроме адсорбирующей поверхности. В результате модель ведет себя так, как если бы она была включена в бесконечно повторяющийся набор собственных копий. На межфазовой границе условие повторяющихся координат сохраняется в направлениях  $X$  и

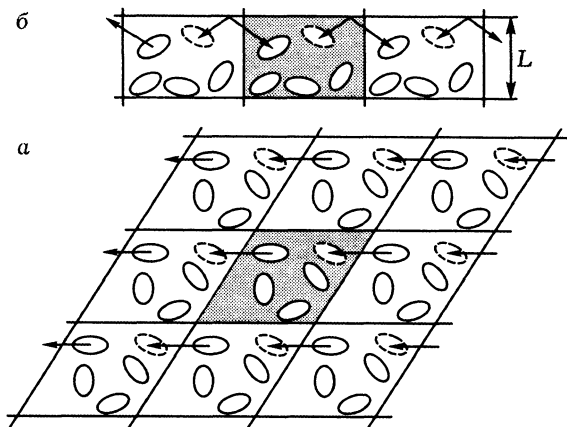


Рис. 7.1. Схема периодических граничных условий в трехмерной ячеистой модели адсорбции: а — вид сверху, б — вид сбоку; каждая молекула, покидающая произвольно выбранную ячейку, заменяется молекулой, входящей в ту же ячейку через противоположную грань.

молекулой  $j$ , или с одним из ее образов, который расположен ближе других.

На рис. 7.2 иллюстрируется схема расчета взаимодействия молекулы азота с поверхностью графита. По этой схеме рассчитывается взаимодействие каждого атома молекулы азота с каждым атомом углерода на поверхности графита и каждым атомом соседних молекул азота. Но на практике для упрощения расчетов двухцентровая молекула азота обычно заменяется жесткой одноцентральной сферой с некоторыми эффективными параметрами взаимодействия, которые обеспечивают удовлетворительное описание плотности и давления жидкого азота при его нормальной температуре кипения.

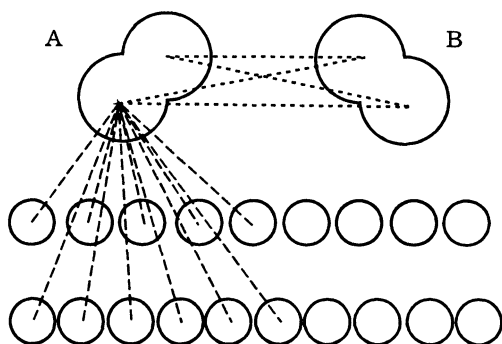


Рис. 7.2. Схема расчета взаимодействия молекулы азота А с атомами углерода на поверхности графита (показаны внизу) и другой молекулой азота В.

$Y$ , но в направлении  $Z$ , перпендикулярном поверхности адсорбента, ячейка ограничена фрагментом поверхности с введением соответствующего поля взаимодействия адсорбат—адсорбент. Потенциальная энергия рассчитывается в предположении, что каждая молекула взаимодействует с молекулами собственной ячейки и с их образами в соседних ячейках, а также находится в силовом поле поверхности адсорбента. Для исключения ложных корреляций это взаимодействие подчинено условию минимума образов, согласно которому молекула  $i$  взаимодействует или с

одноцентральной модель позволяет рассчитывать межмолекулярное взаимодействие с помощью простых сферически симметричных потенциалов взаимодействия типа потенциала парного взаимодействия Леннард-Джонса (сокращенно ЛД или потенциал 12-6) в форме (см. уравнение 1.8)

$$\varphi(r_{ij}) = 4\epsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6], \quad (7.3)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между центрами взаимодействующих молекул  $i$  и  $j$ ,  $\sigma$  — расстояние, при котором энергия взаимо-

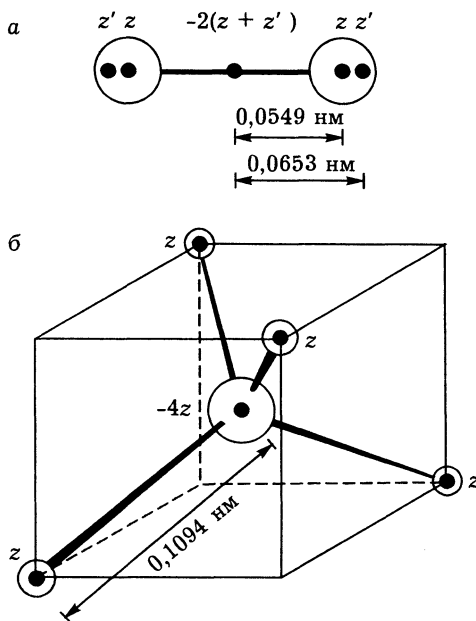
действия  $\varphi(r_{ij}) = 0$  (равно сумме леннард-джонсовских радиусов взаимодействующих молекул),  $\epsilon$  — потенциал взаимодействия при  $r_{ij} = \sigma^{1/6}$  (когда расстояние между молекулами соответствует их ван-дер-ваальсовским размерам). В этом случае суммарный потенциал взаимодействия  $N$  молекул рассчитывается как

$$\Phi(r^N) = \sum_i \sum_j \varphi(r_{ij}), \quad (7.4)$$

т. е. путем суммирования всех парных потенциалов взаимодействия. Но уравнение (7.3) обычно используется только для расчета взаимодействия адсорбат—адсорбат. Потенциал парного взаимодействия адсорбат—адсорбент обычно задается более сложными выражениями, которые состоят из трех или более членов (например, в системе азот—графит используется потенциал 10-4-3 Стилла и т. д.) с подгоночными параметрами, обеспечивающими стыковку расчетных изотерм с экспериментальными.

Более строгая модель электростатической структуры молекулы азота, включающая пять парциальных зарядов, показана на рис. 7.3, а [1]. В этой модели один центр зарядов находится между атомами, два — в центрах атомных ядер (заряды  $z$ ), и еще два — в центрах взаимоотталкивающихся электронных оболочек (заряды  $z'$ ).

Такое расположение зарядов объясняет наличие квадрупольного момента молекулы азота. Дополнительно на рис. 7.3, б показана модель молекулы метана. В центре этой молекулы находится атом углерода в  $sp^3$ -гибридизованной форме, валентные углы HCH близки к идеальному тетраэдрическому. Такой угол является следствием плотной упаковки четырех электронных пар вокруг небольшого атома углерода, при которой любое отклонение от тетраэдрического размещения вызывает сильное взаимное отталкивание этих электронных пар. Электроотрицательность углерода больше, чем водорода, потому эти пары смещены к углероду. В результате в молекуле  $CH_4$  можно выделить пять парциальных зарядов, один из которых связан с отрицательно заряженным атомом углерода, а четыре других — с положительными зарядами на ядрах водорода. Центры атомов водорода нахо-



Поясн. см. в тексте.

дятся на поверхности сферы с радиусом, равным длине связи С—Н. Из-за такой почти шаровой симметрии в изолированной молекуле квадрупольные моменты не проявляются, но могут вносить некоторый вклад при парном взаимодействии с молекулами поверхности, что также желательно учитывать при строгих расчетах.

Но в большинстве современных компьютерных экспериментов для сокращения затрат машинного времени обычно используются упрощенные одноцентровые молекулярные модели как для двухатомных, так и для более сложных молекул типа  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ . По тем же причинам вводятся и другие упрощения. Так как в вычислениях используется атомная структура адсорбента, то подавляющее большинство работ этого направления пока ограничено системами, содержащими кристаллические адсорбенты (графитизированная сажа, графит, цеолиты, кристаллические соли и т. д.), где координаты атомов, составляющих адсорбирующую поверхность, достаточно определены. Именно по этой причине наибольшее число расчетов выполнено для базисной грани графита или плоских пор между такими гранями. В расчетах для аморфных систем используются модели пор и поверхностей простейшей формы с бесструктурными стенками [2].

#### 7.5. МЕТОДЫ И НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ СОВРЕМЕННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Современное состояние вычислительной техники позволяет моделировать моно- и полимолекулярную адсорбцию, заполнение микропор, капиллярную конденсацию и десорбцию. В настоящее время применяются методы расчета, основанные на вариантах теории функционала плотности (DFT — от density functional theory) и двух методах численного компьютерного моделирования: Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД). Все эти методы основаны на статистической механике, состояние системы задается статистическими ансамблями при заданных модельных потенциалах взаимодействия адсорбат—адсорбент и адсорбат—адсорбат. Равновесные условия определяются минимизацией энергии ансамбля. Корректность расчетов проверяется по согласию с экспериментальными ИА на модельных системах, по значениям плотности и равновесного давления чистой фазы адсорбтива, энтальпий адсорбции (но на основе этих же результатов обычно подбираются и уточняются значения параметров взаимодействия).

Эти методы различаются как процедурой вычислений, так и затратами машинного времени. Остановимся очень кратко на важнейших особенностях этих методов, которые описаны более детально, например, в [1—12].

*Метод молекулярной динамики* рассматривает эволюцию совокупности  $N$  молекул путем численного решения уравнений движения Ньютона при фиксированных значениях числа молекул  $N$ , объема системы  $V$  и полной энергии  $U$ , т. е. моделируется микроканонический ансамбль. Пионерной здесь была опубликованная в 1957 г. работа Олдера и Вайнрайта, которые предло-

жили метод вычисления на ЭВМ фазовых траекторий систем многих взаимодействующих частиц (твердых шаров) [7]. В России этот метод стал разрабатываться и использоваться на десять лет позже, первым был, по-видимому, А. Г. Гривцов [2]. Идея и суть метода — в получении искомых сведений о системе при обработке ее фазовых траекторий, полученных путем прямого численного интегрирования уравнений движения каждой частицы. Расчет включает начальную установочную процедуру, на которой всем частицам в модельной ячейке задаются координаты и моменты движения, выбираемые в соответствии с температурой. Далее прослеживается эволюция системы во времени до перехода к наиболее вероятному профилю плотности адсорбтива, который соответствует термодинамическому равновесию.

Уравнения движения классической механики для системы из  $N$  взаимодействующих частиц задаются в виде  $3N$  дифференциальных уравнений второго порядка:

$$\frac{d^2}{dt^2}x_i^{(\alpha)} = -\frac{\partial}{\partial x_i^{(\alpha)}} U(x_1^{(1)}, \dots, x_N^{(3)}), \quad (7.5)$$

где  $\alpha = 1, 2, 3$  — направления в декартовых координатах;  $i = 1, 2, \dots, N$  — индекс частицы из системы  $N$  частиц;  $x_i^{(\alpha)}$  —  $\alpha$ -компонента вектора  $x_i$ ;  $U(x_1^{(1)}, \dots, x_N^{(3)})$  — потенциальная энергия системы;  $t$  — время. Часть потенциальной энергии, связанная с межмолекулярным взаимодействием, представляется в виде зависимости от расстояния между парами взаимодействующих молекул в виде

$$U(x_1^{(1)}, \dots, x_N^{(3)}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(\langle x_i - x_j \rangle) + \sum \Phi(x_i), \quad (7.6)$$

где  $U(\langle x_i - x_j \rangle)$  — потенциал парного взаимодействия частиц  $i$  и  $j$ ;  $\Phi(x_i)$  — потенциал внешнего поля или сил адсорбции, действующих на  $i$ -ю частицу. Дифференциальные уравнения движения (7.5) обычно записываются в виде системы  $6N$  дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\frac{d}{dt}x_i^\alpha = v_i^\alpha, \quad \frac{d}{dt}v_i^\alpha \equiv F_i^\alpha = \sum \varphi_{ij}^\alpha + \Phi_i^\alpha. \quad (7.7)$$

Запись (7.7) полностью эквивалентна (7.5), но удобнее, так как учитывает скорости движения частиц  $v_i$  в явном виде, здесь  $v_i^\alpha$  —  $\alpha$ -компонента скорости частицы  $i$  в текущий момент времени. Далее система уравнений (7.7) представляется в виде разностных схем для разных моментов времени и решается с помощью итерационной процедуры.

Метод молекулярной динамики наиболее мощный из современных компьютерных методов исследования дальнедействующих межмолекулярных сил, позволяющий дополнительно получать информацию о динамике движения молекул (т. е. диффузии) в режиме реального времени, которое при мощности современных ЭВМ достигает 100 пс. Но этот метод требует наибольшего компьютерного времени, например, расчеты поведения системы из  $10^3$  частиц за 50 пс на мощных современных суперкомпьютерах занимают несколько часов.



Название метода Монте-Карло связано с важной для него ролью случайных чисел, а основанием является работа Метрополиса с соавторами [8], которые в 1953 г. предложили эффективный вариант метода статистических испытаний. Расчеты проводятся с использованием одного из статистических ансамблей ( $N, V, T$ ;  $N, P, T$  или  $\mu, V, T$ ), наиболее удобен большой канонический ансамбль (БКА, фиксированы  $\mu, V, T$ ), где  $\mu$  — химический потенциал. Динамика перемещений молекул в этом методе не учитывается, вместо этого задается определенная процедура генерирования случайной последовательности конфигураций ансамблей путем смещения положения частиц на каждом шаге. Для этого используются специальные алгоритмы (алгоритм Метрополиса), ускоряющие нахождение равновесного распределения. Расчет сводится к численному решению интегральных уравнений, описывающих «мгновенные» термодинамически осредненные характеристики системы, результатом также являются профиль плотности адсорбата и равновесные термодинамические характеристики системы.

Метод DFT в наибольшей степени связан с молекулярными теориями конденсированного и разреженного состояния, изложенными на языке статистической механики. Теория метода применительно к задачам адсорбции описана в работах Эванса, Тарасоне, Ситона, Габбинса и др. [4, 5, 9—12]. Эта теория рассматривает поведение молекул флюида («гостя») у жесткой стенки с плоским или другим профилем, который соответствует поверхности или «поре» адсорбента («хозяина»). Вдали от стенки «гость» обладает свойствами гомогенной системы с постоянной плотностью, его химический потенциал  $\mu$  определяется температурой и давлением. Но у стенки из-за взаимодействия плотность «гостя» повышена и зависит от расстояния от стенки. Химический потенциал «гостя»  $\mu$  у стенки включает некоторую составляющую, зависящую от его плотности, хотя суммарная величина  $\mu$  в условиях равновесия одинакова во всех точках системы и равна потенциалу  $\mu$  вдали от стенки.

В условиях равновесия система имеет минимум свободной (гельмгольцовской) энергии, которая может быть выражена в виде функционала с заданным значением химического потенциала  $\mu$ :

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int dr \rho(r)(V(r) - \mu), \quad (7.8)$$

где  $\rho(r)$  — локальная равновесная плотность «гостя» в позиции с координатой  $r$ ;  $F$  — гельмгольцовская свободная энергия, выраженная как функционал  $F[\rho(r)]$ ;  $V(r)$  — потенциал внешних сил, действующих на молекулу «гостя» в позиции  $r$ . Первый член в правой части этого уравнения выражает «внутреннюю» свободную энергию «гостя», включая взаимодействие  $\Gamma/\Gamma$ , а второй — вклад взаимодействия  $\Gamma/X$ . Далее проводится расчет всех парных взаимодействий и определяется профиль плотности «гостя», соответствующий минимуму полной свободной энергии.

Существует упрощенная локальная версия (LDFT) и более сложная нелокальная (NLDFТ) этого метода. В первой (приближение среднего поля) для упрощения принимается, что локальные участки неомогенной системы име-

ют ту же плотность свободной энергии, что и гомогенные участки с той же молекулярной плотностью. Это существенно облегчает расчеты вклада близкодействующих сил отталкивания и допустимо, например, для моделирования адсорбции и капиллярной конденсации в крупных порах [4]. Нелокальную версию (приближение неоднородного или эффективного поля) предложил в 1985 г. Тарасона [9], введя «сглаживающие» (или «весовые») плотности энергии «гостя», учитывающие изменения конфигурационной части свободной энергии его молекул. Это усложнило расчеты, но повысило точность и расширило возможности использования метода. Именно эта версия DFT стала широко использоваться для расчетов межфазных и адсорбционных равновесий, фазовых переходов, моделирования сложных жидкостей и т. д. Результаты расчетов этим методом для контроля часто проверяются более громоздкими, но и более точными методами МК или МД.

В настоящее время все три метода интенсивно развиваются. В практических адсорбционных исследованиях чаще используются варианты относительно более простых методов NLDFТ и МК. Рассмотрим некоторые результаты, полученные в АЧЭ.

Обзор результатов расчетов методом МД, проведенных в 1970—1980 гг., приведен в [1, 2]. В этих работах исследованы адсорбция и диффузия азота, аргона, метана, водорода и т. д. на поверхности базисной грани графита, в моделях щелеобразных или цилиндрических пор углеродных адсорбентов со структурированной или бесструктурной поверхностью, в структурированных каналах и полостях цеолитов, диффузия газов и ионов через мембраны, поведение воды в липидных мембранах и т. д. В качестве примера на рис. 7.4 показаны результаты моделирования монослойной адсорбции азота на графите этим методом (данные Талбота, Стилла и др., цитируются по [1]). Рисунок показывает мгновенное распределение, так как в данных условиях адсорбированные молекулы непрерывно мигрируют по поверхности. В среднем одна молекула занимает  $\sim 5,45 \text{ нм}^{-2}$  поверхности, что соответствует степени заполнения  $\theta \sim 0,85$ . Поведение азота в таком монослое соответствует двумерной жидкости, где большинство молекул ориентировано осями параллельно поверхности.

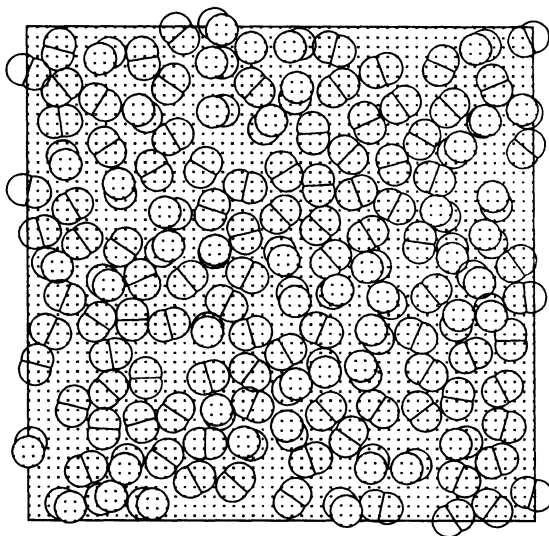


Рис. 7.4. Результаты моделирования методом МД адсорбции азота на графите при 80 К, показаны проекции молекул на поверхность при степени заполнения  $\theta \sim 0,85$  (по [1]).

Согласно расчетам, повышение степени покрытия поверхности увеличивает относительную долю молекул, ориентированных перпендикулярно поверхности. Далее остановимся на наиболее интересных результатах, полученных всеми тремя методами.

На рис. 7.5 приведены рассчитанные методом DFT значения плотности  $\rho(r)$  аргона, адсорбированного при 87 К и разных давлениях  $P$  в плоской щели шириной 4 нм с графитоподобными стенками. Плотность  $\rho(r)$  выражена как функция расстояния от центра адсорбированной молекулы (которые моделировались как жесткие ЛД-сферы) до адсорбирующей плоскости, проведенной через центры атомов углерода в верхнем слое базальной грани графита. Расстояние выражено через молекулярные диаметры аргона.

Минимальное расстояние  $r$ , на которое жесткая молекула адсорбата может приблизиться к поверхности, равно сумме ЛД-радиусов углерода и молекулы адсорбата, которую можно обозначить как  $\sigma_s$ . Поэтому первый максимум плотности адсорбата находится на расстоянии  $\sigma_s$  от адсорбирующей плоскости (рис. 7.5, А) и соответствует монослою. В точке В монослой практически насыщен и начинается образование второго слоя. Минимальное расстояние между центрами жестких ЛД-сфер — молекул аргона равно ЛД диаметру молекул аргона  $\sigma_N$  в такой модели. Поэтому второй и последующие адсорбированные слои также имеют максимумы плотности, разделенные расстоянием  $\sim \sigma_N$  (см. рис. 7.5, В—D). Положение С соответствует критическому давлению для пор данного размера, начинается конденсация, приводящая к заполнению пор в положении D. При переходе от позиции А к позиции D высота максимумов плотности убывает, а суммарная плотность в положении D соответствует плотности жидкого аргона, что свидетельствует о заполнении пор жидкой фазой.

Структура адсорбированных слоев более наглядно видна на рис. 7.5, Е, где показаны центры адсорбированных молекул азота и их размещение относительно адсорбирующей графитовой поверхности. Такая же картина получена и для адсорбции аргона при 87 К при  $P/P_0 = 0,5$ , распределение молекул близко показанному на рис. 7.5, С, хотя расчеты проведены методом МК.

Структура базальной плоскости графита в таких расчетах обычно представляется в виде плотнейшей упаковки атомов углерода, образующих гексагоны  $C_6$  из сопряженных ароматических колец, типа показанной на рис. 7.6. На этом рисунке отмечены и наиболее характерные центры размещения адсорбированных молекул азота в такой модели: положение S в центре гексагона (адсорбированная молекула контактирует с шестью атомами углерода), положения II и III с размещением в середине ребра и в вершине гексагона (контакт с двумя и только с одним атомом углерода соответственно).

На рис. 7.7 приведены результаты Флесса и Ван Лишаута [13], которые рассчитывали методом DFT особенности адсорбции Ag в плоскощелевидных микропорах с графитоподобными стенками. Ширина щелевидных пор  $H$  здесь и далее определена как расстояние между плоскостями, проведенными через центры атомов углерода базальных граней графита на противоположных

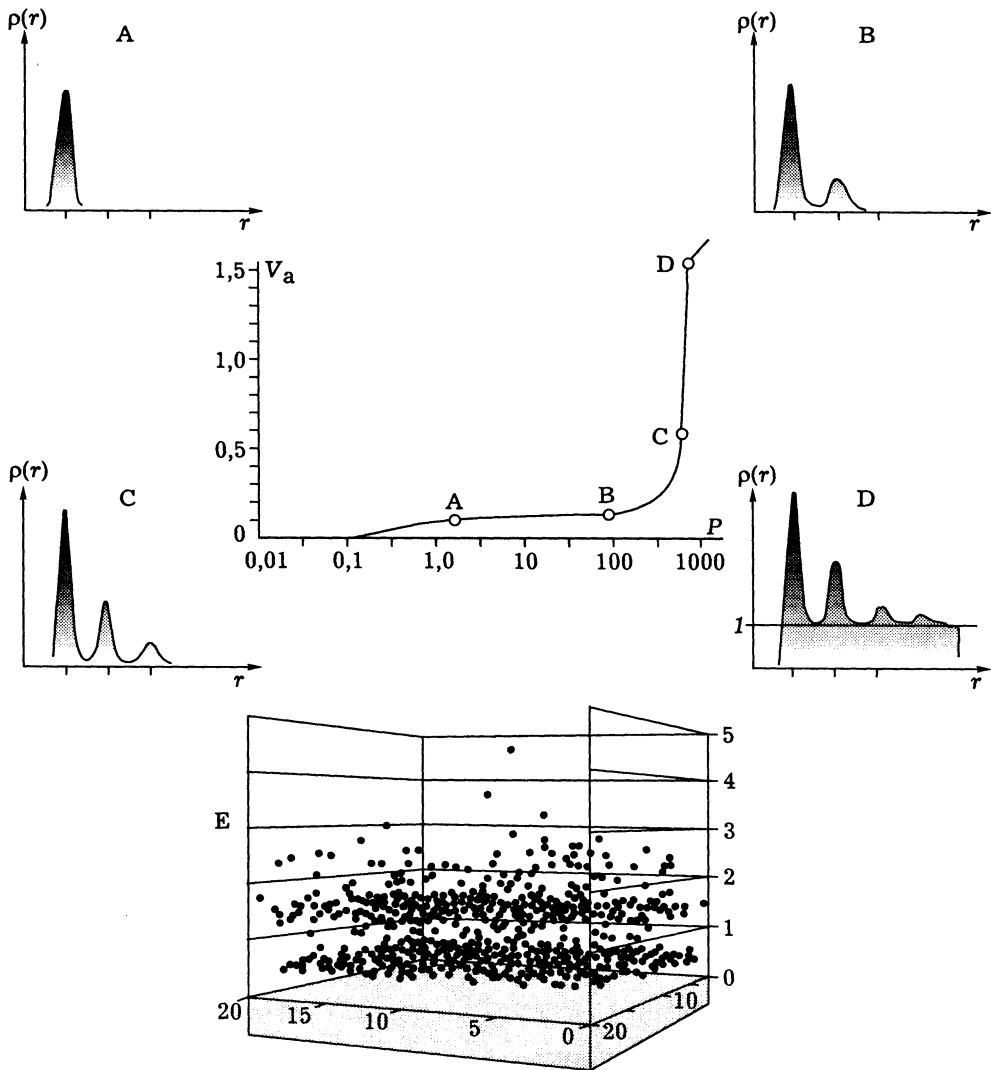
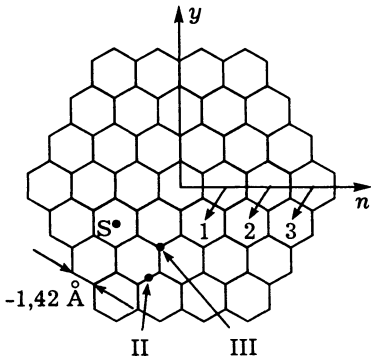


Рис. 7.5. Модельная ИА аргона при 87 К в щелеобразных порах с графитоподобными стенками, рассчитанная DFT-методом.

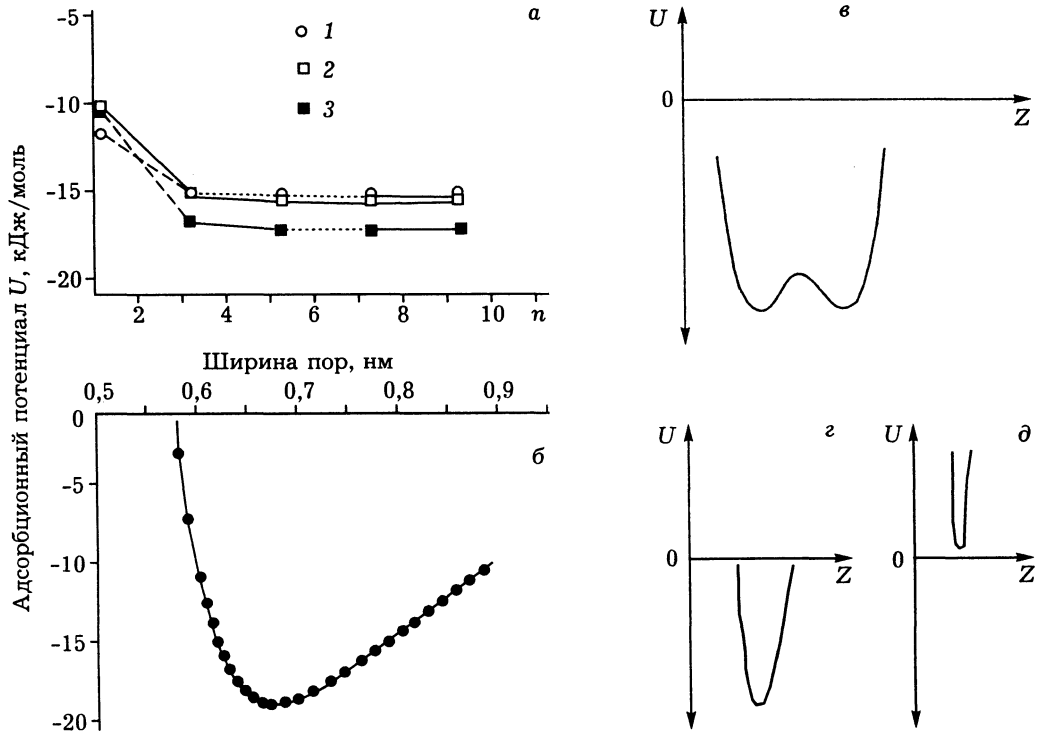
Фрагменты А, В, С, D и соответствующие точки на ИА показывают плотность адсорбированной фазы  $\rho(r)$  при разных значениях давления  $P$ ; 1 на фрагменте D —  $\rho^*$  — плотность нормальной жидкой фазы, фрагмент E — распределение центров молекул аргона в единичной расчетной ячейке при  $P/P_0 = 0,5$  (близком положению С на изотерме), расчет методом МК (из [6]).

стенках щели. При величине межплоскостного расстояния в графите  $\approx 0,345$  нм геометрически доступная ширина щели  $\omega$  может быть определена как  $\omega \approx H - 0,345$  нм.



**Рис. 7.6.** Структура базальной грани графита, представленная в виде плотнейшей гексагональной решетки, где атомы углерода занимают вершины гексагонов.

Цифры 1, 2, 3 обозначают число гексагонов от центра до края графитового фрагмента, индексами S, II и III отмечены характерные положения адсорбируемых молекул.



**Рис. 7.7.** Зависимость адсорбционного потенциала:

а — от «глубины» микропор (выраженной через число гексагонов углерода  $n$  для разных позиций адсорбата (1 — в вершине, 2 — на ребре и 3 — в центре гексагона, см. рис. 7.6); б — от ширины микропор  $H$ ; в—д — схема изменения адсорбционного потенциала в порах разной ширины (поясн. см. в тексте).

Из приведенных расчетов видно, что потенциал взаимодействия наиболее велик для мест типа S, а для мест типа I и II отличается незначительно. Наиболее интересна зависимость потенциала взаимодействия от расстояния от края базисной плоскости графита, т. е. от «глубины» микропор, выраженной через число гексагонов углерода. Адсорбционный потенциал зависит от «глубины» микропор сильнее, чем от типа поверхностных центров (см. рис. 7.7, а). Это обусловлено дальнедействием дисперсионных сил, в котором участвуют не только ближайшие, но и достаточно далекие атомы углерода. В результате число участников взаимодействия аргон/углерод в трех рассмотренных позициях при достаточном удалении от края плоскости различается мало, гораздо меньше, чем при уменьшении размера фрагмента.

Из этих расчетов следует, что для фрагментов малого размера характерно значительное снижение удельных величин адсорбции, т. е. получен качественно новый результат, который весьма важен для технологии приготовления и использования пористых углеродных материалов. Из малой разницы потенциалов для разных позиций на поверхности адсорбента следует также вывод о практически «безактивационной» миграции аргона по поверхности такой грани графита, а зависимость потенциала от размера фрагмента указывает на высокую вероятность самопроизвольной миграции «от периферии к центру» фрагментов малого размера. Подобные расчеты адсорбции простейших двухатомных молекул типа  $N_2$  и  $O_2$  на крупных фрагментах базисной грани графита показывают более существенную разницу адсорбционных потенциалов для разных типов центров адсорбции, что может влиять на траектории их предпочтительной поверхностной диффузии [18].

В [14] также показана слабая зависимость потенциала взаимодействия аргона от числа параллельно упакованных плоскостей графита: переход от одного к двум слоям увеличивает потенциал на  $\sim 10\%$ , а введение третьего слоя — еще всего на  $3\%$ . Достоверность таких расчетов подтверждается согласованностью экспериментальных и расчетных изотерм и дифференциальных теплот адсорбции. Многие обнаруженные особенности адсорбции на однородной поверхности согласуются с результатами анализа ИА традиционными методами. Но влияние расстояния от края базисной плоскости или числа углеродных слоев установлено только в численном компьютерном эксперименте.

На рис. 7.7, б приведена расчетная зависимость потенциала адсорбции аргона в центре микропор от ширины  $H$  модельных плоских графитовых щелеобразных пор [13]. Видно, что потенциал максимален при  $H = H^* = 0,68$  нм, а увеличение или уменьшение  $H$  его снижает. Уменьшение потенциала при  $H > H^*$  естественно объясняется ослабляющим влиянием противоположных стенок, а снижение потенциала при  $H < H^*$  обусловлено тем, что дальнейшее сближение стенок усиливает вклад отталкивающей составляющей межмолекулярного взаимодействия (см. уравнение (7.3) и интерпретацию уравнения (1.8)).

Расчеты адсорбционного потенциала в характерных для активированных углей плоскощелевидных микро- и мезопорах проводились многократно, рассмотрим новые результаты, полученные Габбинсом с сотрудниками [5]. На

рис. 7.7, в—д результаты моделирования адсорбции  $N_2$  при 77 К показаны в виде характерных профилей изменения адсорбционного потенциала  $U(Z)$  (где  $Z$  — координата расположения молекулы адсорбата) в плоскощелевидных порах разной ширины  $H^*$ . На основе проведенного моделирования адсорбции азота выделено пять групп пор [5]:

1. Мезопоры шириной  $H > 1,36$  нм, где потенциал  $U(Z)$  имеет два минимума у стенок (рис. 7.7, в). Такие поры после образования полимолекулярной пленки на поверхности заполняются по механизму капиллярной конденсации (см. главу 9) за счет взаимодействия адсорбат—адсорбат.

2. Супермикропоры типа А с размерами в диапазоне  $1,28 < H < 1,36$  нм, где потенциал  $U(Z)$  также имеет два минимума (см. рис. 7.7, в), но такие поры заполняются непрерывно через образование моно- и полислоев. В отличие от мезопор, их заполнение обусловлено совместным действием притяжения адсорбат—адсорбент и адсорбат—адсорбат.

3. Супермикропоры типа В с размерами в диапазоне  $0,91 < H < 1,28$  нм. В этом случае потенциал  $U(Z)$  также имеет два минимума, но непрерывное сначала заполнение кончается спонтанным заполнением оставшейся узкой щели. Этот момент связан с тем, что образование адсорбционных пленок на стенках снижает размер оставшейся щели, в которой потенциалы противоположных стенок суммируются.

4. Ультрамикропоры типа А с размерами в диапазоне  $0,69 < H < 0,91$  нм, ширина которых допускает размещение всего 2—3 молекул  $N_2$  с минимальным ван-дер-ваальсовским размером 0,3 нм. В этом случае происходит непрерывное заполнение пор с сильным наложением потенциала противоположных стенок, имеющего один минимум (см. рис. 7.7, г). Глубина «потенциальной ямы» (т. е. минимум функции  $U(Z)$ ) с уменьшением  $H$  растет вплоть до некоторого критического значения  $H^*$ . При  $H < H^*$  начинает проявляться эффект наложения потенциалов отталкивания, в результате глубина «потенциальной ямы» убывает. Критическая ширина щели для адсорбции азота при 77 К в модельных щелевидных порах углеродных адсорбентов, по расчетам Габбинса,  $H^* = 0,69$  нм. Это соответствует ситуации, когда молекула азота находится на оптимальном равноудаленном расстоянии от стенок, при котором энергия взаимодействия с каждой стенкой максимальна.

5. Ультрамикропоры типа В с размерами в диапазоне  $0,69 < H < 0,60$  нм (см. рис. 7.6, д). Верхний предел этого диапазона ограничен значением  $H^*$ , которое соответствует максимуму взаимодействия, нижний — значению  $H^{**}$ , при котором силы притяжения полностью компенсируются силами отталкивания и суммарный потенциал взаимодействия равен нулю. В этой области сближение стенок сопровождается возрастающим действием отталкивающей составляющей. Потенциал  $U(Z)$  имеет один минимум, глубина которого по мере сближения стенок убывает, а при  $H = H^{**}$  геометрическая ширина щели  $\bar{w} = 0,255$  нм, т. е. меньше минимального ван-дер-ваальсовского размера молекулы азота. Но такие поры могут заполняться при повышенных давлениях, т. е. при наличии внешних сил, способных преодолеть силы межмолекулярно-

го отталкивания, и самопроизвольно освобождаться при снижении давления. Возможность такого эффекта интересна для задач хранения газов при повышенных давлениях.

Отмеченный эффект снижения потенциала в тонких ультрамикropорах может изменить некоторые подходы и модели, используемые в теории и практике физадсорбции. Например, ультрамикropоры типа А должны оказывать существенное сопротивление при диффузии из-за большого времени задержки молекул в адсорбированном состоянии, а ультрамикropоры типа В с величинами  $H < H^*$  могут иметь очень малое диффузионное сопротивление и существенно влиять на скорость адсорбции и процессы сепарации, основанные на адсорбции. В общем случае критические значения  $H^*$  и  $H^{**}$  должны зависеть от природы взаимодействия сорбат/сорбент, их индивидуальных энергетических и геометрических характеристик, различаться при адсорбции разных адсорбатов на одном и том же адсорбенте. Поэтому подбор разных комбинаций может резко повысить эффекты сепарации газов, влиять на многие адсорбционные характеристики. Исследования в этом направлении только начаты. Данный эффект, который не был замечен экспериментаторами, а теперь начинает все чаще подтверждаться, ярко иллюстрирует еще только начинающие вскрываться необъятные возможности численных экспериментов, проводимых в разумном и неизбежном сочетании с физическим экспериментом.

Отметим, что на данном этапе развития численных методов наиболее важны не количественные, а качественные результаты моделирования. Действительно, численные значения, например, критических параметров  $H^*$  и  $H^{**}$  получены для идеализированной модели, где графитовые слои бесконечны и не имеют дефектов (например, обусловленных внедрением гетероатомов, интеркаляцией дополнительных групп в межслоевое пространство, непараллельностью стенок пор, ограниченными размерами графитоподобных участков и т. д.). Отклонения от идеальной модели могут существенно влиять на результаты количественных оценок, но сценарий качественного влияния размера щелей и микropор другой формы на особенности адсорбционного процесса вполне может сохраняться.

На рис. 7.8 показаны рассчитанные в той же работе Габбинса с сотрудниками [5] ИА азота в графитоподобных микрощелях с значениями  $H$  в области 0,60—0,90 нм.

Уменьшение значений  $H$  в области 0,90—0,70 нм приводит к усилению

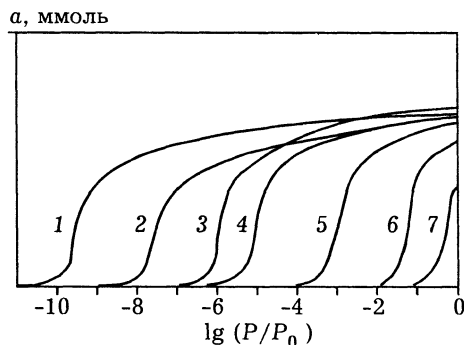


Рис. 7.8. Изотермы адсорбции азота при 77 К в щелевидных микropорах с графитовыми стенками при значениях

$H$ , нм:

- 1 — 0,693, 2 — 0,804, 3 — 0,893, 4 — 0,625,  
5 — 0,614, 6 — 0,607, 7 — 0,603.



адсорбционного потенциала и снижению давления  $P/P_0$ , при котором происходит заполнение таких пор (см. изотермы 3, 2, 1). Но при значении  $H \sim 0,625$  нм (ИА 4) и ниже усиливается действие отталкивающей составляющей потенциала, в этой области заполнение модельных пор требует все больших давлений (см. ИА 4—6), и, наконец, предельное заполнение пор с  $H = 0,603$  нм возможно только при давлениях выше атмосферного (см. ИА 7).

Сильная зависимость ИА от размера пор в принципе позволяет решать обратную задачу — расчет распределения модельных пор (далее для краткости PSD — от pore size distribution) по экспериментальной ИА. Ситон и соавторы [11] использовали для таких расчетов интегральное уравнение типа (7.1), записанное в форме

$$a(P/P_0) = \int a[(P/P_0), \xi] f(\xi) d\xi. \quad (7.9)$$

Такое представление ИА (например, азота на углеродном микропористом материале) основано на допущении, что все поры имеют одинаковую, в данном случае плоскощелевидную, форму и различаются лишь характерным размером, в данном случае — доступной шириной щели  $\xi = H - \sigma_{cc}$ , где  $\sigma_{cc}$  — ЛД-диаметр атома углерода в графите. В уравнении (7.7) функция  $a[(P/P_0), \xi]$  — индивидуальная ИА для щели размера  $\xi$ ,  $f(\xi)$  — плотность распределения пор-щелей с размером  $\xi$ .

Методы решения подобных интегральных уравнений давно разработаны крупным шведским математиком Эриком Инваром Фредгольмом (1866—1927). Уравнение (7.7) является типичным интегралом Фредгольма первого рода, где выражающая плотность распределения функция  $f(\xi)$  называется ядром. В принципе сама функция  $a(P/P_0)$  может быть разложена в равномерно и абсолютно сходящийся ряд по собственным функциям ядра  $f(\xi)$  и в ряде случаев возможны аналитические решения. Это требует аппроксимации  $f(\xi)$  (т. е. PSD) какой-либо функцией, например, нормальным, логнормальным, гамма- или другим распределением или их комбинациями. Но при современной компьютерной технике обычно проще поиск функции  $f(\xi)$  в численном виде.

Такая идеология расчета размера пор в виде соответствующих алгоритмов и комплекта стандартных ИА для пор разных размеров включена в стандартные программы последних моделей автоматических приборов для адсорбционного текстурного анализа, например, ASAP-2010 Micromeretics. Программа Micromeretics предусматривает измерение до 181 экспериментальной точки ИА в диапазоне относительных давлений  $P/P_0$  от  $10^{-6}$  до единицы, а расчетные размеры пор (до 91 размера) генерируются в геометрической прогрессии в рамках щелевидной модели в диапазоне от 0,4 до 400 нм. Существовало, что традиционные методы расчета PSD в области микро- и мезопор базируются на разных подходах, которые, кроме внутренне противоречивого подхода, предложенного Хорвачем и Кавазое (НК — от Horvatch—Kawazoe [15]), плохо стыкуются. Поэтому важнейшее достоинство модельного подхода, который предложил Ситон [11], в том, что здесь проблема стыковки распределения микро- и мезопор полностью устранена.

Позже Ситон провел аналогичные расчеты методом МК для пор другой формы (квадрат, прямоугольник) и показал, что расчетное распределение пор по размерам и их средний размер весьма чувствительны к форме пор из-за аномальной плотности потенциала в углах (рис. 7.9). Из рисунка видно, что, например, средний размер, рассчитанный по модели квадратных пор, почти в два раза больше полученного для модели «бесконечных» плоских щелей, а модель прямоугольных пор дает промежуточные значения, зависящие от отношения сторон прямоугольника. Согласно проведенным расчетам, поры в углах для моделей квадратных и прямоугольных пор выполняют роль узких пор в щелевидной модели. Подобные аномалии адсорбции в углах пор с прямоугольным профилем независимо получены при моделировании адсорбции аргона методом МК [16]. В результате распределение, рассчитанное на основе таких моделей для системы, содержащей поры всех трех типов, более размыто и смещено в сторону пор крупного размера, по сравнению с распределением, полученным для плоскощелевидной модели. Ситон полагает (и приводит соответствующие аргументы), что в реальной структуре углеродных материалов, содержащей поры всех трех типов, средний размер пор, рассчитанный по щелевидной модели, представляет нижний предел возможного диапазона изменений среднего размера. В свою очередь, верхняя граница распределения определяется моделью пор квадратной формы.

Сразу вслед за публикацией Ситона [11] появился ряд работ, посвященных развитию и усовершенствованию этого метода. Так, Габбинс [17] упростил расчетную программу введением заранее постулируемых функций, описывающих плотность распределения  $f(\xi)$ . Это тримодальные гамма- и логнормальные распределения, каждое из которых включает три однотипных функции, но с разными параметрами. Оказалось, что в таком виде гамма- и логнормальные распределения дают в итоге практически совпадающие расчетные PSD. Позже Ситон с соавторами [18] дополнительно ввел формальный учет гетерогенности поверхности щелей с графитоподобными стенками, в его же работах введен учет связности пор, базирующийся на подходах теории перколяции (см. раздел 10.4).

Но все эти расчеты PSD базируются на определенной форме пор в виде щелей между параллельно расположенными плоскостями бесконечного размера. Изменение этой формы, например путем введения боковых стенок, существенно влияет

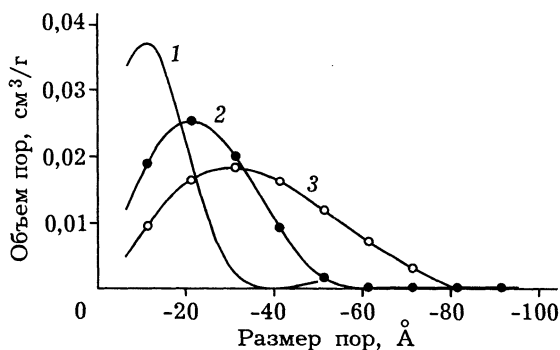


Рис. 7.9. Распределение пор по размерам для одного и того же модельного углеродного адсорбента, рассчитанное для моделей щелевидных пор (1), прямоугольных пор с соотношением сторон 2 : 1 (2) и пор квадратной формы (3).

на получаемый расчетный размер PSD. Поэтому рассмотренные новые методы расчета PSD, как и традиционные, зависят от заложенной в модель морфологии, т.е. являются морфочувствительными. Эта чувствительность вызвана по крайней мере двумя факторами. Один из них обусловлен чисто геометрической связью размера и формы (этот фактор рассмотрен в главах 10, 11), второй — зависимостью сил взаимодействия от формы адсорбирующей поверхности. Возможно, что эти факторы взаимосвязаны.

Выражение (7.9) позволяет проводить расчеты при любой другой заданной, но постоянной форме пор, хотя это требует создания соответствующей базы данных в виде индивидуальных ИА для таких пор. Вполне реальные и расчетные модели, в которых разным группам пор приписывается разная форма (например, для углеродных адсорбентов: щелевидная форма микропор и другая — для мезопор и т. д.). Но подходы, позволяющие вводить в выражения типа (7.7) какой-то ассортимент форм пор с близкими размерами, в настоящее время отсутствуют. В свою очередь, во многих случаях наиболее характерная форма пор достаточно надежно фиксируется методами электронной микроскопии высокого разрешения, может быть получена из дифракционных исследований материалов с упорядоченной структурой и т. д. Поэтому современные детальные структурные и текстурные исследования требуют использования комплекса взаимодополняющих физико-химических методов.

Методы МК, МД, а также DFT широко используются для моделирования многих микроскопических явлений и свойств гомогенных и гетерогенных систем, особенно связанных с фазовыми превращениями. Это, например, задачи конденсации, кристаллизации, отверждения при охлаждении и плавления при нагревании, свойства полимеров, коллоидов и истинных растворов, а также броуновское движение и диффузия в различных средах, динамика популяций, механические свойства и деформации, свойства поверхностных слоев и т. д. [1, 2].

Наиболее мощным является метод МД, позволяющий, в отличие от двух других, осуществлять динамические численные эксперименты. Проиллюстрируем эти возможности на примере описанных А. Г. Гривцовым МД-экспериментов с аргоном, находящимся в плоскощелевидной поре с адсорбирующими стенками [2]. Взаимодействие аргон/аргон задавалось ЛД-потенциалом, температура  $T$  вычислялась по формуле  $T = (2/3)U_k/(k_B N)$ , где  $N$  — число молекул аргона,  $U_k$  — их кинетическая энергия,  $k_B$  — константа Больцмана [2]. В исходном положении молекулы равномерно заполняли пору, например, располагались в узлах простой кубической решетки. В начале МД-эксперимента наблюдалось размывание искусственно созданного порядка с образованием конденсированной фазы у стенок и газа вдали от них. У стенок возникает слоистая структура типа показанной на рис. 7.5 с тремя четко различимыми пиками распределения плотности. В первом от поверхности слое происходят периодические перемещения рядов из плотно упакованных молекул на расстояния до 0,4 нм с периодом перемещения  $\sim 5 \cdot 10^{-12}$  с, причем весь ряд моле-

кул движется как одно целое; одновременно возможно взаимное скольжение целых слоев относительно друг друга. Выход частиц из наружного слоя может осуществляться путем испарения с заполнением вакансии частицей из объема конденсированной фазы, диффузии по поверхности слоя с последующим отрывом и т. д. Интересны результаты моделирования динамики конденсированной капли на адсорбирующей поверхности. Такая капля имеет неправильную и весьма лабиринтную форму, может мигрировать по механизму перетекания за счет кооперативного движения составляющих ее частиц, растекаться в виде полислоев и т. д.

Но все кратко рассмотренные или только упомянутые работы иллюстрируют лишь начальный этап развития методов численного адсорбционного эксперимента, так как эти методы обречены на дальнейшее развитие и все более широкое распространение и использование. Существующие модельные упрощения обусловлены ограниченной мощностью используемых компьютеров и приемами вычислительной техники, но те и другие непрерывно и быстро совершенствуются. Очевидно, что за такими подходами, особенно базирующимися на МД и МК, — огромное будущее, они уже начинают постепенно, но повсеместно вытеснять более примитивные традиционные подходы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Oxford Univ. Press, 1986.
2. Метод молекулярной динамики в физической химии/ Под ред. Ю. К. Довбина. М.: Наука, 1996.
3. Physical Adsorption: Experiment, Theory and Application/ Eds. by J. Fraissard, C. W. Conner. Kluwer Acad. Publ., 1997.
4. Evans D. J., Morris G. P. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids. Sydney: Acad. Press, 1990.
5. Lastoskie Ch., Gubbins K. E., Quirke N.// J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 4786.
6. Webb P. A., Orr C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Nocrross: Micromeritics, 1997.
7. Alder B. J., Wainwright T.// J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 1208.
8. Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M. N. et al.// Ibid. 1953. V. 21. P. 1087.
9. Tarazona P.// Molecular Physics. 1984. V. 52. P. 847.
10. Tarazona P., Marconi U. M. B., Evans R.// Ibid. 1987. V. 60. P. 543.
11. Seaton N. A., Walton J. P. R. B., Quirke N.// Carbon. 1989. V. 27. P. 853.
12. Peterson B. K., Walton J. P. R. B., Gubbins K. E.// J. Chem. Soc. 1986. V. 82. P. 1789.
13. Floess J. K., van Lishout Y.// Carbon. 1992. V. 30. P. 967.
14. Walker P. L., Austin L. G., Nandi S. P.// Chemistry and Physic of Carbon. 1966. V. 2. P. 257.
15. Horvatch G., Kawazoe M.// J. Chem. Eng. Japan. 1983. V. 16. P. 470.

16. *Bojan M. J., Steele W. A.*// Carbon. 1998. V. 36. P. 1417.
17. *Gabbins K. E.*// Physical Adsorption Experiment, Theory and Application. Kluwer Academy Publ., 1997. P. 65.
18. *MacElroy J. M. D., Seaton N. A., Friedman S. P.*// Ibid. P. 837.

## ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ТРЕХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

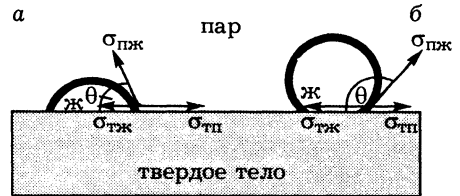
*Рассмотрены контактный угол смачивания и правило «трех сигм» Юнга—Дюпре, адгезия и когезия, смачивание и растекание, кривизна поверхности и уравнения Гаусса, Лапласа и Кельвина, зависимость химического потенциала от кривизны, простейшие профили менисков жидкости, ртутная порометрия в индивидуальных капиллярах*

Реальные фазы имеют замкнутую форму и конечные размеры, что неизбежно приводит к непрерывному или локальному искривлению межфазовой границы. Эта кривизна влияет на условия равновесия и порождает ряд особенностей термодинамики поверхностных явлений на искривленных границах раздела [1—5].

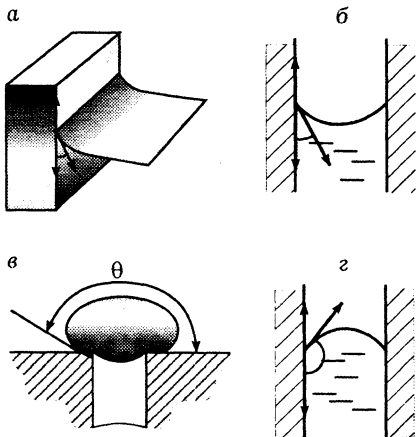
### 8.1. КАПЛЯ ЖИДКОСТИ НА ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ, СМАЧИВАНИЕ И РАСТЕКАНИЕ, КОГЕЗИЯ И АДГЕЗИЯ

Поместим небольшое количество жидкости на идеально плоскую инертную недеформируемую поверхность твердой фазы. Пусть здесь и далее количество жидкости будет достаточно малым, позволяющим игнорировать влияние силы тяжести. Ситуации, возникающие в таком мысленном опыте, полностью определяются межмолекулярным взаимодействием и требованием минимизации суммарной поверхностной энергии. Последнее требование можно записать как  $\sum_i \sigma_i A_i \Rightarrow \min$ , где  $i$  имеет значения тж (граница твердое/жидкость), пж (граница пар/жидкость) и тп (граница твердое/пар), причем поверхность  $A_{пж}$  может изменять размеры и форму, а поверхности  $A_{тж}$  и  $A_{тп}$  — только размеры. Под действием этих факторов жидкость или растечется по поверхности, или образует каплю, находящуюся в равновесии с собственным паром (рис. 8.1).

Геометрия такой капли определяется радиусом сферы и краевым (или контактным) углом  $\theta$ , который образован пересечением плоскости твердой фазы и касательной к поверхности капли в точке контакта трех фаз. Сфероидальная форма такой капли вдали от линии контакта обеспечивает наименьшую величину поверхности раздела п/ж для кап-



**Рис. 8.1.** Капля жидкости на смачиваемой (а) и не смачиваемой (б) поверхности твердого тела.



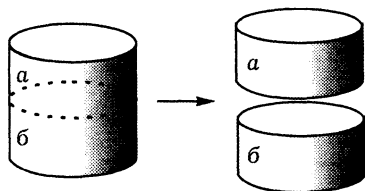
**Рис. 8.2.** Профили смачивающей жидкости у плоской стенки (а) и в цилиндрическом капилляре (б) при значениях контактного угла  $\theta < 90^\circ$ ; профили несмачивающей жидкости, например, ртути на границе с пористым телом (в) и в цилиндрическом капилляре (г) при  $\theta > 90^\circ$ .

помещенной на поверхность другой жидкости.

Из уравнения (8.1) следует, что величина угла  $\theta$  определяется соотношением

$$\cos\theta = (\sigma_{\text{тп}} - \sigma_{\text{тж}}) / \sigma_{\text{пжк}} \quad (8.2)$$

На рис. 8.1 и 8.2 приведены примеры профилей жидкости, образующихся в условиях смачивания ( $\theta < 90^\circ$ ) и несмачивания ( $\theta > 90^\circ$ ) поверхности твердой фазы.



**Рис. 8.3.** Определение работы когезии и адгезии:

Если фазы а и б идентичны, то работа разрыва столбика единичного сечения соответствует работе когезии, если фазы а и б разные, то работе адгезии.

ли заданного объема. Равновесная величина угла  $\theta$  определяется уравнением Юнга—Дюпре, которое связывает три значения поверхностных натяжений  $\sigma_i$  в виде

$$\sigma_{\text{тп}} = \sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{пжк}} \cos\theta. \quad (8.1)$$

Уравнение (8.1) несложно получить из анализа изменений свободной поверхностной энергии при бесконечно малом изменении профиля капли. Но здесь используем «механистический» вывод Юнга, согласно которому величины поверхностного натяжения рассматриваются как векторы сил, стремящихся сократить поверхностную энергию каждого компонента системы (см. рис. 8.1), сумма проекций этих векторов на ось в плоскости поверхности твердой фазы дает уравнение (8.1). Этот же подход позволяет рассчитывать значения макроскопического контактного угла на изогнутой твердой поверхности и в других ситуациях на трехфазной границе, например, на границе капли жидкости,

Величина контактного угла  $\theta$  или  $\cos\theta$  может быть также определена на основе классических представлений о адгезии и когезии (рис. 8.3). Работа когезии  $W_k$  равна обратимой работе разрыва однородного столбика жидкости с единичной площадью сечения

$$W_k = 2\sigma_{\text{пжк}}, \quad (8.3)$$

где множитель 2 указывает на образование двух новых одинаковых по величине и свойствам поверхностей раздела п/ж.

В итоге работу когезии можно рассматривать как меру межмолекулярного взаимодействия в объеме гомогенной конденсированной фазы (взаимодействие «гость»/«гость» или «сам с собой»).

Работа адгезии  $W_a$ , также отнесенная к единице поверхности, определяется как работа разрыва межфазного поверхностного слоя. В этом случае энергия затрачивается на образование границы раздела двух фаз, их поверхности равны по величине, но обладают разными свойствами. Изменение свободной энергии в этом случае связано с заменой свободной энергии исходной межфазовой границы на свободную энергию поверхностей фаз, граничащих с собственным паром. В системе ж/г работа адгезии

$$W_a = \sigma_{\text{пж}} + \sigma_{\text{тп}} - \sigma_{\text{тжк}} \quad (8.4)$$

Эту работу можно рассматривать как меру интенсивности взаимодействия двух контактирующих фаз или степени взаимного насыщения нескомпенсированных поверхностных сил, причем член  $\sigma_{\text{тжк}}$  характеризует нескомпенсированность связей (чем больше  $\sigma_{\text{тжк}}$ , тем меньше при прочих равных условиях величина  $W_a$ ). Подстановка уравнений (8.1) и (8.3) дает

$$W_a/W_k = 0,5(1 + \cos\theta) \quad (8.5)$$

или

$$\cos\theta = 2W_a/W_k - 1 = W_a/\sigma_{\text{пж}} - 1. \quad (8.5.1)$$

Из (8.5.1) следует, что величина  $\cos\theta$  характеризует соотношение работ адгезии и когезии, т. е. своеобразную степень близости или *фильности* контактирующих фаз. Твердые тела, образующие с водой контактный угол  $\theta < 90^\circ$ , называют *гидрофильными*,  $\theta > 90^\circ$  — *гидрофобными*, а в общем случае при контакте с произвольной жидкостью — соответственно *лиофильными* или *лиофобными* (от греч. *lyo* — раствор, и *phobos* — бояться или *phileo* — любить). Например, полярные поверхности хорошо смачиваются водой и поэтому являются гидрофильными, а насыщенная неполярная поверхность углеводородов, особенно фторзамещенных, гидрофобна.

Из уравнений (8.5) и (8.5.1) также следует:

при $\theta = 0^\circ$	$\cos \theta = 1,0,$	$W_a/W_k = 1,0$	(полное смачивание),
при $90^\circ > \theta > 0^\circ$	$1 > \cos\theta > 0,$	$0,5 < W_a/W_k < 1,0$	(смачивание),
при $\theta = 90^\circ$	$\cos\theta = 0,$	$W_a/W_k = 0,5$	(равновесие),
при $180^\circ > \theta > 90^\circ$	$0 > \cos\theta > -1,$	$0 < W_a/W_k < 0,5$	(несмачивание).

При равенстве работ когезии и адгезии контактный угол  $\theta = 0^\circ$ , а условие  $W_a/W_k > 1,0$  приводит к неограниченному растеканию. Движущую силу растекания определяют как разницу работ адгезии и когезии и называют работой растекания.

Величина  $W_a$  всегда больше нуля, так как между соприкасающимися фазами всегда имеется какое-либо межмолекулярное взаимодействие. Поэтому



му ситуация, когда  $W_a = 0$  и угол  $\theta = 180^\circ$ , невозможна. В итоге равновесный контактный угол на трехфазной границе определяется интенсивностью взаимодействия контактирующих фаз и в общем случае не зависит от формы твердой стенки (но, естественно, чувствителен к чистоте поверхности и адсорбционным эффектам). Однако форма твердой стенки влияет на форму поверхности т/ж.

Изложенное выше основано на классических представлениях, развитых еще в работах Томаса Юнга (1773—1829) и Пьера Симона Лапласа (1749—1827), применимых к системам типа т/ж. Высокая мобильность обычных жидких фаз обеспечивает достаточно быстрый переход к равновесным конфигурациям с соответствующим формированием равновесного угла смачивания  $\theta$ , хотя и здесь возникают проблемы кинетического гистерезиса угла смачивания [5]. Этот гистерезис проявляется в том, что при изменении профиля капли за счет изменения ее объема или перемещения образующийся угол натекания  $\theta_{нт}$  обычно больше равновесного угла  $\theta$ , а угол оттекания  $\theta_{от}$ , соответственно, меньше  $\theta$ . Такой гистерезис может быть обусловлен гетерогенностью поверхности, адсорбцией примесей, растворением, ориентацией молекул жидкости на границе т/ж, молекулярным поверхностным потоком жидкости перед фронтом перемещающейся капли, вязкостью жидкости и т. д. [5].

## 8.2. АДГЕЗИЯ МЕЖДУ ТВЕРДЫМИ ТЕЛАМИ

Еще интереснее ситуации с адгезией в системе т/т. Здесь из-за обычно очень малой мобильности контактирующих фаз угол  $\theta$  устанавливается только при температурах, близких к температуре плавления одной из фаз, которая в этом случае может рассматриваться как жидкость. При меньших температурах, когда обе фазы твердые, величина угла  $\theta$  задается формой частиц в зоне их контакта. Рассмотрим общие особенности адгезии в системах т/т [1—3, 6—8], важные, например, для теории прочности. Начнем с того, что в качестве синонима термина адгезия твердых тел часто используют термин прилипание. Однако, как отмечает Дерягин [6], этот термин более целесообразно относить к процессу установления и наблюдаемого во многих случаях упрочнения во времени молекулярных связей между контактирующими твердыми телами, а термин адгезия рассматривать как количественную меру такого взаимодействия, которая проявляется при разрушении контакта. В итоге прилипание — процесс, а адгезия — его результат.

Если исключить особые ситуации, возникающие при сближении одноименно заряженных тел или магнитов, то первая стадия процесса прилипания — сближение — определяется действующими на тела внешними силами и усиливающимися силами взаимодействия. После образования непосредственного контакта проявляется, по крайней мере, четыре группы факторов, из-за которых работа адгезии  $W_a$  может отличаться от рассчитанной по простому уравнению (8.4). Это — геометрия зоны контакта, возможность ее механических деформаций, встречная диффузия компонентов контактирующих тел

и характерное для многих ситуаций образование двойного электрического слоя (ДЭС). Кратко рассмотрим эти факторы.

Площадь адгезионного контакта двух твердых тел определяется как их формой, так и микрошероховатостью поверхности. Даже плоская поверхность твердых тел на атомном уровне микрошероховата, поэтому реальная поверхность контакта отличается от кажущейся геометрической (рис. 8.4).

На схеме III рис. 8.4 показан пример ситуации, когда под действием внешних сил происходит необратимая пластическая деформация зоны контакта, соответствующая энергия выделяется и рассеивается в виде тепла. Диффузионный фактор в адгезии разнородных твердых тел обусловлен диффузией атомов и молекул одного или обоих тел и приводит к размытию границы раздела. Такой процесс «диффузионной сварки», ускоряющийся с ростом температуры, характерен для металлов, образующих твердые растворы, многих аморфных тел, а также полимеров. В последнем случае упрочнение обусловлено тепловым движением сегментов полимерных цепей, приводящим к их переплетению.

В зоне контакта разнородных твердых фаз часто возникает ДЭС и электростатическое взаимодействие, аналогичное притяжению пластин конденсатора с силой  $F = 2\pi\sigma_s$ , где  $\sigma_s$  — плотность заряда на обкладках такого конденсатора. Работа разрыва таких связей достигает  $10\text{--}100$  Дж/м<sup>2</sup>, что вполне сопоставимо с разрывом химических связей [6]. Образование ДЭС в общем случае обусловлено снижением свободной энергии системы. При этом одно из контактирующих тел является донором, а другое — акцептором электронов, хотя возможны и ДЭС с мозаичной структурой, когда разные участки одной и той же поверхности несут разные заряды. Появление ДЭС наиболее естественно, если хотя бы один из партнеров является металлом или полупроводником, в этом случае контактная разность потенциалов определяется разностью работ выхода электронов. Но наличие разницы донорно-акцепторных свойств приводит к ДЭС и в системах из полимеров, аморфных и биологических материалов и других диэлектриков. По Дерягину [6], ДЭС в общем случае можно рассматривать как своеобразную гетерополярную связь между молекулами или группами молекул контактирующих партнеров. Если оба партнера — кристаллы, которые можно уподобить гигантским макромолекулам, то ДЭС — это донорно-акцепторная связь между этими гигантскими молекулами. Кроме того, контакт двух твердых тел может приводить к образованию и других химических связей.

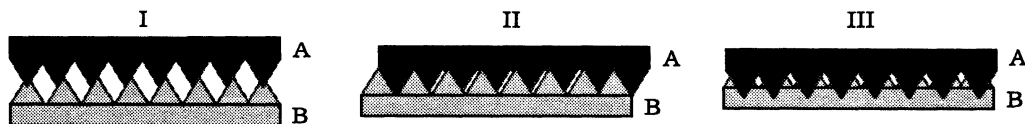


Рис. 8.4. Схема зоны контакта двух «плоских» тел A и B: I — поверхность контакта  $A_k$  меньше кажущейся геометрической  $A_r$ , II —  $A_k > A_r$ , III — тело A внедрилось в B и деформировало его, микрошероховатость для наглядности несколько утрирована.

Наличие электростатического заряда в зоне адгезионного контакта двух твердых тел проявляется во многих случаях в виде электрического разряда, который наблюдается, например, в вакууме при отслаивании полимерных пленок от твердой подложки из металла, полупроводника или стекла, отрыве оксидной пленки от металла, расщеплении слюды и т. д. Это явление так называемой *экзоэлектронной эмиссии* или эмиссии быстрых электронов, описанное впервые Дерягиным с сотрудниками в 1953 г. [9].

Теория адгезии твердых тел сложнее адгезии в системах ж/т и составляет важный самостоятельный раздел физики и химии поверхностных явлений [1—3, 6—8]. В последнее время появление новой экспериментальной техники, основанной на туннельной и полевой сканирующей электронной микроскопии (см. раздел 1.6), создало мощную базу для прямых измерений сил адгезии между микрообъектами. Ввиду сильной зависимости адгезии от формы твердых тел обычно исследуются простейшие в геометрическом смысле ситуации взаимодействия сфера/плоскость, сфера/сфера, перекрещивающиеся цилиндры и т. д. Такие ситуации упрощают не только теоретический анализ, но и юстировку микрообъектов в эксперименте.

Сила взаимодействия сфера/плоскость  $F(x)$  при кратчайшем расстоянии между их поверхностями  $x$  определяется аппроксимационным уравнением Дерягина [6, 8]

$$F(x) = 2\pi R\omega x, \quad (8.6)$$

где  $R$  — радиус сферы,  $\omega \approx \sigma_{\text{тп}}$  — плотность свободной энергии (на единице поверхности). В момент точечного контакта сферы с плоскостью в инертной атмосфере сила адгезии  $F_a$  [8]

$$F_a = 4\pi R\sigma_{\text{тп}}. \quad (8.7)$$

Сила адгезии двух сфер, согласно теории Джонсона—Кендалла—Робертса (см. [8]. С. 391), определяется уравнением

$$F_a = -3\pi R_{12}(W_a/2). \quad (8.8)$$

В этом случае рассматривается принудительный (под действием внешней силы  $F$ ) контакт двух сфер с радиусами  $R_1$  и  $R_2$ , имеющих одинаковый объемный модуль эластичности  $K$  и плотность поверхностной энергии  $\sigma_{\text{тп}}$  (отнесенной к единице сечения плоского контакта). Равновесный радиус контактного сечения, образуемого под действием внешней силы  $F$ , определяется как

$$r^3 = (R_{12}/K)\{F + 6\pi R_{12}\sigma_{\text{тп}} + [12\pi R_{12}\sigma_{\text{тп}}F + (6\pi R_{12}\sigma_{\text{тп}})^2]^{1/2}\}. \quad (8.9)$$

Величина  $R_{12}$  в уравнениях (8.8) и (8.9) пропорциональна среднему радиусу кривизны поверхности системы из двух шаров и определяется как  $R_{12} = R_1R_2/(R_1 + R_2)$ .

Кривизна поверхности относится к важнейшим параметрам физической химии поверхностных явлений. Так, например, в условиях равновесия поверхность п/ж (т. е. поверхность раздела флюидов) должна иметь постоянную

кривизну. Для обоснования и объяснения соответствующих явлений здесь необходим небольшой экскурс в дифференциальную геометрию.

### 8.3. КРИВИЗНА ПОВЕРХНОСТИ

Кривизна линии на плоскости характеризует меру отклонения этой линии от прямой. Если произвольная линия на плоскости задана в виде функции  $y(x)$ , то кривизна этой линии  $C_2$  определяется как  $C_2 = y''/[1 + (y')^2]^{3/2}$ , где  $y'$  и  $y''$  — первая и вторая производные функции  $y(x)$ . Величину, обратную кривизне  $C_2$ , называют радиусом кривизны  $r$ . Для окружности радиус  $r$  равен радиусу этой окружности, а при  $y'' = 0$  кривизна равна нулю, радиус кривизны равен бесконечности.

Соответственно, кривизна поверхности характеризует меру отклонения формы какой-либо поверхности от плоскости. Кривизну поверхности в данной точке определяют путем построения нормали к поверхности в рассматриваемой точке и пересечения поверхности двумя ортогональными (взаимоперпендикулярными) плоскостями, включающими эту нормаль. Положение секущих плоскостей выбирается так, чтобы радиусы кривизны линий пересечения  $r_1$  и  $r_2$  принимали наибольшее и наименьшее значения из всех возможных. Эти радиусы называют главными радиусами кривизны  $r_1$  и  $r_2$ . Обратные им величины называют главными значениями кривизны  $g_1$  и  $g_2$  ( $g_1 = 1/r_1$  и  $g_2 = 1/r_2$ ). Для выпуклых линий пересечения кривизна принимается положительной и для вогнутых — отрицательной.

В теории поверхностных явлений важнейшее значение имеют средняя кривизна поверхности  $C_H$  и радиус средней кривизны поверхности  $r$ , которые связаны с главными радиусами кривизны  $r_1$  и  $r_2$  уравнениями:

$$C_H = 0,5(1/r_1 + 1/r_2) = 0,5(g_1 + g_2) = 1/r \quad (8.10)$$

и

$$2/r = 1/r_1 + 1/r_2. \quad (8.11)$$

Далее радиус средней кривизны  $r$  будем называть просто радиусом кривизны. Наиболее просто определяется радиус кривизны сферы — простейшей поверхности постоянной кривизны (рис. 8.5, а). В этом случае, очевидно:  $2/r = 1/R + 1/R = 2/R$ , оба главных радиуса кривизны имеют одинаковые знаки и значения, радиус кривизны равен геометрическому радиусу сферы.

Для определения радиуса кривизны поверхности прямого цилиндра (рис. 8.5, б) одна из плоскостей проводится перпендикулярно оси цилиндра (в плоскости  $XU$  на рисунке) и вырезает круг радиуса  $R_1$ , равный радиусу цилиндра  $R_{ц}$  (имеем  $r_1 = R_{ц}$ ), а вторая проводится в плоскости  $YZ$  через образующую цилиндра, пересечение дает прямую линию, поэтому соответствующих  $r_2 = \infty$ . В результате радиус кривизны цилиндрической поверхности  $r_{цил} = 2R_{ц}$ , т. е. равен удвоенному геометрическому радиусу цилиндра.

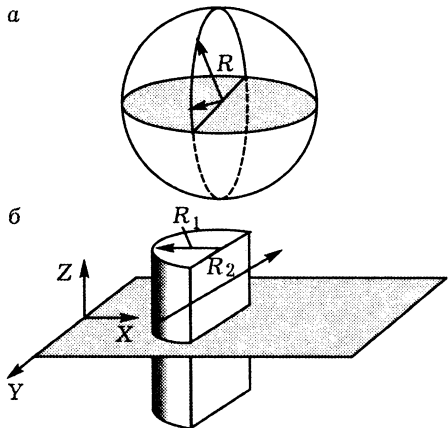


Рис. 8.5. Определение радиусов кривизны поверхности сферы и цилиндра.

Поясн. см. в тексте.

которая определяется значениями тех же главных радиусов кривизны  $r_1$  и  $r_2$  как

$$C_R = g_1 g_2 = (r_1 r_2)^{-1}. \quad (8.12)$$

На рис. 8.6 показаны три основных типа искривленных поверхностей, которые различаются значениями полной кривизны  $C_R$ . Это *эллиптическая* поверхность, у которой главные радиусы кривизны  $r_1$  и  $r_2$  имеют одинаковые знаки, и, соответственно,  $C_R > 0$ ; *гиперболическая* или *седловидная* поверхность, для которой  $C_R < 0$ , так как главные радиусы кривизны имеют разные знаки; и *параболическая* поверхность, для которой  $C_R = 0$ , но одна из величин  $g_1$  или  $g_2$  не равна нулю. Примером параболической поверхности является цилиндр, сфера относится к эллиптическим поверхностям. Варианты седловидных поверхностей показаны также на рис. 8.7, они будут обсуждены в следующем параграфе.

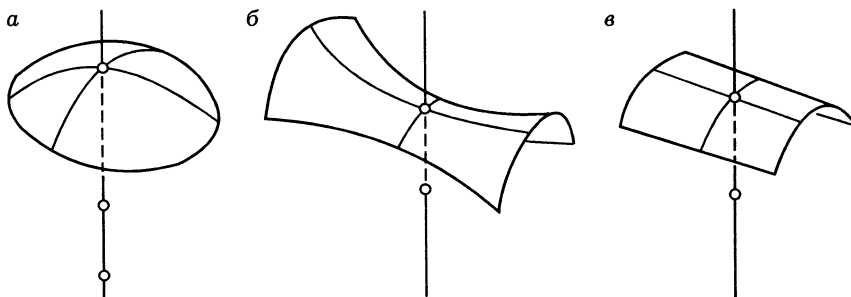


Рис. 8.6. Эллиптическая (а), гиперболическая (б) и параболическая (в) поверхности.

Подобным образом могут быть определены средняя кривизна и радиус кривизны других поверхностей. На рис. 8.6 приведены основные типы искривленных поверхностей, среди которых особое внимание заслуживает седловидная поверхность (рис. 8.6, б), которую в математике называют *гиперболической*. В этом случае главные радиусы кривизны  $r_1$  и  $r_2$  имеют разные знаки (один соответствует вогнутой, другой — выпуклой линии сечения). При равенстве численных значений  $r_1$  и  $r_2$  такая поверхность имеет нулевую среднюю кривизну  $C_H$ .

В дифференциальной геометрии и топологии чаще используется так называемая полная или гауссова кривизна  $C_R$ ,

В математике понятие кривизны обобщено на поверхности произвольной формы, где в ряде сложных случаев вместо кривизны поверхности в точке рассматривается кривизна некоторой области, для описания которой вводится интегральная кривизна области, равная интегралу от полной (гауссовской) кривизны данной области. С помощью такого понятия можно характеризовать кривизну, например, многогранника или любого нерегулярного объекта.

Далее по причинам, изложенным ниже, нас будут интересовать преимущественно поверхности с одинаковой средней кривизной  $C_H$  (или постоянным радиусом кривизны  $r$ ). В связи с этим полезно отметить, что для элементов поверхности с постоянной средней кривизной  $C_H$  выполняется уравнение Гаусса

$$|dA/dV|_r = 2/r = 1/r_1 + 1/r_2, \quad (8.13)$$

где  $dA$  и  $dV$  — приращение поверхности и объема при малых изменениях  $r$ .

В заключение данного раздела определим понятия положительной (выпуклой) и отрицательной (вогнутой) кривизны поверхности, которые сложились в теории поверхностных явлений и не всегда совпадают с принятыми в математике. В математике сферическая поверхность всегда имеет положительную кривизну, но в теории поверхностных явлений поверхность сферической капли имеет положительную, а поверхность сферического пузырька в жидкости — отрицательную кривизну. Аналогично, поверхность сплошного цилиндрического стержня имеет положительную кривизну, а поверхность полого цилиндра, покрытого пленкой адсорбированного компонента, — отрицательную. Кривизна поверхности  $C_H$  входит во все основные законы поверхностно-капиллярных явлений, важнейшим из которых является уравнение Лапласа.

#### 8.4. УРАВНЕНИЕ ЛАПЛАСА

Рассмотрим простейший вывод этого уравнения. Пусть капля жидкости с радиусом кривизны  $r$  образует вместе с собственным паром изолированную систему с полным постоянным объемом  $V = V_{\text{п}} + V_{\text{ж}}$  и межфазной поверхностью  $A$ . Запишем для этой однокомпонентной двухфазной системы уравнение первого начала термодинамики

$$\delta Q = dU + P_{\text{п}}dV_{\text{п}} + P_{\text{ж}}dV_{\text{ж}} - \sigma_{\text{пж}}dA, \quad (8.14)$$

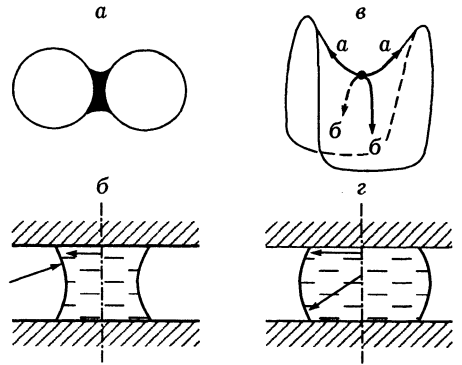


Рис. 8.7. Профили менисков жидкой фазы, смачивающей поверхность частиц твердой фазы в виде сфер (а) или пластин (б), эти мениски имеют седловидную форму, например, типа в; г — поверхность мениска несмачивающей жидкости эллиптической формы.

Ост. поясн. в тексте.

где  $P_{\text{п}}$  и  $P_{\text{ж}}$  — давление в газовой и жидкой фазах. При бесконечно малом отклонении этой системы от равновесия теплосодержание  $Q$  и свободная энергия  $U$  системы не меняются, т. е.  $\partial Q = dU = 0$ , а изменения объема паровой и жидкой фаз связаны уравнением  $-dV_{\text{п}} = dV_{\text{ж}}$ . Кроме того, согласно уравнению (8.13),  $dV_{\text{ж}} = (1/2)r dA_{\text{ж}}$ . В результате уравнение (8.14) может быть переписано как  $0 = -P_{\text{п}}dV_{\text{ж}} + P_{\text{ж}}dV_{\text{ж}} - (2\sigma_{\text{пж}}/r)dV_{\text{ж}}$ , откуда

$$P_{\text{ж}} - P_{\text{п}} = 2\sigma_{\text{пж}}/r, \quad (8.15)$$

т. е. в капле жидкости радиуса  $r$ , находящейся в равновесии с собственным паром, возникает избыточное гидростатическое давление

$$\Delta P = 2\sigma_{\text{пж}}/r = \sigma_{\text{пж}}(1/r_1 + 1/r_2). \quad (8.16)$$

Уравнение (8.16) называется законом Лапласа. Этот закон определяет условия механического равновесия на искривленной межфазовой поверхности, в том числе, например, мембран при их равномерном натяжении, столба жидкости в капилляре, пузырька пара в жидкости и т. д. В уравнении Лапласа, как и в других рассматриваемых далее уравнениях, включающих кривизну поверхности, давление всегда больше со стороны выпуклой фазы, кривизна которой принимается положительной. Вогнутые поверхности имеют отрицательную кривизну. Соответственно, в пузырьке пара радиуса  $r$  давление больше, чем в окружающей его среде, на величину  $\Delta P$ .

Из закона Лапласа следует, что в равновесных условиях поверхность раздела между флюидами (т. е. мобильными фазами) должна иметь одинаковую кривизну на всех участках. В противном случае между участками с разной кривизной поверхности возникают перепад давлений и соответствующий перенос флюида вплоть до момента полного устранения любого неравенства кривизны. А перепады давления на искривленных границах раздела, обусловленные законом Лапласа, могут достигать очень больших величин. Так, на искривленной границе вода/пар при радиусе кривизны мениска 1 мкм величина  $\Delta P = 1,4$  атм, но при радиусе 10 нм  $\Delta P = 145$  атм, а при радиусе 1 нм расчетная величина  $\Delta P = 1450$  атм.

Именно поэтому геометрия равновесных профилей поверхности раздела флюидов — это геометрия поверхностей постоянной средней кривизны, простейшими из которых являются поверхности сферы и цилиндра. На рис. 8.7, а, в, г приведены примеры менисков жидкости с поверхностью постоянной кривизны, которые образуются в ряде типовых ситуаций. Все показанные мениски образованы вращением соответствующих профилей, т. е. обладают осевой симметрией. Мениски б и г образованы каплями жидкости, зажатыми между двумя параллельными пластинами из одного материала. Иллюстрируется ситуация, когда трехфазная граница раздела имеет форму круга и удалена от края пластин. Профиль каплей определяется контактным углом смачивания  $\theta$ . В случае б величина  $\theta < \pi/2$  (жидкость смачивает поверхность пластин), в случае г — не смачивает ( $\theta > \pi/2$ ). В капле на рис. 8.7, г оба главных радиуса кривизны положительны, в результате эта капля имеет положи-

тельное значение средней кривизны  $C_H$ , а постоянство величины  $C_H$  для разных точек такой поверхности обеспечивается взаимосогласованными изменениями значений главных радиусов кривизны  $r_1$  и  $r_2$  в соответствии с уравнением Гаусса (8.13). Форма капли на рис. 8.7, б сложнее. Здесь главные радиусы кривизны имеют разные знаки — положительный радиус  $r_1$  в сечениях, параллельных плоскости пластин, и отрицательный радиус  $r_2$  в плоскости рисунка, т. е. образуется седловидная (гиперболическая) поверхность с полной кривизной  $C_R < 0$ . При постоянстве значений средней кривизны  $C_H$  такая поверхность называется нодоидом, а в частном случае при выполнении условия  $r_1 = -r_2$  в каждой точке — катеноидом. Катеноид — простейшая поверхность с нулевой средней кривизной, такая поверхность образуется при вращении цепной линии, рассматриваемой в курсах аналитической геометрии. Катеноидные и нодоидные формы менисков образуются также при размещении капли смачивающей жидкости между сферическими частицами (см. рис. 8.7, а), причем эти частицы могут отличаться по размерам, соприкасаться или быть слегка раздвинуты. Радиус средней кривизны поверхности нодоидов может изменяться от нуля (например, при образовании бесконечно малого мениска жидкости в точке контакта сферических частиц) до бесконечности — при образовании мениска с поверхностью катеноида.

Поверхности с нулевой средней кривизной  $C_H$  заслуживают отдельного краткого обсуждения. Естественно, что нулевой средней кривизной обладает плоскость, но более интересны седловидные поверхности типа показанных на рис. 8.7, в, которые визуально кажутся кривыми, но при равенстве главных радиусов кривизны обладают капиллярными и другими термодинамическими свойствами плоской поверхности. Из уравнения Лапласа и работ Пуассона, Гаусса, Плато и многих других следует, что поверхность раздела жидкости с другим флюидом в равновесных условиях должна обладать постоянной средней кривизной ( $C_H = \text{const}$ ), причем поверхность наиболее стабильна при  $C_H = 0$ . Поверхность, для всех точек которой  $C_H = 0$ , в математике называют *минимальной поверхностью*, это поверхность, имеющая наименьшую возможную (локально) площадь среди всех поверхностей, ограниченных тем же замкнутым контуром (сделанным, например, из проволоки в знаменитых опытах Плато с мыльными пленками).

На рис. 8.8 показаны некоторые примеры непрерывных минимальных поверхностей нулевой средней кривизны. Эти поверхности образованы из седловидных элементов и могут быть поверхностью раздела двух непрерывных флюидов (биконтинуальных фаз) с нулевым перепадом давления на границе раздела. Такие поверхности привлекают в последнее время большое внимание в связи с исследованиями жидкокристаллических мезофаз, т. е. систем, которые не имеют обычного для кристаллов ближнего порядка, но обладают хорошо выраженным дальним порядком, надежно регистрируемым методами малоугловой дифракции. Так, D-поверхность имеет симметрию  $Pn\bar{3}m$ , P-поверхность —  $Im\bar{3}m$  и G-поверхность —  $Ia\bar{3}d$ . Такие поверхности самопроизвольно образуются на границе полярных и неполярных жидкостей



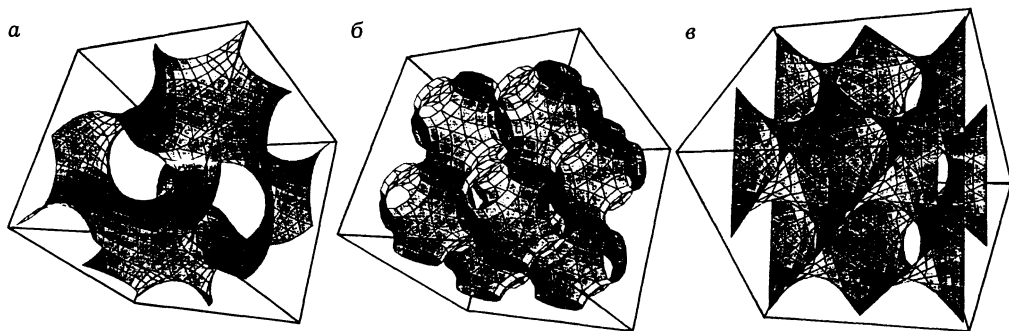


Рис. 8.8. Непрерывные минимальные поверхности нулевой кривизны:  
 а — D-поверхность, б — P-поверхность, в — G-поверхность (геликоид или gyroid).

в присутствии поверхностно-активных веществ, в насыщенных растворах ПАВ в воде, а также во многих биологических системах [10]. Мы вернемся к подобным системам в главе 18.

### 8.5. ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА $\mu$ ОТ КРИВИЗНЫ ПОВЕРХНОСТИ И УРАВНЕНИЕ КЕЛЬВИНА

Из уравнения Лапласа следует зависимость величины химического потенциала  $\mu$  от кривизны поверхности в виде

$$\mu = \mu_0 \pm 2\sigma_{\text{пж}}V_m/r = \mu_0 \pm \sigma_{\text{пж}}V_m(1/r_1 + 1/r_2), \quad (8.17)$$

где  $\mu_0$  и  $\mu$  — значения химического потенциала для фаз с плоской и искривленной поверхностями раздела;  $\sigma_{\text{жп}}$  — поверхностное натяжение;  $V_m$  — мольный объем рассматриваемой фазы, который принимается не зависящим от давления. Знак (+) относится к фазам с выпуклой, знак (-) — с вогнутой поверхностью,  $r_1$  и  $r_2$  — главные радиусы кривизны. Простейший вывод уравнения (8.17) может быть основан, например, на сопоставлении давлений внутри и вне сферической капли жидкости радиуса  $r$ . Для такой капли, находящейся в равновесии, можно записать  $P_{r, ж} - P_{o, ж} = P_{r, п} - P_{o, п} + 2\sigma_{\text{пж}}/r$ , где величины с индексами п и ж относятся соответственно к пару и жидкости, с индексом  $r$  — к искривленной и индексом  $o$  — к плоской границе раздела. Поэтому химический потенциал в жидкой фазе с искривленной поверхностью возрастает на величину  $\Delta\mu_{ж} = V_m(P_{r, ж} - P_{o, ж}) = V_m(P_{r, п} - P_{o, п} + 2\sigma_{\text{пж}}/r)$ . При большой кривизне поверхности, когда  $2\sigma_{\text{пж}}/r \gg (P_{r, п} - P_{o, п})$ , это уравнение можно записать в виде

$$\Delta\mu_{ж} = + 2\sigma_{\text{пж}}V_{ж}/r, \quad (8.17.1)$$

из которого следует (8.17).

Аналогичное приращение химического потенциала в газовой фазе, считая газ идеальным, имеет вид:

$$\Delta\mu_{\text{п}} = RT \ln(P_{\text{р, п}}/P_{0, \text{п}}). \quad (8.17.2)$$

В условиях равновесия  $\mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{п}}$  и  $\Delta\mu_{\text{ж}} = \Delta\mu_{\text{п}}$ , в результате получим

$$RT \ln(P/P_0) = \pm 2\sigma_{\text{пж}}V_{\text{ж}}/r, \quad (8.18)$$

где  $P_0 = P_{0, \text{п}}$  — равновесное давление пара над плоской поверхностью жидкости при температуре  $T$ . Здесь, как и в других аналогичных уравнениях, знак (+) относится к фазам с выпуклой, знак (-) — с вогнутой поверхностью. Это уравнение называется законом (уравнением) Кельвина, его чаще записывают в виде

$$P = P_0 \exp(\pm 2\sigma_{\text{пж}}V_{\text{м}}/(rRT)). \quad (8.18.1)$$

Уравнение (8.18) может быть получено и при анализе равновесия в мениске смачивающей жидкости, поднявшейся под действием капиллярного (т. е. лапласовского) давления на высоту  $h$ . При этом гидростатическое давление в жидкости определяется уравнением Лапласа, а давление пара в прилегающем столбе пара равной высоты задается уравнением  $P = P_0 \times \exp(-\rho_{\text{п}}gh/P_0)$ , где  $\rho_{\text{п}}$  — средняя плотность пара,  $P$  — давление пара на уровне  $h$ ,  $P_0$  — давление на нулевом уровне,  $g$  — ускорение свободного падения. Если то же вещество в виде жидкой фазы с плотностью  $\rho_{\text{ж}}$  достигает при капиллярном поднятии высоты  $h$ , то, учитывая гидростатическое давление, действующее на мениск, получим  $h\rho_{\text{ж}}g + 2\sigma_{\text{пж}}/r = P_0 - P \approx 0$ . Исключая  $h$ , находим

$$\ln(P/P_0) = 2\sigma_{\text{пж}}\rho_{\text{п}}/(rP_0\rho_{\text{ж}}), \quad (8.19)$$

а так как для идеального газа  $\rho_{\text{п}}V_{\text{п}} = \rho_{\text{ж}}V_{\text{ж}}$  и  $PV_{\text{п}} = RT$ , то получим уравнение (8.18).

Из (8.18) следует, что равновесное давление пара  $P$  над выпуклой поверхностью капли больше давления того же пара над плоской поверхностью той же жидкости и, наоборот, давление над вогнутым мениском ниже давления над плоской поверхностью (см. рис. 8.2, б и г). Уравнение Кельвина играет определяющую роль в исследованиях различных процессов, связанных с капиллярной конденсацией, в том числе — в расчетах распределения пор по размерам в диапазоне мезопор по адсорбционным измерениям в области капиллярной конденсации. Кроме того, это уравнение с достаточной достоверностью используется также для оценки упругости паров твердых тел или их растворимости в зависимости от характерного размера  $r$ . В этих случаях уравнение Кельвина переписывается в модифицированном виде как

$$P = P_0 \exp(\pm 2\sigma V_{\text{м}}/(rRT)) \quad (8.18.2)$$

или

$$C = C_0 \exp(\pm 2\sigma V_{\text{м}}/(rRT)), \quad (8.18.3)$$

где  $P$  и  $C$  — равновесное давление или равновесная растворимость частиц с характерным (достаточно малым) размером  $r$ ;  $P_0$  и  $C_0$  — равновесное давление или растворимость достаточно крупных частиц той же фазы в тех же условиях, поверхность которых принимается плоской;  $\sigma$  и  $V_m$  — межфазное поверхностное натяжение и мольный объем твердой фазы. Уравнение (8.18.3) часто называют уравнением Фрейндлиха или Оствальда—Фрейндлиха. К этим уравнениям полезно добавить соотношение, полученное Джеймсом Томсоном [21] на основе уравнений Клаузиуса—Клапейрона и Лапласа:

$$\Delta T_{\text{пл}}/T_{\text{пл},0} = 2\sigma V_m/\lambda R_i, \quad (8.20)$$

где  $\Delta T_{\text{пл}} = T_{\text{пл},0} - T_{\text{пл}}(R_i)$ . Это уравнение связывает температуру плавления (или другого фазового перехода)  $T_{\text{пл}}(R_i)$  частицы радиуса  $R_i$  с теплотой плавления (фазового перехода)  $\lambda$  и температурой  $T_{\text{пл},0}$  для макроскопической фазы того же состава (например, по [22] для нанокристаллов CdS размером 3 нм величина  $\Delta T_{\text{пл}} = 978$  К). В результате объясняются размерные эффекты при фазовых переходах, необходимость переохлаждения (или пересыщения) для их реализации. Это уравнение является термическим аналогом уравнения Кельвина, так как из него следует, что  $RT \ln(P/P_0) \sim \lambda \Delta T_{\text{пл}}/T_{\text{пл},0}$ .

### 8.6. ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ, ТЕМПЕРАТУРЫ И КРИВИЗНЫ ПОВЕРХНОСТИ

Поверхностное натяжение  $\sigma$  является важнейшим параметром, входящим в фундаментальные уравнения физической химии поверхностных явлений. Как следует из изложенного, межфазное поверхностное натяжение характеризует различия межмолекулярных взаимодействий в сопредельных фазах. Наивысшими значениями  $\sigma$  обладают жидкости и твердые тела с наиболее прочными связями между их структурными элементами (атомами, молекулами): тугоплавкие металлы, тела с плотными ионными или атомными решетками и соответствующие расплавы, наименьшие значения  $\sigma$  характерны для предельных углеводородов и их фторзамещенных. С понижением температур плавления, кипения и теплот испарения значения  $\sigma$  в общем случае снижаются.

Поверхностное натяжение жидкостей определяется экспериментально рядом методов, которые основаны на измерении высоты капиллярного поднятия, измерении профиля сидящей или висящей капли (или пузырька газа в жидкости), по усилию отрыва кольца, конуса, пластины или цилиндра, по массе падающих капель или измерению максимального давления в газовом пузырьке в момент его отрыва [1, 2]. Снижение поверхностного натяжения жидкостей с ростом температуры удовлетворительно описывается приближенным соотношением

$$\sigma \approx \sigma_0(1 - T/T_{\text{кр}}), \quad (8.21)$$

где  $T$  — текущая,  $T_{\text{кр}}$  — критическая температура. Это уравнение основано на том, что при критической температуре поверхностное натяжение равно

нулю, в литературе даны и более строгие соотношения для одно- и многокомпонентных растворов [1, 2, 11].

Поверхностное натяжение на границе двух жидкостей пропорционально разности их полярности (диэлектрической проницаемости) и поэтому снижается с ростом их взаимной растворимости вплоть до нулевых значений для неограниченно растворимых жидкостей. Жидкие алканы на границе с водой вне зависимости от длины углеводородной цепи дают наивысшее (по сравнению с другими органическими жидкостями) значение  $\sigma \sim 0,05$  Дж/м<sup>2</sup> (при 20 °С), но уже следы поверхностно-активных веществ приводят к снижению  $\sigma$  до 0,03—0,01 Дж/м<sup>2</sup> и ниже.

Проблема зависимости  $\sigma$  от радиуса кривизны поверхности, т. е. зависимости  $\sigma(r)$ , до недавнего времени была весьма запутанной. В классических работах Гиббса эта зависимость обсуждается кратко и туманно, что допускает самые разные толкования. В литературе до недавнего времени были наиболее распространены интерполяционные формулы американского теоретика Толмена, одного из ведущих последователей и интерпретаторов Гиббса, которые могут быть представлены в виде [11—15]

$$\sigma(r) \approx \sigma_0[1 - 2\delta/r + \dots] \text{ или } \sigma(r) \approx \sigma_0[1 + 2\delta/r - \dots]^{-1}, \quad (8.22)$$

где  $\delta$  — толщина возмущенной зоны или *длина Толмена*, равная расстоянию между так называемой поверхностью натяжения и эквимолекулярной поверхностью. Обе формы уравнения дают близкие значения  $\sigma(r)/\sigma_0$  при  $2\delta/r \geq 3,0$  и почти совпадающие — при  $2\delta/r \geq 10$ , но в целом значения  $\delta$  дискуссионны. В разных теоретических работах обосновываются разные значения  $\delta$ , причем ряд авторов полагал, что значения  $\delta$  немонотонно зависят от  $r$  и могут менять знак в зависимости от знака кривизны (выпуклая или вогнутая поверхность) и т. д. [2—5, 11—15]. Например, по Кондо [11, 14], основополагающее уравнение Лапласа (8.16) с учетом зависимости  $\sigma(r)$  для случая жидкой капли следует записывать в виде  $\Delta P = 2\sigma_{\text{пж}}/r + \partial\sigma/\partial r$  с не совсем понятным знаком производной  $\partial\sigma/\partial r$ . Аналогичные коррективы следовало бы вводить и в другие уравнения.

Современное численное моделирование на базе статистической механики, как правило, отвергает сильную зависимость  $\sigma(r)$  для фаз малых размеров. Так, например, по приведенным в [15] результатам численного эксперимента (ЧЭ) поверхностная энергия кристаллов, состоящих из 13 молекул, всего на 15 % ниже, чем для плоской поверхности. По [16], зависимость  $\sigma(r)$  начинает проявляться при  $r < 1 + 2$  нм, и таких расчетных работ становится все больше. Но окончательную ясность внесли прецизионные экспериментальные работы по прямому измерению лапласовского давления в жидких менисках с помощью современной техники АФМ. Такие измерения, проведенные Израелашвили и Фишером [17, 18], показали постоянство значений  $\sigma$  для циклогексана во всем исследованном ими диапазоне размеров от 19 до 4,2 нм, позже Христенсон [19] получил подобные результаты для менисков воды, доведя их минимальный радиус до 2 нм. Его эксперименты проведены в трехфазных

системах т/ж/п с вогнутыми менисками, где результаты в принципе могут зависеть от особенностей взаимодействия т/ж и т/п, соответствующих контактных углов, микрошероховатости поверхности. В этом смысле более стерильны измерения  $\sigma_{\text{пж}}$  в процессах гомогенной нуклеации, приведенные в [20]. Здесь использована прецизионная техника определения числа зародышей, образующихся при конденсации дибутилфталата, глицерина, гликолей, ряда алканов и спиртов, а также воды, и показано постоянство в пределах  $\pm 15\%$  относительных значений  $\sigma_{\text{пж}}$  для всех 11 исследованных жидкостей в диапазоне радиусов вплоть до  $0,6 + 1,0$  нм (и еще более строгое постоянство произведения  $\sigma_{\text{пж}}V_{\text{ж}}$ ).

Это практическое постоянство значений  $\sigma$  позволяет полагать, что граница допустимого использования закономерностей поверхностных явлений находится в диапазоне радиусов кривизны  $0,6 + 1,0$  нм. Объекты с размерами, превышающими это критическое значение, относятся к области супрамолекулярной физической химии, а меньшего размера — к химии молекул и молекулярных кластеров.

### 8.7. РАВНОВЕСНАЯ ФОРМА И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ ФАЗ

Определение поверхностного натяжения твердых фаз до недавнего времени базировалось лишь на измерениях  $\sigma$  расплавов, работы адгезии или различных полуэмпирических соотношениях типа [12]  $\sigma \approx [(n_V - n_S)/n_V]Z_S \times (L_{\text{субл}} - L_{\text{пл}})$ , где  $n_V$  и  $n_S$  — значения координационного числа упаковки атомов (молекул) в объеме и на поверхности твердого тела,  $Z_S$  — число атомов на единице поверхности,  $L_{\text{субл}}$  и  $L_{\text{пл}}$  — теплота сублимации и теплота плавления. Согласно этому соотношению, величина  $\sigma$  пропорциональна  $(n_V - n_S)/n_V$ , т. е. доле недостающих соседей у атомов, расположенных на поверхности, числу поверхностных атомов  $Z_S$  и затратам энергии  $(L_{\text{субл}} - L_{\text{пл}})$  на их отрыв от поверхности. При известных значениях  $\sigma_{\text{пж}}$  расплава металла величина  $\sigma$  металла может быть оценена по плотности твердой  $\rho_T$  и жидкой  $\rho_{\text{ж}}$  фаз с помощью полуэмпирического соотношения  $\sigma/\sigma_{\text{пж}} \approx (\rho_T/\rho_{\text{ж}})^{2/3} (L_{\text{субл}}/L_{\text{пл}})$ . В настоящее время проблема прямого измерения  $\sigma$  твердых фаз решается с помощью аппаратуры на основе АФМ (силовой сканирующей микроскопии [8]).

В кристаллических частицах разные грани имеют разную поверхностную энергию, величина которой в общем случае снижается с ростом плотности упаковки атомов. Условие минимизации избыточной поверхностной энергии имеет обычный вид  $F_s = \sum \sigma_i A_i \Rightarrow \min$ , где  $A_i$  и  $\sigma_i$  — площадь поверхности и поверхностное натяжение разных граней. Квазигеометрическое решение этой проблемы для кристаллов равновесной формы дано выдающимся российским ученым-кристаллографом Г. В. Вульфом (1863—1925) в виде

$$\sigma_1/h_1 = \sigma_2/h_2 = \sigma_3/h_3 = \dots = \sigma_i/h_i = \text{const.} \quad (8.23)$$

Это уравнение часто называют правилом Кюри—Вульфа или Гиббса—Вульфа. Здесь  $\sigma_i/h_i$  — отношение поверхностной энергии  $\sigma_i$  грани  $i$  к рас-

стоянию  $h_i$  от этой грани до точки Вульфа, расположенной в центре равновесного кристалла.

Равновесную форму кристаллов по Вульфу определяют следующим образом: из некоторой точки внутри кристалла опускают перпендикуляры на все грани и откладывают от этой точки отрезки, которые пропорциональны значениям  $\sigma_i$  для соответствующих граней. Далее через концы этих отрезков проводят нормальные плоскости. Форма кристалла, ограниченного такими плоскостями, является равновесной. При такой форме площадь граней  $A_i$  убывает с ростом их поверхностной энергии  $\sigma_i$ , грани с наибольшими значениями  $\sigma_i$  не развиваются, так как они термодинамически неустойчивы. Поэтому если кристалл продолжает расти дальше, то кристаллизация в первую очередь происходит на неустойчивых гранях с большими значениями  $\sigma_i$ , а наложение на стабильных гранях отстает. Вследствие этого менее устойчивые грани исчезают, а стабильные увеличиваются в размерах. В итоге поверхность кристалла образована гранями с наименьшей скоростью роста (рис. 8.9).

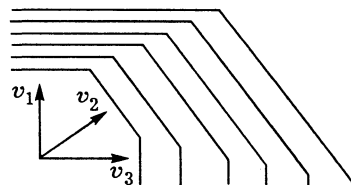


Рис. 8.9. Различные скорости роста разных граней кристалла: скорость роста  $v_1 < v_2 < v_3$ .

Такие рассуждения в итоге приводят к уравнению (8.23). На основе этого уравнения можно показать, что в равновесии значения давления пара  $p_i$  над разными гранями равны и для оценки равновесного давления пара над многогранным кристаллом применимо уравнение Кельвина (8.18.2). В качестве характерного размера в этом случае можно использовать радиус наибольшей сферы, которая может быть вписана в данный кристалл. Кристаллы равновесной формы образуются, например, при отжиге небольших частиц вблизи температуры плавления, а небольшие воздушные полости в объеме кристалла при таком отжиге принимают равновесную форму «отрицательных» кристаллов. Для твердых частиц с изотропной структурой, как и капель жидкости, окруженных собственным паром, равновесной формой является сфера.

Рассмотренные фундаментальные закономерности определяют механизмы многих процессов, приводящих к формированию пористых материалов, а также лежат в основе двух наиболее распространенных методов исследования их текстуры — адсорбционном методе анализа области капиллярной конденсации и методе ртутной порометрии. В заключение этой главы рассмотрим принципы ртутной порометрии.

### 8.8. РТУТНАЯ ПОРОМЕТРИЯ В МОДЕЛИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПОР

Ртутная порометрия (РП) широко используется для исследования текстуры гетерогенных катализаторов, адсорбентов и других пористых материалов. Метод основан на том, что ртуть не смачивает большинство материалов, образуя при контакте с ними выпуклые мениски с углом смачивания  $\theta$ , обычно близким  $130\text{--}140^\circ$  (см. рис. 8.2, в). Для принудительного введения ртути в

пористое тело необходимо приложить избыточное давление  $\Delta P$ , определяемое законом Лапласа (8.16).

Принципы РП можно проиллюстрировать с помощью рис. 8.2, в, г, где рис. 8.2, в соответствует исходной равновесной ситуации, когда ртуть находится у входа в цилиндрический капилляр (пору) радиуса  $R$ . Дальнейшее перемещение ртути требует создания избыточного давления, которое определяется законом Лапласа. Для пояснения используем рис. 8.2, г (для более наглядного перехода капилляр на рис. 8.2, г можно мысленно перевернуть). Мениск ртути в рассматриваемом случае имеет сферическую форму, его главные радиусы кривизны  $r_1$  и  $r_2$  равны и связаны с радиусом цилиндра  $R$  и углом смачивания  $\theta$  соотношением  $r_1 = r_2 = R/\cos\theta$ . Уравнение Лапласа для показанной на рис. 8.2, г модельной ситуации может быть записано в виде

$$\Delta P = P_{\text{Hg}} - P_g = \sigma_{\text{Hg}}(1/r_1 + 1/r_2) = 2\sigma_{\text{Hg}}\cos\theta/R, \quad (8.24)$$

где  $P_{\text{Hg}}$  — давление в жидкой ртути,  $P_g$  — давление в газовой фазе,  $\sigma_{\text{Hg}}$  — поверхностное натяжение ртути. Здесь мы пренебрегли гидростатическим давлением столба ртути в порах малого радиуса, можно также пренебречь и давлением в газовой фазе  $P_g$ , так как при практическом использовании метода ртуть вдавливают в предварительно вакуумированный образец при значениях  $P_{\text{Hg}}$  в сотни и тысячи атмосфер, поэтому  $P_{\text{Hg}} \gg P_g$ , т. е.  $\Delta P \approx P_{\text{Hg}}$ .

Уравнение (8.24) определяет величину давления  $\Delta P = P_{\text{Hg}}$ , которое необходимо приложить к ртути для ее принудительного вдавливания в пору цилиндрической формы с радиусом  $R$ . Это давление обратно пропорционально  $R$ , поэтому при фиксированном давлении  $\Delta P$  ртуть должна заполнять все поры с размерами  $R_i \geq R$ , а поры с эффективными размерами  $R_i < R$  при этом давлении недоступны для ртути. Постепенное увеличение давления  $\Delta P$  сопровождается заполнением пор все меньших размеров. Измерение объема вдавленной ртути  $V$  в зависимости от внешнего давления  $\Delta P$  позволяет определять распределение объема пор по их характерным размерам.

Идею метода РП описал впервые в 1921 г. Уошборн, он же предложил основное расчетное уравнение (8.24), которое в литературе часто называют уравнением Уошборна. При характерном для чистой ртути значении  $\sigma_{\text{Hg}} = 485 \text{ эрг/см}^2$  и типичном для многих пористых тел значении угла смачивания  $\theta = 140^\circ$  это уравнение записывается в виде

$$\Delta P = P_{\text{Hg}} = 743/R, \quad (8.24.1)$$

где гидростатическое давление в ртути  $P_{\text{Hg}}$  выражено в МПа, а радиус пор  $R$ , представляемых в виде цилиндрических капилляров, — в нм. В зарубежных работах часто принимают величину  $\theta = 130^\circ$ , в этом случае при той же размерности численный коэффициент в уравнении равен 623. Это уравнение получено для сферических менисков. В общем случае возможно образование ртутных менисков разной формы с постоянной кривизной поверхности, например, цилиндрических между плоскими частицами, катеноидных между

сферами и т. д. В этих ситуациях величина численного коэффициента в уравнении (8.24.1) может существенно снижаться, а величина  $R$  приобретает смысл некоторого эффективного размера.

Для проведения РП эксперимента пористый образец предварительно обезгаживается путем нагревания до допустимой температуры, а после охлаждения помещается в устройство, часто называемое в русскоязычной литературе дилатометром, а в англоязычной — пенетрометром (рис. 8.10).

Пенетрометр изготавливается из стекла, состоит из ампулы со шлифом для размещения исследуемого образца и калиброванного капилляра с постоянным диаметром. После загрузки образца пенетрометр обезгаживается до остаточного давления  $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст и заполняется ртутью. Эти операции проводятся в блоке низкого давления, где прикладываемое к ртути давление постепенно повышается до атмосферного с регистрацией объема  $V$  вдавленной в образец ртути. Объем  $V$  измеряется по изменению уровня ртути в калиброванном капилляре. Для точной регистрации  $V$  на внешнюю поверхность калиброванного капилляра напылен слой металла, который выполняет роль одной из обкладок коаксиального электрического конденсатора, роль второй обкладки выполняет ртуть в капилляре. Измерения характеристик такого конденсатора позволяют определять изменения объема порядка  $1 \text{ мкм}^3$ . Такая конструкция используется в приборах фирмы Micromeritics, существует ряд других конструкций пенетрометров (измерение уровня ртути по электрическому сопротивлению натянутой в капилляре тонкой платиноиридиевой нити, по перемещению микрощупа до контакта с ртутью и т. д.).

В блоке низкого давления приборов фирмы Micromeritics пенетрометр устанавливается горизонтально, что устраняет влияние начального столба ртути и позволяет проводить измерения объема пор с радиусами, начиная от 180 мкм. После достижения атмосферного давления (т. е. заполнения пор с эффективными радиусами выше  $\sim 7,4$  мкм) пенетрометр перегружается в блок высокого давления. В этом блоке пенетрометр погружен в жидкость, и одинаковое гидростатическое давление действует на его внешние стенки и ртуть в калиброванном капилляре. Здесь давление повышается до 2000 или 4000 атм (в зависимости от конструкции прибора), что позволяет вдавливать ртуть в капилляры с эффективными радиусами 3,7 или 1,8 нм соответственно.

Первичные результаты РП-экспериментов получают в виде зависимостей объема вдавленной ртути  $V$  от давления  $P$  (рис. 8.11). При этом графики, полученные при увеличении  $P$  (вдавливании, т. е. интрузии ртути) и сни-

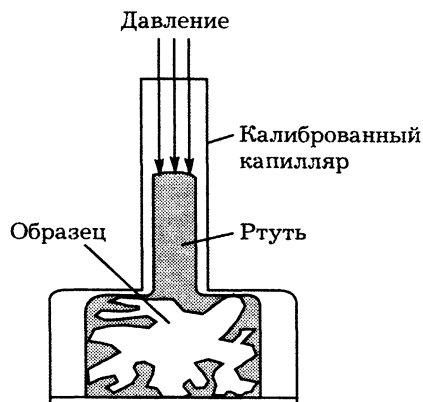


Рис. 8.10. Схема пенетрометра, используемого в РП.



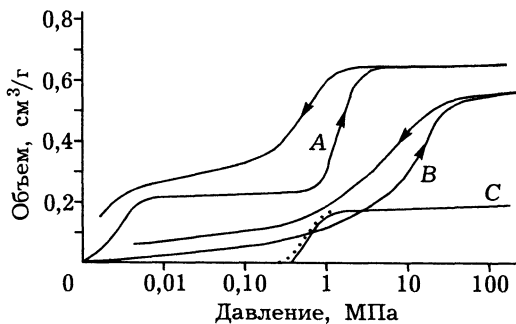


Рис. 8.11. Типичные зависимости объема вдуваемой ртути от давления, получаемые методом РП.

Стрелками показано направление роста или снижения  $P$ . Ост. поясн. см. в тексте.

В этом случае подъем кривой при минимальных значениях  $P$  соответствует заполнению промежутков между частицами, область плато указывает на отсутствие пор в этой области, а крутой подъем в области больших  $P$  соответствует заполнению пор в частицах. Пологая часть графика в области предельно больших  $P$  указывает на отсутствие тонких пор (по крайней мере, в диапазоне, доступном для РП). Смещение всей интрузионной кривой  $A$  вправо, т. е. в область больших  $P$  и, соответственно, меньших размеров пор, характерно для так называемых бипористых (бидисперсных) систем, которые сформированы из агрегатов. В этом случае сначала заполняются крупные поры между агрегатами, а затем — поры меньшего размера в агрегатах. В свою очередь, интрузионный график  $B$  характерен для разнородно-пористых систем без отчетливой зоны, разделяющей крупные и тонкие поры. Наконец, интрузионный график  $C$  соответствует тонким непористым порошкам, где весь объем образован промежутками между частицами. Все показанные графики не имеют крутого подъема в области максимальных давлений, характерного для систем с тонкими мезопорами, часть которых может быть не доступна для РП.

Простейшая количественная интерпретация результатов таких измерений основана на модели пористого тела в виде пучка цилиндрических пор разного размера. При этом давление пересчитывается в радиус или диаметр пор по уравнению (8.24), что позволяет получать зависимость  $V$  от радиуса или диаметра пор. Соответствующие графики обычно строятся с использованием логарифмической шкалы размеров пор из-за широкого диапазона измеряемых размеров — от нм до десятков мкм.

Такая модель позволяет дифференцировать полученную зависимость  $V$  от  $r$  и определять максимум распределения объема по размерам пор. В рамках этой модели также можно рассчитывать величину удельной поверхности  $A$ . Уравнение для расчета удельной поверхности по данным РП может быть

жении  $P$  (освобождении пор, т. е. экструзии ртути), часто не совпадают, т. е. для РП характерен гистерезис.

Форма приведенных на рис. 8.11 графиков определяется реальной геометрией и составом поверхности исследуемой пористой системы (который может влиять на значения угла смачивания  $\theta$ ) и допускает качественную интерпретацию без введения модельных допущений о форме пор и т. д. Графики интрузии (вдавливания) ртути типа  $A$  характерны для систем из относительно крупных пористых

получено из соотношения между работой вдавливания объема ртути  $dV$  в пористое тело и работой образования элемента  $dA$  межфазной поверхности раздела ртуть — твердое тело в виде

$$\sigma_{\text{Hg}} \cos \theta dA = -PdV, \quad (8.25)$$

которое получено с учетом уравнения Юнга—Дюпре (8.1) и справедливо при постоянстве поперечного сечения каждой из пор. При этом условии интегрирование уравнения (8.24) во всем интервале давлений дает выражение для удельной поверхности  $A(\text{Hg})$  стенок пор, заполненных ртутью:  $A(\text{Hg}) = -(\sigma_{\text{Hg}} \cos \theta)^{-1} \int PdV$ . Для многих систем, не имеющих микропор и тонких мезопор, расчеты дают значения удельной поверхности, которые удовлетворительно (в пределах относительной ошибки 10—30 %) согласуются с результатами расчетов методом БЭТ, полученными из независимых адсорбционных измерений. Однако модель индивидуальных (взаимонесвязанных) цилиндрических пор постоянного сечения является, конечно, для большинства реальных пористых материалов слишком грубым приближением, и, наконец, такая модель не объясняет происхождение гистерезиса при РП, наиболее яркого для систем А и В на рис. 8.11. Наиболее вероятные причины такого гистерезиса обусловлены непостоянством сечения и взаимосвязью пор в реальных системах. В непересекающихся порах постоянного или монотонно убывающего сечения гистерезис должен отсутствовать, их заполнение и освобождение происходят по обратимым механизмам. Но в системах пор, образованных чередующимися сужениями («окнами») и расширениями («полостями»), возникают дополнительные механизмы кооперативного заполнения и освобождения, которые существенно изменяют ситуации, характерные для систем из простейших индивидуальных пор. Особенности этих механизмов рассмотрены в главах 9 и 11.

Многие методические проблемы ртутной порометрии рассмотрены в [23—26]. По [24], кривая интрузии более полно характеризует распределение сужений (окон) а кривая экструзии — расширений (полостей). Количество ртути, остающейся в пористом теле после снижения давления до атмосферного, характеризует относительную долю полостей, размеры которых в два раза и более превышают размеры сужений, связывающих эти полости с внешней поверхностью пористого тела.

Известны многочисленные попытки создания альтернативной методики измерения распределения пор в столь же широком диапазоне. Эти подходы кратко рассмотрены, например, в обзоре [26]. В качестве перспективного назовем лишь метод термoporометрии, который основан на измерении тепловых эффектов при охлаждении пористого тела, заполненного жидкостью [27—29]. Для расчета размера пор, в которых при данной температуре  $T$  замерзает жидкость (вода, бензол и т. д.), используется уравнение Томсона (8.20), объем пор рассчитывается по количеству тепла, выделившегося при фазовом переходе. Метод позволяет исследовать влажные гидрогели, пластичные полимеры и другие системы, не доступные для классической РП, но для его реали-

зации необходим прецизионный сканирующий дифференциальный калориметр высокого класса. Другие описанные в литературе нетрадиционные методы измерения распределения пор по размерам базируются на дифракции (малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, SAXS, или нейтронов, SANS), технике ЯМР (измерения времен релаксации и химсдвигов ядер  $^{129}\text{Xe}$  (XeNMR), дейтерия (DNMR), азота  $^{15}\text{N}$  и других), на так называемой обратной эксклюзионной хроматографии, ISEC, основанной на пропускании через слой пористого материала многокомпонентной жидкости и измерении времен задержки компонентов с разными молекулярными размерами, программируемой термодесорбции, TPD, где температура десорбции связывается с размером пор, измерениях проницаемости и т. д. С этими методами можно ознакомиться, например, в трудах конференций типа [29]. Все они базируются на калибровке с помощью обычной РП или традиционных капиллярно-конденсационных измерений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
3. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
4. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
5. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1980.
6. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973.
7. Зимон А. Д. Адгезия пыли и порошков. М.: Химия, 1976.
8. Handbook of Micro/Nano Tribology/ Ed. by V. Bhushan/ CRC Press. Florida: Boca Raton, 1999.
9. Карасев В. В., Кротова Н. А., Дерягин Б. В.// Докл. АН СССР. 1953. Т. 89. С. 108.
10. Andersson S., Hyde S. T., Larsson K., Lidin S.// Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 221.
11. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: ИЛ, 1963.
12. Скоров Д. М., Дашковский А. И., Москалец В. Н., Хижный В. К. Поверхностная энергия твердых металлических фаз. М.: Атомиздат, 1973.
13. Tolman R. C.// J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 333.
14. Kondo S.// Ibid. 1956. V. 25. P. 662.
15. Adamson A. W., Gast A. P.// Physical Chemistry of Surface. N. Y.: Wiley & Sons, 1977.
16. Быков Т. В., Щекин А. К.// Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. С. 164.

17. Fisher L. R., Israelachvili J. N.// Chem. Phys. Lett. 1980. V. 76. C. 325.
18. Israelachvili J. N. Intermolecular and Surface Forces. N. Y.: Acad. Press, 1992.
19. Christenson H. K.// J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 104. P. 274.
20. Fenelonov V. B., Kodenov G. G., Kostrovsky V. G.// J. Chem. Phys. 2001. V. 105. P. 1050.
21. Thomson J. J. Application of Dynamics. London, 1888.
22. Timp G. Nanotechnology. N. Y.: Springer, 1998.
23. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
24. Чизмаджиев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971.
25. Плаченов Т. Г., Колосенцев С. Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988.
26. Фенелонов В. Б. Стандартизация методов, приборов и установок контроля качества промышленных катализаторов/ ИК СО РАН. Новосибирск, 1991. С. 88.
27. Brun M., Lallemand A., Quinson J. F., Eyard C.// Thermochim. Acta. 1977. V. 21. P. 59.
28. Quinson J. F., Dumas J., Chatelut M. et al.// J. Non-Cryst. Solids. 1989. V. 113. P. 14.
29. Pauthe M., Quinson J. F., Ramsay J. D. F. Characterization of Porous Solids III/ Eds. J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K. S. W. Sing and K. K. Unger. Amsterdam: Elsevier Sci., 1994. P. 283.

## КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ И ГИСТЕРЕЗИС

*В данной главе рассмотрены характерные особенности капиллярной конденсации в индивидуальных мезопорах простейшей формы, различия между обратимой и необратимой капиллярной конденсацией, элементы теории гистерезиса в индивидуальных порах, традиционные методы расчета распределения объема мезопор по характерным размерам*

Характерная особенность адсорбции в мезопористых системах связана с капиллярной конденсацией (КК), которая может приводить к объемному заполнению мезопор жидкой фазой адсорбата при относительном давлении паров  $P/P_0 < 1,0$  [1—4]. Необходимые условия КК: наличие мезопор, смачиваемость их стенок адсорбированной фазой, температура сорбции ниже критической.

Причина КК — в образовании вогнутых менисков адсорбированной фазы, равновесное давление  $P$  над которыми определяется уравнением Кельвина

$$P/P_0 = \exp[-2\sigma V_m/(r_K RT)], \quad (9.1)$$

которое обсуждалось в главе 8 (здесь и далее  $r_K$  — равновесное значение кельвиновского радиуса кривизны). Формирование таких вогнутых менисков может быть вызвано искривленной формой поверхности пор или смыканием полимолекулярных адсорбционных пленок, растущих на их поверхности. Капиллярная конденсация начинает проявляться при определенной степени покрытия поверхности адсорбента, когда избыточная поверхностная энергия адсорбента в значительной степени скомпенсирована и определяющим является межмолекулярное взаимодействие адсорбат—адсорбат. Соответственно, теплота адсорбции на этой стадии практически равна теплоте конденсации данного адсорбата.

### 9.1. ОБРАТИМАЯ И НЕОБРАТИМАЯ КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Капиллярная конденсация возможна в обратимой и необратимой формах, их различие в том, что необратимая КК сопровождается гистерезисом, причем десорбционная ветвь всегда проходит выше адсорбционной (см. далее рис. 9.3, г и рис. 9.9). При обратимой КК адсорбционные и десорбционные ветви совпадают, но ее легко обнаружить при сопоставлении экспериментальной изотермы адсорбции (ИА) со стандартной ИА, измеренной на заведомо непопористой поверхности (см. раздел 5.4). Начнем с обратимой КК.

### 9.1.1. Обратимая капиллярная конденсация

На рис. 9.1 показаны простейшие модельные поры и их элементы, в которых происходит обратимая капиллярная конденсация. Здесь профиль *a* может соответствовать цилиндру или плоской щели с круглым, плоским или коническим дном, профиль *б* — это область контакта между сферами или цилиндрами, профиль *в* — конус или клиновидная щель, профиль *г* — полусферическая ямка или цилиндрический желоб.

Рассмотрим для примера обратимую КК в конических порах типа *a* или *в* с дополнительными пояснениями на рис. 9.2. Сначала на стенках поры образуется адсорбционная пленка толщиной  $t(P/P_0)$ . Термодинамический потенциал адсорбированной фазы на границе с собственным паром по мере роста этой пленки приближается к потенциалу обычной объемной жидкой фазы адсорбата. При некотором значении  $P/P_0$  на дне такой поры образуется мениск в форме сегмента сферы. Минимальный радиус кривизны этого мениска  $r_{\min}$  зависит от геометрии системы и толщины пленки  $t(P/P_0)$ , которая несколько уменьшает геометрические размеры пор.

Величина  $r_{\min}$  в конических порах может быть принята равной радиусу минимальной сферы  $R$ , вписанной в такой элемент с учетом толщины адсорбционной пленки  $t(P/P_0)$ , т. е.  $r_{\min} = R - t(P/P_0)$ . Но равновесное значение  $r_K(P/P_0)$  определяется уравнением (9.1). Поэтому если в данных условиях  $r_{\min} < r_K(P/P_0)$ , то должна произойти конденсация некоторого количества пара с объемным заполнением части этого элемента до образования мениска равновесной кривизны  $r_K(P/P_0)$ , которому соответствует, например, положение 3 на рис. 9.2. Увеличение значений  $P/P_0$  сопровождается дальнейшей конденсацией адсорбтива в количествах, обеспечивающих равновесные значения радиуса  $r_K(P/P_0)$  на границе пар/адсорбат, которые определяются уравнением

$$r_K = R_i - t(P/P_0), \quad (9.2)$$

где  $R_i$  — радиус конуса в месте расположения мениска,  $t(P/P_0)$  — равновесная толщина адсорбционной пленки на стенках. При снижении  $P/P_0$  происходит, соответственно, десорбция (испарение) части адсорбата с образованием мениска с меньшим равновесным радиусом кривизны. Поэтому процессы КК и испарения конденсата в таких элементах обратимы, профиль мениска однозначно связан с давлением и геометрией системы.

Аналогичные рассуждения применимы и для других показанных на рис. 9.1 простейших модельных элементов. В клиновидных капиллярах с профилями типа *a* или *в*, как и в зонах контакта цилиндрических стержней (профиль *б*), об-



Рис. 9.1. Профили простейших элементов модельных пор, в которых происходит обратимая капиллярная конденсация.

Поясн. см. в тексте.

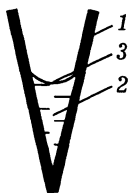


Рис. 9.2. Схема капиллярной конденсации в мезопоре конической формы:

1 — адсорбционная пленка на стенках поры толщиной  $t(P/P_0)$ ; 2 — образование мениска при смыкании адсорбционных пленок, 3 — кривизна мениска, равновесное давление  $P/P_0$ .

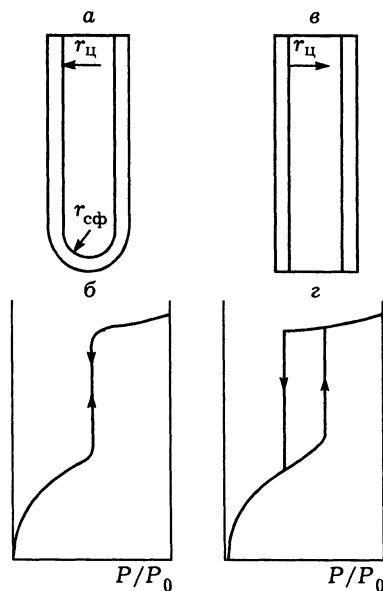


Рис. 9.3. Схема КК в цилиндрической поре «с дном» (а) и «без дна» (в); внизу показаны изотермы адсорбции (б и г). Двойные линии изображают равновесную адсорбционную пленку на стенках (по [4]).

Ост. поясн. см. в тексте.

разуются мениски с кривизной цилиндра, в профилях типа  $г$  — сферические мениски, а между сферами с профилем типа б — седловидные (нодоидные) мениски. Последние в пределе образуют катеноидный мениск с нулевой кривизной, равновесное давление над которым равно давлению над плоской поверхностью. Но такая ситуация характерна только для пор между изолированной парой сфер. Ситуации, возникающие в системах из большого числа контактирующих сфер, рассмотрены ниже.

Наиболее типичная обратимая КК происходит в элементах, геометрия которых допускает при увеличении  $P/P_0$  плавный рост равновесного радиуса кривизны  $r_K$ . В этих случаях положение мениска в порах однозначно определяется равновесным давлением. Эти условия выполняются для профилей б—г и конической части профиля а на рис. 9.1, а в более общем случае — при перемещении мениска смачивающей жидкости через монотонно расширяющиеся элементы пор. Но в элементах с постоянными формой и сечением, подобных части профиля а на рис. 9.1, ситуация существенно другая. Для пояснения рассмотрим особенности капиллярной конденсации в цилиндрических порах «с дном», а затем «без дна» (рис. 9.3).

Дно в показанном на рис. 9.3, а элементе может быть плоским, полусферическим или коническим, т. е. иметь форму, обеспечивающую типичную обратимую КК по рассмотренному выше механизму. В итоге такой обратимой конденсации на дне капилляра образуется сферический мениск с равновесным радиусом кривизны  $r_K$  ( $P/P_0$ ), который в данной модельной ситуации без изменений размера и формы может перемещаться по цилиндрической части вплоть до открытого торца капилляра. Это перемещение происходит при постоянном равновесном значении ( $P/P_0$ ), и формирует вертикальный участок на изотерме адсорбции (см. рис. 9.3, б). Соответст-

вующие значения  $r_K$  и  $(P/P_0)_r$  могут быть названы критическими для данного капилляра. Заполнение этого капилляра при критическом давлении  $(P/P_0)_r$  завершается образованием сферического мениска на торце капилляра с тем же радиусом кривизны  $r_K$ . Дальнейшее повышение давления приводит к некоторой дополнительной конденсации, связанной с уменьшением кривизны мениска, в пределе — до образования плоского мениска при  $P/P_0 = 1,0$ . Десорбция в такой модельной системе полностью обратима: сначала происходит испарение из открытой торцевой части с увеличением кривизны мениска вплоть до того же критического значения  $r_K$ , при котором мениск может перемещаться по цилиндрической части капилляра.

Капиллярная конденсация в модели «плоская щель с дном» происходит подобным образом и отличается лишь образованием и перемещением мениска с поверхностью в виде полуцилиндра и, соответственно, своими критическими значениями давления  $(P/P_0)_r$  и радиуса кривизны  $r_K$ , которые определяются кривизной цилиндрической поверхности и геометрией элемента. Форма ИА в этом случае также подобна показанной на рис. 9.3, б.

Отличительная особенность обратимой КК в подобных профилях с постоянными размерами и формой в том, что в пределах такого профиля все положения мениска жидкости с критическими размерами соответствуют равновесию. В результате при ограниченном количестве адсорбата в системе мениск жидкости может остановиться в любом положении в пределах этого профиля, так как неполное заполнение капилляра не противоречит условию равновесия. В реальных экспериментальных измерениях ИА порции адсорбтива, дозируемые для повышения или снижения давления, обычно существенно превышают необходимые для полного заполнения или освобождения индивидуальных пор такой формы. Поэтому на практике обычно реализуются давления, которые больше или меньше критических для рассматриваемых элементов, в результате происходит спонтанное заполнение или освобождение последних. Тем не менее, отмеченные особенности отличают квазиобратимую КК в элементах с постоянными размерами от чисто обратимой конденсации в элементах с расширяющимися размерами.

Капиллярная конденсация в элементах с уменьшающимися с ростом адсорбционной пленки размерами имеет свои более существенные отличительные особенности. Именно для таких ситуаций типична необратимая КК, примером которой является конденсация в модели «цилиндр без дна» (см. рис. 9.3, в, г).

### 9.1.2. Необратимая капиллярная конденсация в цилиндрических порах

На рис. 9.4 наглядно показана последовательность адсорбционных и капиллярно-конденсационных процессов в модели «цилиндр без дна», рассчитанная методом Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля [5].

Положения а—в на рисунке 9.4 соответствуют образованию моно- и полимолекулярной адсорбционной пленки на поверхности стенок при увеличе-



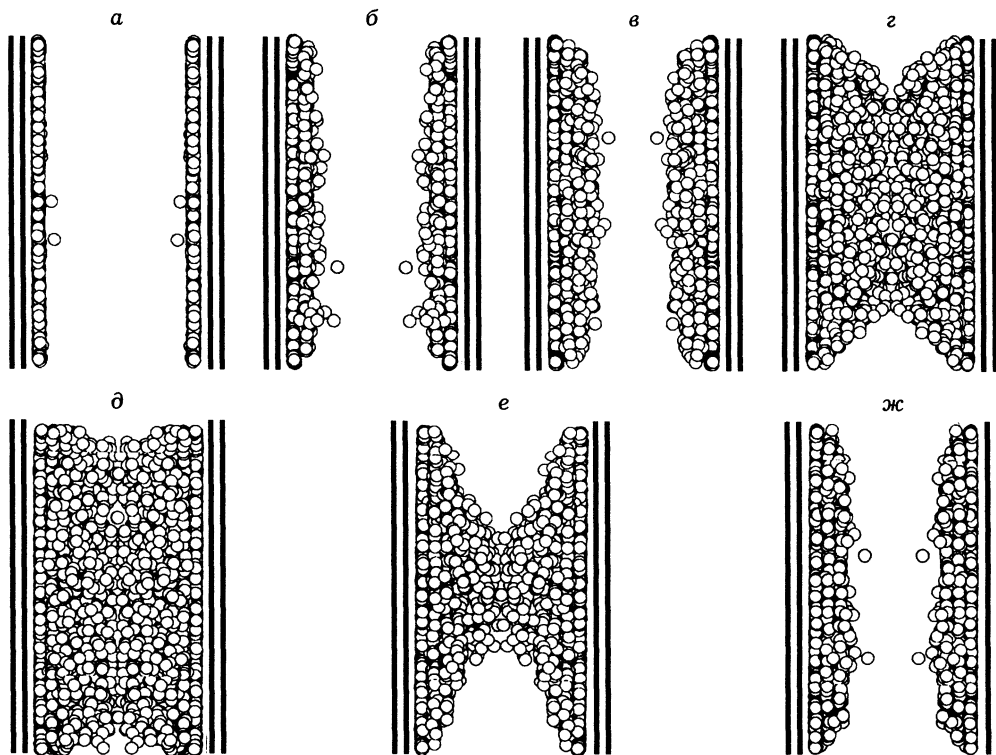


Рис. 9.4. Типичные молекулярные конфигурации аргона при адсорбции, капиллярной конденсации и десорбции при 77 К в цилиндрическом капилляре из графита диаметром 4,78 нм, рассчитанные методом МК [5].

Поясн. см. в тексте.

нии значений  $P/P_0$ . Вблизи открытых торцов капилляра пленка тоньше, что обусловлено более слабым взаимодействием адсорбата с адсорбентом. В положении *в* достигается предельная величина адсорбции, предшествующая капиллярной конденсации (см. рис. 9.3, *г*). При значении  $P/P_0 \sim 0,75$  происходит спонтанная КК в центральной части трубки с переходом к конфигурации *г*. При дальнейшем увеличении относительного давления  $P/P_0$  дополнительная конденсация обусловлена обратимым заполнением менисков на торцах капилляра (конфигурация *д*) вплоть до образования почти плоской поверхности конденсата при  $P/P_0 = 1,0$ . Конфигурации *е* и *ж* соответствуют десорбционной ветви изотермы, начинающейся у торцов капилляра, сопровождающейся образованием менисков, которые постепенно углубляются (конфигурация *е*) до момента смыкания в центральной части капилляра. При этом происходит спонтанная десорбция части молекул с образованием адсорбционной пленки на поверхности (конфигурация *ж*). Изотерма адсорбции по форме подобна показанной на рис. 9.3, *г*. Качественно подобная последовательность configura-

ций адсорбата следует и из классического анализа КК на основе уравнения Кельвина.

Причина гистерезиса в рассмотренных капиллярах постоянного сечения по классической модели в том, что их спонтанное заполнение на адсорбционной ветви определяется критической кривизной цилиндрического мениска, образующегося на внутренней поверхности капилляра, а спонтанная десорбция — критической кривизной сферических менисков, образующихся на торцах заполненного капилляра. Из того, что средний радиус кривизны цилиндра равен  $2R$ , а сферы —  $R$ , из уравнения Кельвина (9.1) следует, что даже без учета толщины адсорбционной пленки относительное давление спонтанного заполнения таких пор при адсорбции больше давления, соответствующего спонтанной десорбции [1—4].

Существует ряд других объяснений капиллярно-конденсационного гистерезиса, основанных на моделях из комбинаций простейших элементов. Кратко рассмотрим эти модели на основе классического термодинамического приближения.

### 9.1.3. Необратимая капиллярная конденсация в других моделях пор

Альтернативная теория гистерезиса основана на моделях «бутылкообразных» пор (рис. 9.5). Общее свойство таких моделей в том, что замкнутая полость с максимальным размером  $R_n$  связана с общим объемом системы через сужение («горло») с минимальным размером  $R_r < R_n$ . Эти модели являются комбинациями рассмотренных выше простейших элементов, например, сферического и цилиндрического (рис. 9.5, а) или двух цилиндрических капилляров разного размера (рис. 9.5, б). Модель таких «бутылкообразных» пор сыграла важную роль в развитии теории КК. Исходная идея такой модели была предложена Кремером в 1931 г., а затем подробно разработана в работах Мак Бена (1935 г.) и Рао (1941 г.).

Согласно этой модели, момент заполнения при адсорбции определяется радиусом сферического мениска, образующегося в широкой части полости  $R_n$ , а момент освобождения при десорбции — радиусом сферического мениска  $R_r$ , который образуется в узкой части — горле. Более детальный анализ показывает, что заполнение и освобождение таких пор зависят от соотношения размеров  $R_n$  и  $R_r$  [3, 4]. При  $R_n/R_r \leq 2$  спонтанная конденсация начинается в полости и сопровождается полным заполнением всего капилляра, включая горло. Испарение из такого элемента начинается с образования полусферического мениска критического размера в горле и продолжается до полного

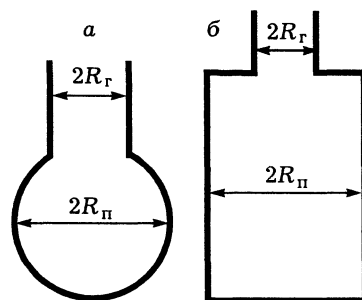


Рис. 9.5. Простейшие варианты модели «бутылкообразных» пор.

Поясн. см. в тексте.

испарения из полости, в которой останется только адсорбционная пленка на поверхности. Если записать уравнение Кельвина в упрощенном виде как  $P/P_0 = \exp(-2K/r_K)$ , где  $K = \sigma V_m / (RT)$ , то спонтанное заполнение «бутылкообразной» поры с размерами  $R_n/R_r < 2$  должно происходить при  $(P/P_0)_A = \exp[-K/(R_n - t(P/P_0))]$ , а освобождение — при  $(P/P_0)_D = \exp[-K/(R_r - t(P/P_0))]$ , что в итоге дает изотерму адсорбции типа показанной на рис. 9.3, з.

В ситуациях, когда  $R_n/R_r > 2$ , возможна сначала спонтанная КК в области горла, а затем, при увеличении давления до критического для полости, и ее спонтанное заполнение. Это приводит к появлению двух вертикальных участков на адсорбционной ветви ИА, соответствующих заполнению горл и полостей. Но спонтанное заполнение горла, как и любого цилиндрического капилляра с открытыми концами, невозможно при  $L/R_r \rightarrow 0$ , где  $L$  — длина цилиндрической части горла радиуса  $R_r$ . Поэтому адсорбционно-десорбционные процессы в «бутылкообразных» порах с малой длиной сужений-горл не зависят от соотношения  $R_n/R_r$  и должны проходить по единому механизму, описанному для ситуации, когда  $R_n/R_r \leq 2$ , т. е. адсорбция определяется размером полости  $R_n$ , а десорбция — размером горла  $R_r$ .

Гистерезис в узких щелевидных порах объясняют тем, что на стадии адсорбции КК нет (плоская поверхность). Но если в ходе адсорбции происходит смыкание адсорбционных слоев, растущих на противоположных стенках, то это приводит к образованию искривленного мениска (в виде полуцилиндрической поверхности для пластин бесконечного размера или профилей более сложной формы, в том числе имеющих разные знаки главных радиусов кривизны, см. рис. 8.7, б). Десорбция определяется изменением кривизны этого мениска, и в результате десорбционная ветвь изотермы должна проходить выше адсорбционной.

Наконец, еще одна распространенная простейшая ситуация, приводящая к гистерезису, связана с особенностями процессов в системах из агрегатов (ансамблей) дискретных частиц. Ранее уже рассмотрены особенности обратимой КК в зоне контакта двух сферических частиц (см. рис. 9.1, б). Однако

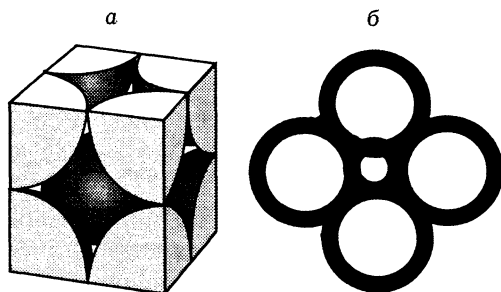


Рис. 9.6. Элемент простой кубической упаковки шаров равного размера (а) и его торцевое сечение с адсорбированным слоем молекул (б).

ситуация существенно изменяется, если рассматривается не изолированная пара шаров, а более или менее плотная упаковка из достаточно большого числа шаров. На рис. 9.6 приведен элемент простейшей кубической упаковки шаров равного размера, где на фрагменте б показано одно из торцевых сечений. В таком элементе между шарами образуется полость, которая ограничена шестью сужениями-горлами.

Из чисто геометрических соображений следует, что радиус по-

лости  $R_n$  равен  $0,732R$ , где  $R$  — радиус вписанного шара, а радиус горла  $R_r = 0,414R$ . Такую модельную систему можно рассматривать как усложненную разновидность «бутылкообразной» модели, где одна полость связана с шестью горлами равного размера.

Начальная стадия адсорбционных процессов в такой модели аналогична процессам в модели пары шаров. Сначала происходит моно- и полимолекулярная адсорбция на всей доступной поверхности с образованием выделенной на рисунке черным цветом адсорбционной пленки толщиной  $t(P/P_0)$ . Затем у мест контактов начинается обратимая КК с образованием нодоидных менисков, радиусы кривизны которых увеличиваются в соответствии с уравнением (9.1). Но мениски в такой плотной упаковке шаров не могут расти вплоть до образования катеноида. При некотором значении  $P/P_0$ , которое зависит от размера шаров и угла между их центрами, происходит стыковка соседних менисков с образованием новой конфигурации поверхности мениска (см. рис. 9.6, б). В первом приближении эту конфигурацию можно представить элементами сфероидальной поверхности, радиус кривизны который меньше радиуса индивидуальной нодоидных менисков. Равновесное давление пара в такой сфероидальной полости меньше окружающего, в результате происходит спонтанная КК с заполнением полости. В общем случае полость может заполняться как за счет конденсации пара, так и за счет переноса жидкой фазы из соседних зон под действием возникающего перепада давления по закону Лапласа.

В итоге устанавливается новая равновесная ситуация, при которой полость между шарами заполнена конденсатом, а мениски на границе раздела с паром имеют равновесные радиусы кривизны, которым в первом приближении можно приписать полусферическую форму. Десорбция в такой модели определяется уже не размером полости, а размером горл и поэтому происходит при меньших давлениях, что и приводит к гистерезису с изотермой типа показанной на рис. 9.3, г.

В работе А. П. Карнаухова [4] детально рассмотрены особенности капиллярно-конденсационного гистерезиса в элементах из регулярно упакован-

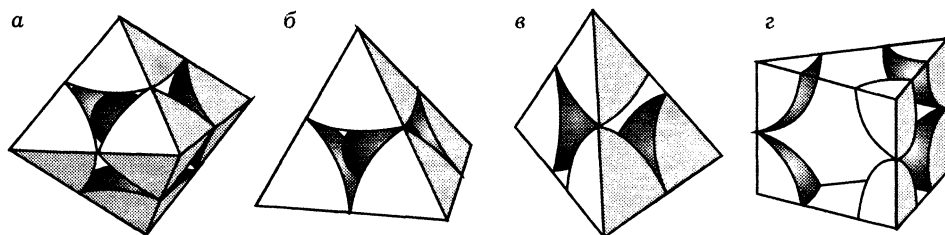


Рис. 9.7. Характерные элементарные поры, формирующиеся в системах из регулярно упакованных шаров разного размера.

Поры типа а и б образуются в плотнейших регулярных упаковках с величиной координационного числа  $n = 12$ , поры типа в — в упаковках с  $n = 8$  и поры типа г — в упаковках с  $n = 4$  [4].

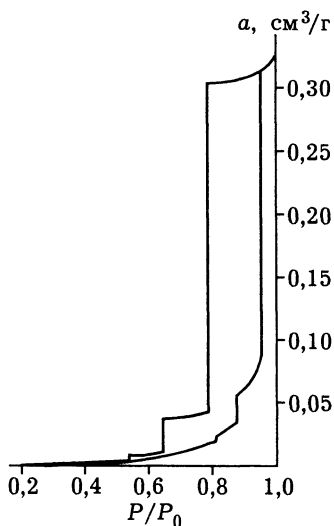


Рис. 9.8. Изотерма КК азота, рассчитанная для глобулярной модели, составленной из определенного набора регулярных элементарных пор (цит. по [4]).

Поясн. см. в тексте.

Постоянными, расширяющимися или сужающимися размерами. Тем не менее, модели КК в индивидуальных порах простейшей формы остаются пока основной стандартного анализа как традиционных, так и новомодных расчетов распределения пор по результатам капиллярно-конденсационных измерений (см. в разделе 7.5).

На рис. 9.9 приведена классификация характерных типов формы петель капиллярно-конденсационного гистерезиса, предложенная комиссией IUPAC [3]. Эта классификация основана на проведенном де Буром анализе ситуаций в ряде индивидуальных пор простейшей формы. Цитируем рекомендации IUPAC: «каждый тип петли гистерезиса связан с определенным типом пористой структуры. Петли типа Н1 характерны для агломератов или таблеток из сферических частиц — глобул, однородно упакованных и близких по размеру. Для некоторых глобулярных систем, например, силикагелей, характерен тип Н2, однако, в этом случае распределение и форма пор неоднородны. Типы Н3 и Н4 получены для адсорбентов, имеющих щелевидные поры или, как в случае Н3, состоящих из плоскопараллельных частиц. Изотермы типа 1 с гистерезисом типа Н4 указывают на наличие микропористости».

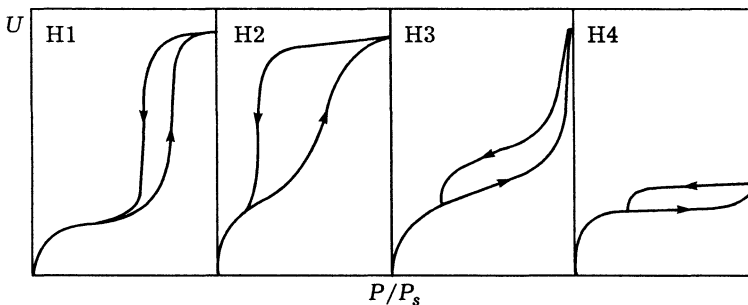
Однако в работе [6] методом адсорбционного численного эксперимента (АЧЭ) на модельных решетках взаимосвязанных пор было показано, что все

ных монодисперсных шаров, которые соответствуют кристаллическим упаковкам с разными значениями координационного числа  $n$  (т. е. числа шаров, с которыми в бесконечной упаковке контактирует каждый произвольно выбранный шар). На рис. 9.7 показаны характерные элементы таких упаковок и образующиеся элементарные поры между шарами. Дополнительно на рис. 9.8 приведена ИА, рассчитанная для набора таких элементарных пор при их определенном соотношении (поры типа  $a$  и  $b$  — 2,5 %, типа  $v$  — 12,5 %, поры в кубической упаковке — 65 % и поры типа  $z$  — 20 %).

Ступенчатый вид такой изотермы обусловлен спонтанными процессами заполнения и освобождения элементов разных типов, но в целом такая изотерма по внешнему виду приближается к реальным ИА (рис. 9.9).

Рассмотренные теории гистерезиса объясняют это явление процессами в простейших индивидуальных порах или составленных из них простейших индивидуальных элементах.

Но структура большинства реальных пористых тел образована сложной комбинацией чередующихся и взаимосвязанных участков с по-



**Рис. 9.9.** Характерные типы петель капиллярно-конденсационного гистерезиса по классификации IUPAC [3].

четыре типа гистерезиса могут быть получены при одних и тех же морфологии, размерах и плотности распределения пор. Эти расчеты проведены на решетках, составленных из сфероидальных полостей, связанных узкими цилиндрическими порами или случайным взаимным внедрением соседних сферических полостей друг в друга. Изменение формы петли гистерезиса обеспечивалось путем варьирования размера и координационного числа решетки, соотношения величин удельной поверхности, размещенной внутри и на внешней границе решетки и, дополнительно, введением некоторого объема микропор, связанных с поверхностью полостей.

Поэтому рекомендации IUPAC весьма неоднозначны, так как полностью игнорируют взаимосвязь пор. Ранее к подобному выводу пришел Эверетт [2], который пытался создать общую теорию адсорбционного гистерезиса на основе моделей из простейших элементов пористого тела, действующих как отдельные независимые домены. Главный вывод из его исследований — в необходимости учета взаимосвязи пор, влияющей на процессы как адсорбции, так и десорбции. Такие подходы сейчас интенсивно развиваются, важнейшие из них рассмотрены в главе 11. Но эти подходы пока еще не доведены до совершенства, и в практике современных исследований, как на основе классического термодинамического подхода, так и методов молекулярного моделирования пока используются упрощенные модели.

## 9.2. РАСЧЕТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЗОПОР ПО ИЗОТЕРМАМ АДСОРБЦИИ

Традиционные методы расчета PSD (pore size distribution) базируются на моделях индивидуальных пор простейшей формы в виде: прямых цилиндров постоянного сечения «с дном» или «без дна», плоских щелей и пор между элементами из регулярно упакованных монодисперсных сферических глобул [3, 4]. Такие расчеты обычно проводят для области кельвиновских радиусов от 3 до 50 + 100 нм. Нижний предел ограничен диапазоном применимости уравнения Кельвина, а верхний определяется погрешностями измерения давления вблизи  $P/P_0 \sim 1,0$  и низкой скоростью установления равновесия в этой области.

Алгоритм большинства современных методов расчета PSD базируется на модификациях численного решения уравнения Уилера для баланса объема при адсорбции или десорбции в системе непересекающихся капилляров постоянного сечения [3, 7]:

$$V(r) = V_S - \int_R^{\infty} \pi(r-t)^3 L(r) dr. \quad (9.3)$$

Здесь  $V(r)$  — объем пор с размерами  $r \geq R$ , где  $R = R(P/P_0)$  — функция, задаваемая уравнением Кельвина. Величина  $V_S$  — суммарный объем пор, определяемый по предельно достигнутой величине адсорбции (предполагается, что к этому моменту все поры заполнены),  $L(r)$  — суммарная длина капилляров с радиусами  $r + dr$ ,  $t$  — толщина адсорбционной пленки на поверхности (задаваемая как функция  $t(P/P_0)$ ). В большинстве модификаций этого метода функция  $L(r)$  под знаком интеграла заменяется на эквивалентные выражения  $A(r)/2\pi r$  или  $V(r)/r^2$ , где  $A(r)$  — геометрическая поверхность пор с размерами  $r \geq R$ . В практических расчетах интегралы обычно заменяются суммами.

Исходная модель Уилера была предложена для системы из параллельно расположенных прямых цилиндрических капилляров, открытых с двух концов, но при введении соответствующих коэффициентов формы может быть распространена и на другие простейшие формы пор. Такие модификации метода расчета PSD были предложены Шаллом (1948 г.), Барретом, Джойнером и Халендой (1951 г.), Кренстоном и Инкли (1960 г.), Доллимором и Хилом (1970 г.) и др. (ссылки см. в [3, 4]). Эти методики отличаются выбором геометрической модели пор (цилиндрические капилляры «с дном», полости между регулярно упакованными монодисперсными глобулами или плоскощелевидные поры), адсорбционной или десорбционной ветви для проведения расчетов (чаще используется десорбционная ветвь), способами разбиения экспериментальной изотермы на интервалы и расчета средних значений  $r$  для каждого интервала, расчетом вклада полимолекулярной адсорбции на стенках освобожденных пор (т.е. видом используемой функции  $t(P/P_0)$ ).

В работах С. Брунауэра [10] предложен «безмодельный» метод расчета PSD с использованием в качестве характерного размера гидравлического радиуса пор. Однако в неявном виде и этот метод требует включения модельно-геометрических допущений и в результате не обладает заметными преимуществами. В современной практике наиболее употребительны методы Баррета, Джойнера и Халенды (метод БДХ) и метод Доллимора и Хила (метод ДХ), базирующиеся на модели «цилиндры с дном» и десорбционной ветви изотермы. Иногда используется метод ДББ, основанный на работах Дерягина, де Бура и Брукхоффа и предусматривающий более сложный расчет функции  $t(P/P_0)$ . Подробное описание детальных расчетных алгоритмов, используемых в этих методах, дано в [3, 4]. Здесь ограничимся принципиальным описанием этих методик.

Принимается, что мениск при десорбции имеет идеальную полусферическую форму, не искаженную действием силового поля стенок пор. Плот-

ность адсорбата приравняется плотности нормальной жидкости, а равновесное давление пара определяется уравнением Кельвина. Расчеты во всех случаях начинаются от предельных величин адсорбции при максимально достигнутых в эксперименте значениях  $P/P_0$ . Обычно предполагается, что при этом все пористое пространство заполнено сконденсировавшимся адсорбатом.

Уравнение Кельвина для адсорбции азота при 77 К и сферических менисков записывается в виде

$$r_K = 0,4078/\lg(P_0/P) \text{ [нм]}. \quad (9.4)$$

При этом, например, максимальным значениям  $P/P_0 = 0,95, 0,98$  и  $0,99$  соответствуют значения кельвиновских радиусов 18,3, 46,5 и 93,4 нм, при  $P/P_0 = 0,9995$  получим  $r_K = 1877$  нм и т. д., т. е. в области  $P/P_0 \rightarrow 1,0$  погрешность определения размера пор очень чувствительна к точности измерения  $P/P_0$ . На практике предельный размер измеряемых этим методом пор — около 50 нм для обычных установок и около 100 нм — для наиболее прецизионных.

Изотерма адсорбции разбивается на интервалы по оси давлений, для каждого интервала принимается среднее значение кельвиновского радиуса  $r_K$ . На первом шаге расчета десорбция происходит из пор наибольшего размера  $R$ , который связан с  $r_K$  соотношением

$$R = r_K(P/P_0) + t(P/P_0), \quad (9.5)$$

так как на стенках освобожденного капилляра остается адсорбционная пленка равновесной толщины  $t(P/P_0)$ .

При заданной модельной форме капилляров и известному из ИА десорбированному объему рассчитывается геометрическая поверхность  $A$  и объем  $V$  капилляров, а также величина поверхности  $A(t)$ , покрытая адсорбционной пленкой. На каждом следующем шаге расчета учитывается десорбция как из утончающейся адсорбционной пленки  $t(P/P_0)$  со всей поверхности уже освободившихся капилляров, так и из объема сердцевин освобождающихся капилляров с радиусом  $r_K(P/P_0)$ . В ходе таких расчетов производят суммирование поверхности освободившихся пор, покрытой адсорбционной пленкой, по которой рассчитывают геометрическую поверхность соответствующих цилиндрических капилляров. Далее также рассчитывают геометрический объем освободившихся капилляров, результаты суммируют, получая графики ку-

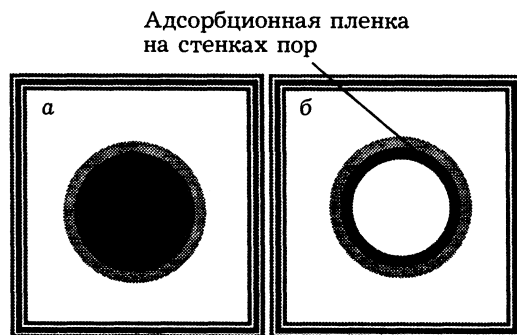


Рис. 9.10. Схема расчета размеров пор:

а — исходное состояние, цилиндрический капилляр радиуса  $R$  полностью заполнен конденсатом; б — состояние после освобождения сердцевин пор с кельвиновским радиусом  $r_K(P/P_0)$ , на стенках остается адсорбционная пленка толщиной  $t(P/P_0)$ .



мулятивного (интегрального) и дифференциального распределения объема и поверхности пор по радиусам соответствующих цилиндрических капилляров. Аналогично проводят расчеты в рамках модели плоскощелевидных пор и других пор простейшей геометрии [3].

На рис. 9.11 показана ИА с петлей гистерезиса и полученные из нее графики PSD, рассчитанные по адсорбционной и десорбционной ветвям петли гистерезиса.

Эта ИА измерена на механической смеси двух пористых тел с узким распределением пор по размерам, максимумы PSD, рассчитанные по десорбционной ветви изотермы, согласуются с полученными при анализе ИА на чистых компонентах смеси. Расчет по адсорбционной ветви изотермы дает размытый график с одним максимумом, который не выражает особенности текстуры компонентов смеси. Этот эффект — одна из причин, по которым для расчетов распределения предпочтительнее использовать именно десорбционную ветвь петли КК гистерезиса.

Приводимое в литературе сопоставление разных методик расчета распределения пор с использованием одной и той же модели (цилиндрических пор) и ИА азота на разных мезопористых системах показывает, что разные методики обычно дают похожие графики распределения [8]. Обычно эти графики взаимно несколько смещены по оси размеров, что в основном обусловлено видом используемой функции  $t(P/P_0)$  и способами ее учета (чаще всего применяется уравнение Френкеля—Хелси—Хилла или уравнения, получен-

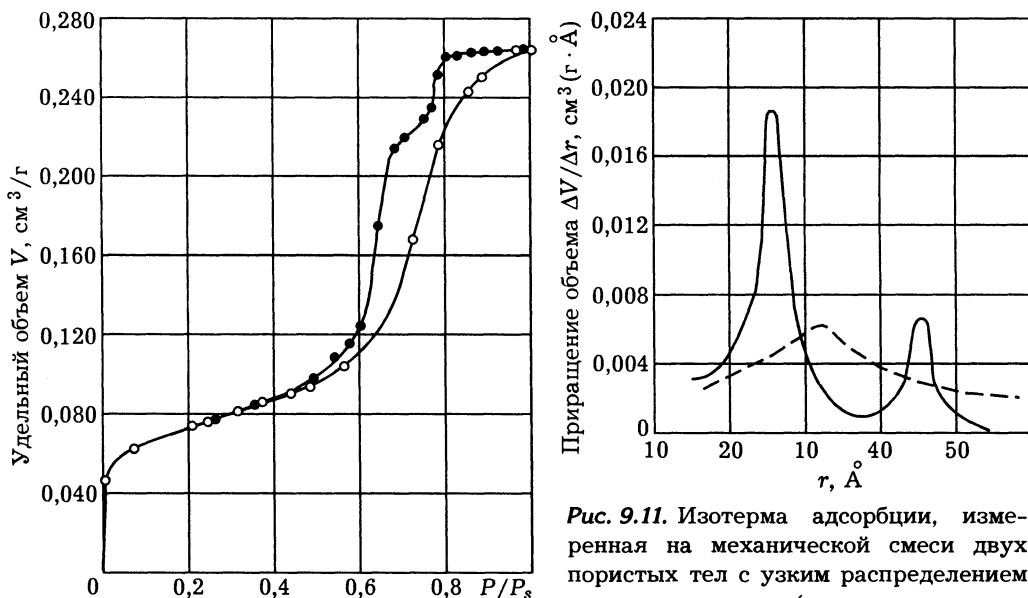


Рис. 9.11. Изотерма адсорбции, измеренная на механической смеси двух пористых тел с узким распределением пор по размерам (при расчете по десорбционной ветви петли КК) и рассчитанные из этой изотермы графики PSD: сплошная линия — расчет по десорбционной ветви, штрих — по адсорбционной ветви.

ные интерполяцией экспериментальных СИА (см. раздел 5.4.1)). Наибольшее смещение характерно для метода ДББ из-за специфического расчета значений  $t(P/P_0)$ . Сопоставление результатов анализа одних и тех же изотерм по разным моделям (цилиндрические или щелевидные поры, поры между монодисперсными сферами) обычно также приводит к близким интегральным и дифференциальным графикам PSD. Наиболее заметные различия возникают лишь между результатами расчета по адсорбционной ветви по моделям цилиндров «с дном» и «без дна», что связано с разной формой менисков в момент спонтанной конденсации.

Сравнительно слабое влияние геометрических моделей на результаты расчета можно объяснить тем, что максимум расчетного распределения объема пор во всех случаях должен определяться положением максимума производной  $da/d(P/P_0)$ , т. е. в любом случае существенно зависит именно от текстуры пористого тела. Но в целом вопрос о соответствии между реальными геометрическими характеристиками пористого тела и рассчитанными из адсорбционных данных на основе обычно применяемых простейших геометрических моделей до недавнего времени оставался весьма проблематичным из-за отсутствия достаточно совершенных модельных пористых систем с известными геометрическими характеристиками.

Ситуация изменилась после появления мезопористых мезофазных материалов (МММ) типа МСМ-41, описанных впервые в 1992 г. Мезопористая структура МММ такого типа образована гексагональными мезопорами одинакового размера, который можно направленно регулировать в диапазоне 3 + 5 нм и более. Эти мезопоры ориентированы параллельно друг другу, и образуют гексагонально упорядоченную структуру, т.е. идеальную модельную систему из непересекающихся пор одинаковой формы.

Особенности структуры МММ рассмотрены в главе 18, а здесь отметим, что стандартные методы расчета их мезопор (методы БДХ, ДХ, ДББ), а также современные численные методы молекулярного моделирования дают значения, которые на 20—30 % ниже результатов более надежных независимых измерений. Основная причина расхождений с расчетами классическими методами — в численных значениях коэффициентов уравнения ФХХ (2.24), по которому рассчитываются значения  $t(P/P_0)$ .

### 9.3. ОСОБЕННОСТИ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ В СИСТЕМАХ ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ ПОР

В большинстве реальных ситуаций пористое пространство не образовано индивидуальными, непосредственно связанными с внешней поверхностью порами простейшей формы, а представляет лабиринт из пересекающихся пор разных размера и формы. Конечно, природа многообразна и системы из непересекающихся пор постоянного сечения хорошо моделируют структуру МММ типа МСМ-41, хризотилового асбеста или оксидных пленок, получаемых анодным окислением металлов (такую же простую структуру имеют некото-

рые цеолиты, например, типа *L* или анальцима и т. д.). Однако, структура подавляющего большинства пористых материалов имеет нерегулярное строение и наиболее близкая для них модель — именно трехмерный статистический лабиринт из пересекающихся пор разных размеров и формы с чередующимися расширениями и сужениями. Дополняющий (как негатив дополняет позитив) лабиринт образует каркас твердой фазы. Подобные модели рассмотрены в главе 11, а здесь кратко рассмотрим некоторые дополнительные эффекты, возникающие в простейших комбинациях взаимосвязанных пор.

В [9] проведен численный анализ особенностей КК в сфероидальных полостях, имеющих одинаковые радиусы, но разное число равновеликих окон (горл)  $Z$ , связывающих их с соседними полостями. В расчетах использовалось уравнение Кельвина с учетом дополнительного вклада поля адсорбционных сил на основе DFT (см. раздел 7.5). Из этих расчетов следует, что увеличение  $Z$  существенно повышает численные значения  $(P/P_0)_{кр}$ , соответствующие моменту спонтанной КК в полости. В результате проявляется своеобразный эффект «запаздывания»: чем больше  $Z$ , тем позже (при более высоких  $P/P_0$ ) происходит спонтанное заполнение полостей даже одинакового радиуса. Этот эффект приводит к тому, что размеры полостей, формально рассчитанные по уравнению Кельвина, увеличиваются с ростом числа окон  $Z$  и существенно превышают заданные при моделировании текстуры. В первом приближении этот эффект формально следует из приведенного в главе 8 уравнения Гаусса (8.13), которое может быть переписано в виде

$$|dV/dA|_r = r/2, \quad (9.6)$$

где  $V$  и  $A$  — объем и поверхность полости,  $r$  — ее средний радиус кривизны. Окна в сферической полости вырезались путем удаления сферических сегментов (рис. 9.12), при этом объем сокращается гораздо меньше, чем поверхность, что в основном и определяет увеличение расчетных значений среднего радиуса кривизны  $r$ .

Такие особенности заполнения при адсорбции (и освобождения при десорбции) индивидуальных «многогорлых» полостей использованы для численного моделирования адсорбционно-десорбционных процессов в модельном пористом пространстве, образованном решеткой из пересекающихся сферических полостей [9]. Расчеты проведены на решетках в виде куба, сторона которого

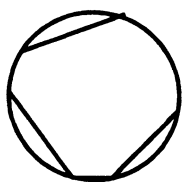


Рис. 9.12. Схема формирования окон в сферической полости.

содержала 75 полостей, т.е. общее число пересекающихся сфероидальных полостей было равно  $75^3 = 421\,875$ . Все сфероидальные полости в этой модели имели одинаковый радиус 5 нм. Размеры окон (горл) были распределены случайным образом в интервале радиусов  $1,4 + 4,2$  нм, а значения  $Z_i$ , соответствующие координационному числу решетки пор, случайно изменялись от 6 до 1. В расчетах использована перколяционная процедура зондирования (см. раздел 11.3, а также в [6]). Согласно этой процедуре,

на каждом шаге численного адсорбционного или десорбционного эксперимента после спонтанного заполнения (при адсорбции) или освобождения (при десорбции) каждой полости анализировались ситуации во всех расположенных рядом полостях вплоть до нахождения полостей, в которых при данном давлении паров адсорбтива спонтанные процессы адсорбции или десорбции отсутствуют. Полученная ИА показана на рис. 9.13, а, кривая 1. Пунктиром показана расчетная ИА (2) для тех же полостей, но заполняющихся без учета связности пор в решетке.

Первый существенный результат такого моделирования в том, что независимое заполнение отдельных полостей происходит только на начальном этапе КК и охватывает только полости с минимальными значениями  $Z_i$ . Но заполнение таких полостей уменьшает число открытых окон в соседних полостях, непосредственно с ними связанных, которые имеют более высокие значения  $Z_i$ . В результате эти соседние полости переходят в разряд полостей с  $(Z_i - 1)$  окном, что, согласно эффекту «запаздывания», снижает критическое давление, соответствующее их спонтанному заполнению. Таким образом, заполнение полостей «провоцирует» заполнение соседних полостей того же размера, но имеющих более высокие значения  $Z_i$ . Это приводит к кооперативному механизму заполнения групп полостей, который интенсифицируется с

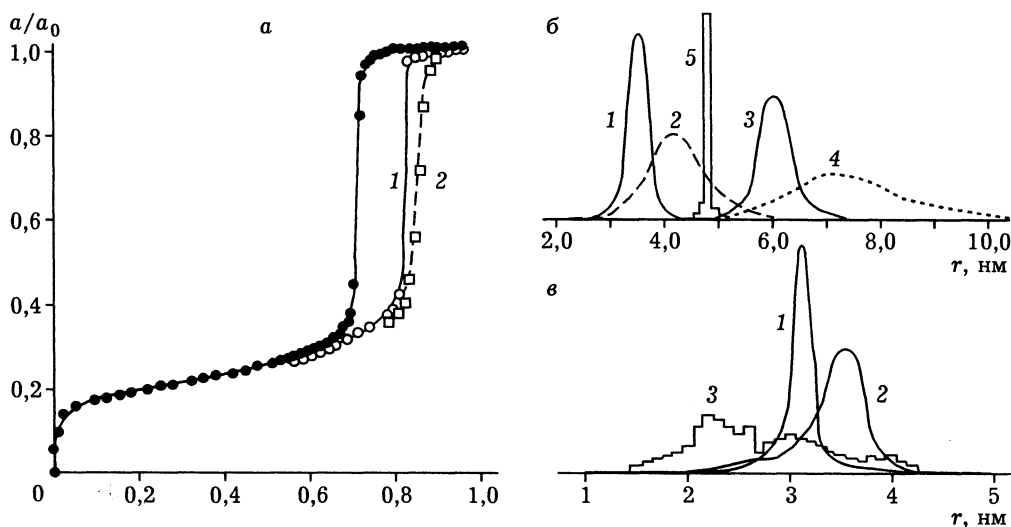


Рис. 9.13. Результаты численного моделирования КК в решетке сферических полостей, с переменным числом окон:

а — ИА, адсорбционная ветвь 1 рассчитана для модели взаимосвязанных, а ветвь 2 — индивидуально заполняемых полостей; б — результаты расчета распределения объема полостей по адсорбционной ветви изотермы: 1, 3 — ветвь первой, 3, 4 — ветвь второй изотермы, 1, 2 — модель «цилиндры без дна», 3, 4 — модель «цилиндры с дном», 5 — заданное распределение полостей; в — расчеты по десорбционной ветви ИА (2), 1 — результаты расчета по методологии метода ртутной порометрии, 3 — распределение окон, заданное при моделировании.

ростом числа уже заполненных. В области крутого подъема ИА механизм такого кооперативного заполнения становится преобладающим.

Рассмотрим теперь другую группу важных результатов данной работы. На рис. 9.13, б представлены полученные в этих численных экспериментах графики распределения полостей по размерам, рассчитанные в рамках стандартной модели непересекающихся цилиндрических пор по адсорбционной ветви ИА. Из рис. 9.13 следует, что при заданном среднем размере полостей 5 нм расчетный средний размер равен  $5 \pm 1,5$  нм, что представляется вполне удовлетворительным для таких разных геометрических моделей. Интересно отметить, что среднее арифметическое из размеров для двух моделей почти точно совпадает с заданным геометрическим размером.

На рис. 9.13, в приведены результаты расчетов по десорбционной ветви, которые сравниваются с заданным распределением окон по размерам, дополнительно приведены результаты расчетов методом РП. При относительной близости графиков PSD, полученных по десорбции и РП, эти гистограммы радикально отличаются от заданной. Они обе сильно смещены в область крупных горл, при этом значительная часть горл малого размера просто не измеряется. Этот эффект находит естественное объяснение с позиций теории перколяции в решетках взаимосвязанных пор, которая подробно рассмотрена в разделе 11.3. Здесь лишь отметим, что рис. 9.13, в наглядно показывает, что расчеты по десорбционным ветвям ИА или методом РП дают лишь «перколяционные» горла, определяющие связь полостей с внешней поверхностью пористого тела.

Численные методы, рассмотренные выше и в более общем виде — в главе 6, в последнее время все чаще используются для расчета PSD и уже начинают вытеснять традиционные методы, базирующиеся на уравнении Кельвина. Правда, не следует забывать, что пока и эти методы дают PSD только в рамках простейших геометрических моделей пористого пространства, хотя и учитывают в ряде случаев взаимосвязь пор. Интересно отметить, что традиционные методы расчета PSD были разработаны в относительно узкий промежуток времени — преимущественно между 1950 и 1970 гг. Численные методы, основанные на статистической механике и термодинамике, начали уверенно развиваться с начала 1980-х. И в темпе их развития пока не чувствуется приближения стадии насыщения. Более того, их развитие стимулирует как появление новых пористых материалов с высокоорганизованной пористой структурой и «калиброванным» размером пор (типа МММ), так и бурное развитие численных методов и компьютерной техники. Это вселяет надежды и на радикальное усовершенствование адсорбционных методов измерения PSD.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: ИЛ, 1948.
2. Everett D. H. // Solid-Gase Interface. N. Y.: Marcell Dekker, 1967. P. 1055.

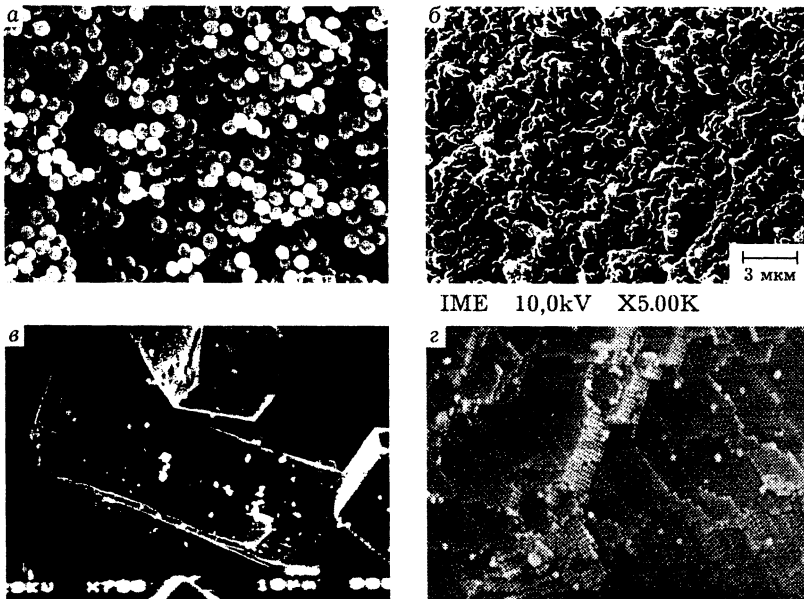
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
4. Карнаушов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1999.
5. Maddox M. W., Gubbins K. E.// *Langmuir*. 1995. V. 11. P. 3988.
6. Efremov D. K., Fenelonov V. B.// *React. Kinet. Catal. Lett.* 1989. V. 40. P. 177.
7. Wheeler A.// *Advances in Catalysis*. 1952. V. III. P. 249.
8. Girgis B. S.// *Colloid Polymer Sci.* 1978. V. 256. P. 563; 1978. V. 257. P. 111.
9. Efremov D. K., Fenelonov V. B.// *Pure and Appl. Chem.* 1993. V. 65. P. 2209.
10. Brunauer S., Mikhail R. Sh., Bodor E. E.// *J. Colloid Interface Sci.* 1967. V. 24. P. 451.

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА (ТЕКСТУРА) ПОРИСТЫХ ТЕЛ

*Рассмотрены геометрическое разнообразие пористых и дисперсных материалов, подходы к классификации и моделированию их супрамолекулярной структуры, описан системный набор моделей, основанный на выделении иерархических уровней, безмодельные параметры — плотность и пористость, удельная поверхность, форма пор и частиц, система эквивалентных размеров и соотношения между основными текстурными параметрами*

### 10.1. ВВЕДЕНИЕ. МОРФОЛОГИЯ ПОРИСТЫХ И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В общем случае мир пористых и дисперсных материалов сложен и чрезвычайно разнообразен, а молекулярная структура и текстура систем даже с одинаковым химическим составом может изменяться в широком диапазоне. Для иллюстрации на рис. 10.1 и 10.2 показаны некоторые материалы, состоящие из чистой фазы  $\text{SiO}_2$ .



**Рис. 10.1.** Синтетические силикатные материалы:

*а* — силикагель, *б* — тот же силикагель после интенсивного спекания в гидротермальных условиях, *в* — кристаллы кварца, *г* — мезокристаллы опала.

При явном визуальном различии внешней морфологии приведенные силикатные системы существенно отличаются и по внутреннему строению на молекулярном и супрамолекулярном (текстурном) уровнях. Так, частицы кварца обладают высокоупорядоченной кристаллической структурой и характерной морфологией. Силикагель на рис. 10.1, а сформирован из глобул с неупорядоченной молекулярной структурой и текстурой. При спекании происходит срастание таких глобул и характерная корпускулярная (глобулярная) текстура трансформируется в некоторое подобие губки. Интересна структура опала (см. рис. 10.1, г), который построен из глобул размером в несколько десятков нм, регулярно упакованных подобно атомам в кристаллах. Но сами глобулы имеют аморфную внутреннюю структуру. Такие системы, совмещающие типичный для обычных кристаллов дальний супрамолекулярный порядок с характерным для аморфных систем ближним молекулярным порядком, называют мезофазами. Другой пример мезофаз из  $\text{SiO}_2$  показан на рис. 10.2, а. Это мезопористый мезофазный материал типа MCM-41, в котором стенки пор с аморфной молекулярной структурой образуют высокоупорядоченную супрамолекулярную структуру.

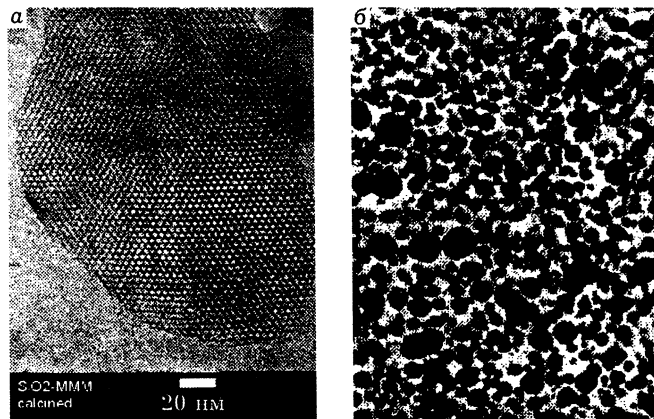


Рис. 10.2. Мезопористый мезофазный материал типа MCM-41 (а) и пористое стекло (б) (поры на снимке а показаны светлым, а на снимке б — темным цветом).

На основе  $\text{SiO}_2$  формируется огромное количество других силикатных пористых материалов. На рис. 10.2, б показана текстура пористого стекла, которая образована системой взаимосвязанных полостей в аморфной силикатной матрице. Из аморфной фазы  $\text{SiO}_2$  построено множество разнообразных форм биологического происхождения в виде силикатных скелетов и панцирей морских губок, диатомитов, радиолярий, кораллов и т. д., многие из которых по структуре также относятся к мезофазам (рис. 10.3), причем диатомит, называемый также кизельгур, широко используется как дешевый силикатный носитель.

В качестве еще одного экстравагантного примера на рис. 10.4 показана структура волокнистого углерода, который образуется при пиролизе углеводородов на металлических катализаторах (так называемый *каталитический волокнистый углерод*, см. в главу 16).

В целом мир пористых материалов по богатству морфологий, по-видимому, мало уступает миру живой природы (тем более, что многие биологические



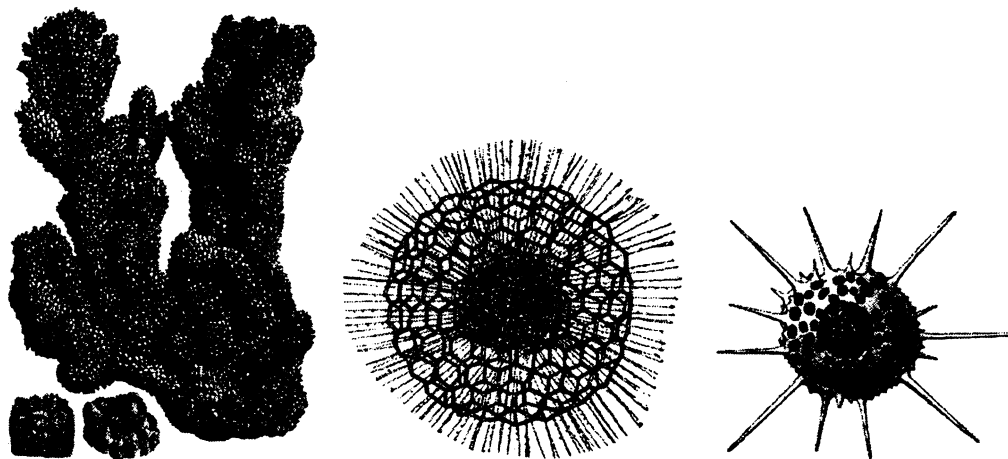


Рис. 10.3. Силикатные скелеты кораллов, радиоларий и диатомитов (слева направо).

материалы являются изначально пористыми или могут быть превращены в пористые соответствующей обработкой). При таком разнообразии и сложности строения пористых материалов для перехода от чисто качественного их описания к количественному, необходимому для анализа свойств и закономерностей формирования, неизбежно моделирование текстуры, т. е. замена сложной реальности на упрощенные и поэтому более удобные для математической формализации структурные модели. Однако уже здесь следует отметить, что геометрия пористого тела является не только неизбежной составной частью модели практически любого процесса в пористом теле, она же зачастую может предопределять особенности событий, происходящих в пористом мате-



Рис. 10.4. Варианты морфологии каталитического волокнистого углерода, образующегося при разложении ацетилена на никелевом катализаторе при 600—1000 К.

риале. Поэтому геометрическая модель является своеобразной активной составляющей многих моделей физико-химических процессов в пористых системах, где чрезмерное упрощение может сопровождаться столь же чрезмерным искажением реального процесса.

Кроме того, для решения многих практических задач наиболее важна модель пористого пространства (например, задачи массообмена), в других случаях важнее модель структуры каркаса того же пористого тела (задачи механической прочности, спекания и др.). В ряде задач требуется информация как о пористом пространстве, так и о каркасе — это, например, задачи расчета теплопроводности. Поэтому в общем случае желательна достаточно полная информация о текстуре пористого тела, включающая характеристики как порового пространства, так и структуры каркаса, поскольку только в этом случае можно найти обоснованные корреляции, например, между механической прочностью и массообменными характеристиками, установить закономерности эволюции текстуры на разных стадиях синтеза и эксплуатации и т. д. По этим причинам необходима классификация (или система классификаций), позволяющая выделить важнейшие особенности строения различных пористых тел, разделить их на группы, обладающие общими характерными свойствами, которые необходимо учитывать для корректного моделирования текстуры и происходящих в пористом теле процессов [1].

## 10.2. ПРОБЛЕМЫ КЛАССИФИКАЦИИ И МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ ТЕЛ

Ранее в разделе 5.1 обсуждалась классификация IUPAC, основанная на работах академика М. М. Дубинина, выделяющая классы микро-, мезо- и макропористых систем и несколько подклассов. Эта классификация базируется на особенностях механизмов адсорбции в порах разного размера, но не учитывает морфологию элементов пористого тела, их взаимное размещение и связность.

Классификации, основанные на геометрическом строении, предлагались в работах многих авторов. Одна из наиболее популярных была дана в 1958 г. А. В. Киселевым (см. в [1]), предложившим разделить все пористые тела на два основных класса: системы с корпускулярной и губчатой структурами. Пример простейшей корпускулярной системы — структура силикагеля (см. рис. 10.1, а), или в более общем случае — груда хаотично или регулярно уложенных частиц. Примеры губчатой структуры — пемза, губка, пористые стекла и другие системы из пересекающихся полостей или капилляров простой или достаточно сложной формы (см. рис. 10.2, б). Идеальным примером губок являются структуры с постоянной средней кривизной поверхности, показанные на рис. 8.8. Пористое пространство в таких структурах образовано расположенными в сплошном твердом теле каналами и полостями с более или менее определенными формой и размерами. В этом случае обычно проще характеризовать размеры и морфологию каналов или полостей, чем выделять отдельные «частицы». Поэтому разделение пористых тел на корпускулярные

и губчатые, по сути, базируется на простоте выделения характерных первичных элементов — частиц или пор, описания их морфологии и размеров.

Подобная морфологическая систематизация типичных пористых материалов по форме их первичных текстурных элементов развивалась А. П. Карнауховым (см. в [1]). В его работах выделено шесть наиболее типичных форм частиц в корпускулярных системах: сферы или овалы, пластины, иглы или волокна, веретена, сплошные трубки и многогранники. Но форма пор между такими частицами легко определяется только в регулярных упаковках (см. например, рис. 9.7). Дополнительно выделены классы смешанных структур. Однако эта классификация не охватывает полностью даже структуры, приведенные на рисунках данной и предыдущих глав, требует расширения, которое может продолжаться сколь угодно долго из-за невероятно обширного разнообразия морфологии пористых материалов.

В работах по дисперсионному анализу порошков развиты подходы к анализу морфологии частиц сложной формы, для количественной классификации которых предложены стандартные шкалы с выделением шести, десяти и даже 27 групп частиц (подробнее см. в [2, 3]). В свою очередь, де Бур для описания процессов капиллярной конденсации использовал модели 15 простейших типов пор и их комбинаций.

Л. В. Радушкевич [4] для более общего статистического описания пористых сред предложил классифицировать их сразу по двум признакам: а) механизму образования или происхождения и б) общему характеру текстуры. По первому признаку выделены две основные группы: системы сложения и системы роста. Системы сложения образуются при случайном соединении (суммировании) первичных частиц или их агрегатов. В случае непористых частиц это аналог корпускулярных систем А. В. Киселева. Системы роста — результат развития (роста) системы пор, например, в процессах выгорания, растворения и т. д., или ориентированного роста каркаса твердой фазы, происходящего, в частности, при образовании цеолитов, кораллов и т. д. Для систем роста часто характерна индивидуальная, почти неповторимая морфология, поэтому детальное описание их текстуры следует связывать с механизмами образования, а системы сложения могут описываться общими статистическими закономерностями. Комбинации систем роста и сложения приводят к сложным или комбинированным системам.

Классификация по второму признаку — общему характеру текстуры, выделяет системы с четко упорядоченной и разупорядоченной структурами. Дополнительно обращено внимание на системы с практически закрытыми порами (пенопласты, пены, сильно спеченные материалы и др.), которые требуют особых подходов. Вторая классификация Радушкевича может быть расширена введением степени упорядоченности типа приведенной в табл. 10.1.

Дополнительно можно выделить два класса моделей разупорядоченных сред: а) модели полного хаоса без какой-либо корреляции между положениями частиц; б) модели с наличием таких корреляций. В моделях первого типа допускаются как изолированные частицы, так и их произвольное взаимное

## Классификация степени упорядоченности (по [5])

Тип порядка	Реализация
Порядок	Регулярная упаковка первичных элементов
Хаос	Отсутствие ближнего и дальнего порядков
Беспорядок в порядке	Дефекты в регулярной упаковке
Порядок в беспорядке	Наличие только ближнего порядка в упаковке

внедрение (наложение). Это класс типа хаотично расположенных сфер (ХРС, см. следующую главу). Более интенсивно исследовались модели второго типа, в которых наложение частиц не допускается, они соприкасаются или разделены зазором. Исторически такие модели связаны с развитием теории неидеальных газов и широко используются для моделирования аморфных тел и жидкостей. Взаимное расположение атомов или частиц определяется корреляционной функцией  $W(R)$ , которая определяет вероятность обнаружения частицы на заданном расстоянии  $R$  от центра какой-либо произвольно выбранной частицы.

Характерный вид и схема определения функции  $W(R)$  для случайной плотноупакованной системы из жестких монодисперсных сфер радиуса  $R_0$  показаны на рис. 10.5. Здесь произвольно выбранная частица выделена черным цветом, ее центр совмещен с началом координат. Вокруг этого центра

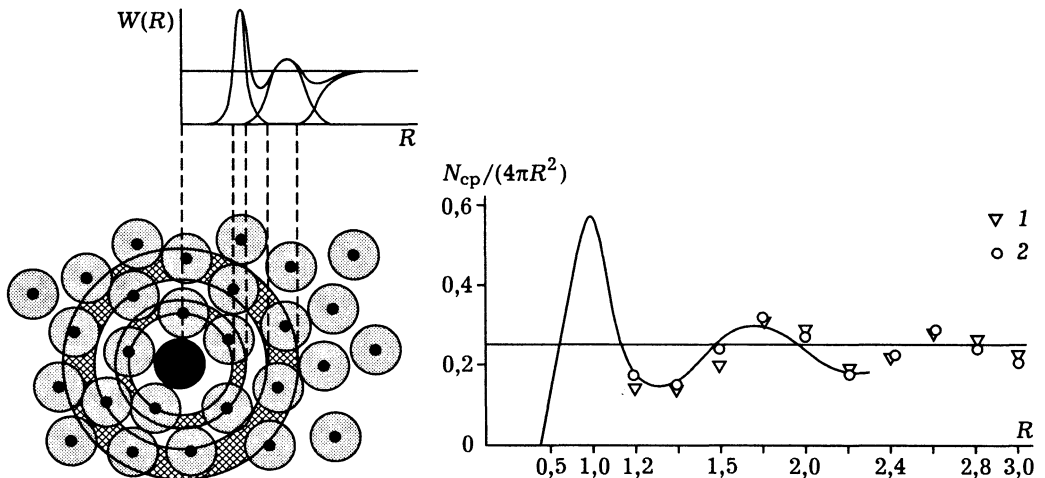


Рис. 10.5. Радиальная функция распределения случайной плотноупакованной системы одинаковых сфер (справа) и схема ее построения (слева),  $N_{cp}/(4\pi R^2)$  — эквивалент  $W(R)$ , где  $N_{cp}$  — среднее число сфер в интервалах, равных  $0,2R$ . Сплошной линией показаны данные, рассчитанные из дифракции нейтронов в жидком аргоне, 1, 2 — экспериментальные данные Скотта (1) и Бернала (2), полученные на моделях из стальных шаров (цитируется по [6]).

описывают сферы возрастающего радиуса  $R$ . Число частиц  $dN$  в сферическом слое толщиной  $dR$ , находящихся на расстоянии  $R$  от произвольно выбранной частицы, равно  $dN = 4\pi R^2(N/V)W(R)dR$ , где  $N$  — суммарное число частиц в объеме  $V$  и  $N/V$  — среднее число частиц в единице объема. При  $R \leq R_0$  величина  $W(R) = 0$ , но при  $R > R_0$  растущая координационная сфера начинает пересекать соседние частицы, в результате значения  $W(R)$  увеличиваются, достигают некоторого максимума и начинают снижаться. С увеличением  $R$  эта ситуация повторяется с быстрым размытием максимумов функции  $W(R)$ . В пределе значения  $W(R)$  пропорциональны средней плотности упаковки. Число достаточно резко выраженных максимумов обычно не больше трех, положения этих максимумов соответствуют средним расстояниям от центра выбранной частицы до первых, вторых и т. д. соседей. Зону первого максимума называют первой координационной сферой, площадь под этим максимумом пропорциональна координационному числу данной структуры, т. е. среднему числу ближайших соседей, зону второго максимума называют второй координационной сферой, площадь под ним соответствует числу соседей второго уровня, и т. д.

Рассмотренные выше модели относятся преимущественно к упаковкам частиц, т.е. могут рассматриваться как развитие корпускулярной модели А. В. Киселева. Морфология пористого пространства в таких системах более сложна, и поры даже для таких систем обычно моделируются в виде пучков цилиндрических каналов разных размеров, реже используются модели гофрированных каналов, пор в виде непересекающихся плоских щелей и т. д.

Но твердый каркас и пористое пространство дополняют друг друга как позитив и негатив в фотографии. Поэтому корпускулярные модели могут быть обращены в губчатые и наоборот. Такая взаимодополнительность позволяет моделировать пористое тело и как систему пор, и как систему частиц, выбор «точки отсчета» определяется условиями задачи или простотой описания. Во многих случаях (см., например, рис. 10.2, б) пористое тело можно представить двумя взаимопроникающими лабиринтами, где лабиринт пор образует пористое пространство и занимает долю объема  $\epsilon$  (равную пористости), а лабиринт частиц образует каркас, который занимает долю объема  $(1 - \epsilon)$ , причем оба лабиринта имеют общую межфазную поверхность. Эти лабиринты могут иметь упорядоченную или дезорганизованную структуру, образовывать связанные системы или включать дискретные кластеры в виде изолированных групп пор или частиц. Многие свойства таких лабиринтов можно моделировать решетками узлов и связей, подразумевая под узлами расширения (частицы или полости), а под связями — места контактов узлов (частицы или полости). Такие подходы эффективны при анализе свойств и процессов, определяемых не морфологией индивидуальных пор или частиц, а их взаимосвязанностью (см. в главе 11).

Дополнительно естественно ввести классификацию, которая учитывает особенности текстуры на различных масштабных (иерархических) уровнях. Простейшие примеры распространенных иерархических организаций структуры пористых тел приведены на рис. 10.6. Для упрощения ограничимся сис-

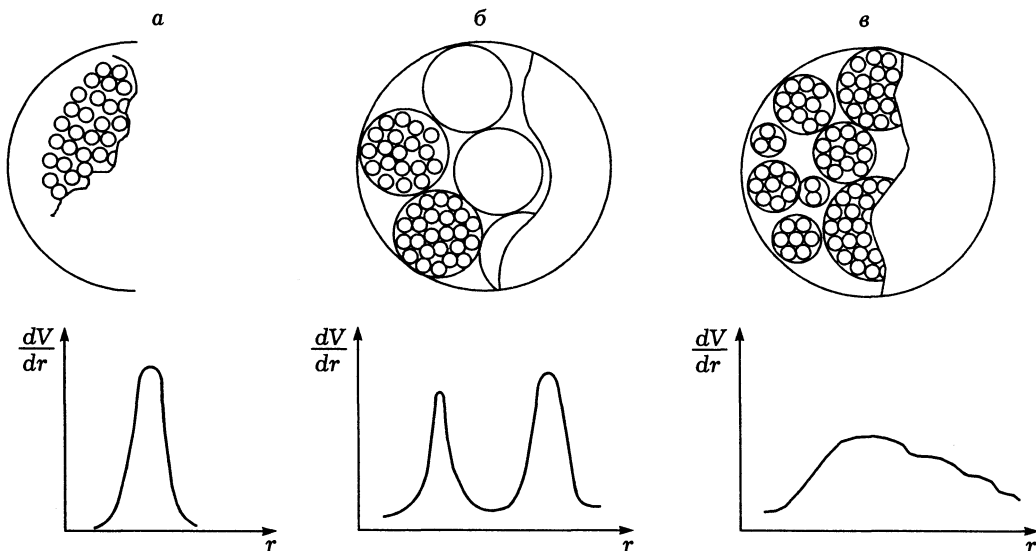


Рис. 10.6. Модели гранул из монодисперсных частиц:

*a* — однородная упаковка, один максимум РПП; *б* — первичные частицы сформированы в агрегаты близкого размера, поэтому имеем два максимума РПП (поры в агрегатах и между агрегатами); *в* — первичные частицы сформированы в агрегаты разного размера, размытое РПП обусловлено перекрытием диапазонов распределения пор в агрегатах и между агрегатами.

темами, построенными из монодисперсных частиц. В ситуации *a* частицы образуют гомогенную случайную упаковку. В этом случае лабиринт пор образован полостями (расширениями) и окнами (сужениями) между частицами, а экспериментально измеряемое распределение пор по размерам (РПП) имеет один максимум. Такие системы обычно называют однородно-пористыми. Если частицы в агрегатах упаковать упорядоченно, то все окна в лабиринте пор будут иметь одинаковые размеры и РПП образует вертикальную линию. Модельная система на рис. 10.6, б построена из агрегатов частиц и имеет, соответственно, два разных максимума (модель бипористой или бидисперсной структуры). Наконец, на рис. 10.6, в показан пример разнородно-пористой структуры, в этом случае размеры первичных частиц и агрегатов отличаются менее чем на порядок и наблюдается наложение РПП в агрегатах и между агрегатами.

Системы с иерархически организованной структурой типа показанной на рис. 10.6, б интересны тем, что наличие связанной системы крупных пор существенно снижает диффузионное сопротивление в массообменных процессах. В этом случае поры между пористыми частицами-агрегатами играют роль транспортных с низким диффузионным сопротивлением, а основная величина удельной поверхности и каталитической активности определяется характеристиками пористого пространства в объеме агрегатов. Именно этим

объясняется широкое распространение синтетических материалов с такой текстурой.

Для многих пористых систем характерен еще один тип неоднородности, который условно назовем *радиальной*. Такую неоднородность пористости, плотности и состава наглядно демонстрируют многие лекарственные таблетки или драже поливитаминов, сформированные из слоев разных веществ. Менее явно выраженная радиальная неоднородность пористости характерна и для многих гранул адсорбентов и катализаторов, сформированных из паст или порошков. Так, в гранулах, получаемых экструзионной формовкой, она может быть обусловлена градиентом скорости течения пластичной массы по радиусу фильеры, а в получаемых прессованием — профилем механических напряжений в пресс-форме. Такая неизотропность может быть также результатом экстракции, газификации или другого способа удаления, или, наоборот, введения дополнительных компонентов, следствием неравномерного уплотнения различных гелей и паст при сушке и т. д.

Приведенный краткий обзор показывает, что достаточно универсальная и простая классификация пористых материалов, эквивалентная классификации кристаллических веществ, отсутствует. Однако, по сути, существует система взаимодополнительных классификаций, учитывающая упорядоченность, характерную морфологию и размеры на разных иерархических уровнях, степень связности, состав, гетерогенности различного рода и т. д. Эта система в принципе позволяет достаточно определенно классифицировать практически любое пористое тело по рассмотренному комплексу признаков, который при необходимости может быть расширен. Подобный системный подход может быть использован и для адекватного моделирования различных иерархических уровней строения пористого материала.

### 10.3. ОБОБЩЕННЫЕ МОДЕЛИ И СИСТЕМНЫЙ НАБОР МОДЕЛЕЙ

При моделировании структуры и свойств пористых материалов нас обычно интересуют структурные особенности определенного иерархического уровня. Например, при исследовании химических свойств важнейшей является молекулярная структура, удельные адсорбционные и каталитические свойства определяются структурой и составом поверхности частиц, диффузионная проницаемость — супрамолекулярной структурой пористого пространства, а гидравлическое сопротивление слоя гранул — структурой этого слоя. Поэтому рациональное моделирование молекулярной и супрамолекулярной структуры пористого тела, как и происходящих в нем процессов, может быть основано на иерархической системе моделей, базирующейся на мудром принципе Уильяма Оккама (~1285—1349). Этот принцип, известный как «бритва Оккама», может быть сформулирован так — *«сущностей не следует умножать сверх необходимости»* или *«не следует делать посредством большего то, что можно достичь посредством меньшего»*. Согласно этому принципу, для корректного моделирования конкретных свойств пористого тела необхо-

димо выделить соответствующий иерархический слой или уровень  $i$ , определить его важнейшие структурные особенности и задать граничные условия, определяемые особенностями строения предыдущего уровня  $[i - 1]$  и последующего уровня  $[i + 1]$ .

Соответствующая иерархическая система моделей может состоять, например, из следующей их последовательности:

1. Модель молекулярной структуры, определяющая взаимное расположение и взаимодействие атомов, образующих молекулу, молекулярный центр или ближний порядок в твердом материале. Это область химии, стереохимии и т. д. Характерный элемент этого уровня — атом, а определяющими являются межатомные взаимодействия.

2. Модель супрамолекулярной структуры полимолекулярных ассоциатов и кластеров, определяемая взаимодействием и взаимным расположением составляющих их молекул. На этом уровне могут проявляться специфические механизмы супрамолекулярной химии, включая молекулярное узнавание, самоассамблирование и т. д. [7]. С учетом зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности (см. раздел 8.6) эту область можно ограничить объектами с размерами до 1—2 нм.

3. Модель супрамолекулярной структуры (текстуры) на уровне индивидуальных частиц и связей между ними. При характерном размере частиц более 1—2 нм важнейшие характеристики этого уровня — их удельная поверхность и межфазовое поверхностное натяжение, морфология и распределение по размерам, ближнее и дальнее межчастичное взаимодействие, взаимное расположение.

4. Модель первичной супрамолекулярной структуры (текстуры) — отдельных узлов и связей решетки пор и частиц, т. е. индивидуальных полостей и связывающих их окон или индивидуальных частиц и зон их контактов с ближайшими соседями. Эта модель, учитывающая форму и размеры индивидуальных узлов и связей, может использоваться для анализа процессов, ограниченных пространством отдельных узлов или связей (молекулярно-ситовые эффекты, начальные стадии адсорбции, спекания и т. д.). Характерный геометрический размер или масштаб этого уровня соответствует размерам отдельных узлов и связей с возможным использованием их средних размеров или распределения по размерам.

5. Модель кластеров или ансамблей узлов и связей (вторичной супрамолекулярной структуры), размер и структура которых определяются масштабом исследуемого процесса. На этом уровне важны локальные значения координационных чисел решеток пор и частиц, т. е. числа связей, приходящихся на один узел, морфология кластеров и т. д. Пример задач такого уровня — капиллярная конденсация или в более общем случае — распределение введенной в пористое пространство конденсированной фазы при ограниченной степени заполнения объема пор, промежуточные стадии спекания, сушки и т. д.

6. Модель решетки ансамблей кластеров, учитывающая локальные неоднородности распределения узлов и связей, например, их распределение по



радиусу зерна, наличие более или менее явно выраженных агрегатов частиц или пор. Такая модель очевидно важна при исследовании гранул с бипористой или бидисперсной структурой, где характерный масштабный размер определяется размером соответствующих агрегатов. Отсутствие явных макронеоднородностей устраняет необходимость введения такого уровня моделирования, в таких случаях модель уровня 6 сразу переходит в модель уровня 7.

7. Модель зерна пористого тела в виде решетки (лабиринта) пор и/или частиц, учитывающая средние значения координационного числа связей и распределение узлов и связей по характерным размерам.

8. Модель элемента слоя пористых зерен, описывающая процессы тепло- и массообмена в слое.

Далее по аналогии могут быть введены соответствующие модели слоя зерен, химического реактора в целом, цеха, завода, города, страны и т. д., вплоть до Вселенной. Но этот системный набор моделей — всего лишь один из возможных. При решении конкретных задач рассматриваемые иерархические уровни при необходимости могут расширяться или сужаться с введением новых подуровней или объединением приведенных выше. На каждом уровне конкретизируются и моделируются лишь параметры данного уровня с учетом его структурных особенностей и граничных условий, определяемых процессами и моделями соседних уровней. Моделирование может базироваться на структуре как пористого пространства, так и каркаса твердой фазы. Одно из несомненных преимуществ такого подхода — возможности независимой параллельной разработки моделей для разных уровней (как геометрических моделей, так и моделей соответствующих процессов). Рассмотрим, пользуясь «бритвой Оккама», современные возможности реализации этой системы моделей и подхода в целом.

#### 10.4. БЕЗМОДЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ: ПЛОТНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ

Начнем с текстурных параметров, которые не связаны с какими-либо модельными представлениями. К важнейшим «безмодельным» параметрам относятся пористость  $\epsilon$  и выражения, характеризующие плотность. Отметим, что истинная плотность  $\rho$  является скорее молекулярным, чем супрамолекулярным параметром, так как определяется составом и структурой твердой фазы. Однако свободный межмолекулярный объем конденсированной фазы по геометрическим свойствам во многом подобен рассматриваемой ниже пористости. Начнем с плотности.

##### 10.4.1. Плотность

Истинная плотность  $\rho$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) определяется как отношение массы к объему данной фазы. Величина, обратная истинной плотности,  $1/\rho = V$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ )

называется истинным объемом, а отношение молекулярной массы  $M$  к  $\rho$  — мольным объемом (с размерностью  $\text{см}^3/\text{моль}$ ).

Объем твердой фазы измеряется пикнометрически с помощью газов или жидкостей, т. е. флюидов, которые заполняют все доступное для них пористое пространство, предположительно не сорбируются и не деформируют пористое тело. При этих допущениях измерения объемов, доступных для флюидов с разными молекулярными размерами в микропористых системах, позволяют измерять распределение объема микропор по размерам. На этом основан метод молекулярных щупов. Суть этого метода: пусть при измерении пикнометрической плотности по флюидам с размерами молекул  $d_1 > d_2$  получены значения плотности  $\rho_2 > \rho_1$ . Разница расчетных истинных объемов  $\Delta V = (\rho_2)^{-1} - (\rho_1)^{-1}$  принимается равной объему микропор с размерами в диапазоне  $d_1 \div d_2$ .

Из-за возможности сорбции пикнометрического флюида проявления молекулярно-ситовых эффектов или деформаций при описании результатов измерения  $\rho$  желательно указывать метод измерения и использованный флюид, обозначая, например, измеренные значения плотности как  $\rho_{298}^{\text{He}}$  (плотность измерена по гелию при 298 К) или  $\rho_{293}^{\text{C}_6\text{H}_6}$  (плотность измерена по бензолу при 20 °С). Следует иметь в виду, что в микропористых матрицах при 293 К возможна заметная адсорбция He. По этим же причинам в общем случае не совсем корректно отождествлять пикнометрическую плотность с истинной, хотя в большинстве случаев эти величины численно близки.

*Кажущаяся плотность*  $\delta$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) — это масса вещества пористого тела, деленная на объем зерна, гранулы или изделия. Величина, обратная  $\delta$ , равна кажущемуся объему, т. е. сумме объемов пор и твердой фазы, отнесенной к массе, что позволяет получить уравнение

$$V_{\Sigma} = \delta^{-1} - \rho^{-1}, \quad (10.1)$$

где  $V_{\Sigma}$  — суммарный удельный объем пор единицы массы пористого тела. Измерения кажущейся плотности  $\delta$  обычно проводятся с помощью ртути как пикнометрической жидкости, не смачивающей большинство материалов и, соответственно, не заполняющей поры в объеме пористого зерна. Но при давлении  $P$ , определяемом суммой атмосферного давления и гидростатического давления в столбе жидкой ртути над образцом, часть пор может заполняться. В соответствии с уравнением Лапласа—Уошборна при этом могут заполняться поры, непосредственно связанные с внешней поверхностью зерна через окна с радиусами не менее  $7500/P$  (здесь  $P$  в атм, радиус окон в нм). Поэтому и в этих случаях желательно указывать условия измерения  $\delta$ .

#### 10.4.2. Пористость

Определим объемную пористость  $\epsilon$  (далее для краткости — просто пористость) как объем пор, отнесенный к суммарному объему пористого тела. Величина  $\epsilon$  определяется уравнением (10.2) как произведение удельного объема пор  $V_{\Sigma}$  на  $\delta$ :

$$\varepsilon = V_{\Sigma}\delta = \delta/\rho \quad (10.2)$$

или

$$\varepsilon = V_{\Sigma}\rho/(1 + V_{\Sigma}\rho). \quad (10.2.1)$$

Из (10.1) и (10.2) также следует полезное соотношение

$$\delta = \rho(1 - \varepsilon), \quad (10.3)$$

которое связывает значения плотности на разных иерархических уровнях, если частицы предыдущего уровня рассматривать как непористые. Уравнение (10.3) позволяет, например, рассчитывать свободную межмолекулярную пористость  $\varepsilon_{\text{мм}}$  по истинной плотности материала  $\rho$  и ван-дер-ваальсовской плотности составляющих его атомов  $\rho^* = M/V_m$ , где  $M$  — молекулярный вес и  $V_m$  — собственный объем молекул (атомов). В этом случае  $\varepsilon_{\text{мм}} = 1 - \rho/\rho^*$ . Так, для фуллерена  $C_{60}$  по  $\rho = 1,723 \text{ г/см}^3$  и  $\rho^* = 0,172 \text{ г/см}^3$  соответственно  $\varepsilon_{\text{мм}} = 0,90$ . Кристаллы фуллерена образуют плотнейшую гранецентрированную кубическую упаковку (ГЦК), которой соответствует пористость  $\varepsilon_{\text{мч}} = 0,259$ . Следовательно, межчастичная пористость  $\varepsilon_{\text{мч}}$  в этом случае гораздо меньше внутривчастичной  $\varepsilon_{\text{мм}}$ . Это обусловлено структурой фуллерена, построенного из атомов углерода в виде полого усеченного икосаэдра (почти полой сферы).

Пористость — одна из фундаментальных характеристик пористого материала. Для иллюстрации проведем мысленный эксперимент. Определим, например, пористость корпускулярной системы, состоящей из свинцовой дроби. Пусть она равна числу  $\varepsilon$ . Теперь без изменения взаимного расположения частиц дроби увеличим размер всех дробинок в одинаковое число раз, например, в  $10^9$  раз — до размера Земного шара. Величина пористости такой поистине глобулярной системы при этом не изменится, так как пористость не зависит от размера частиц (рис. 10.7).

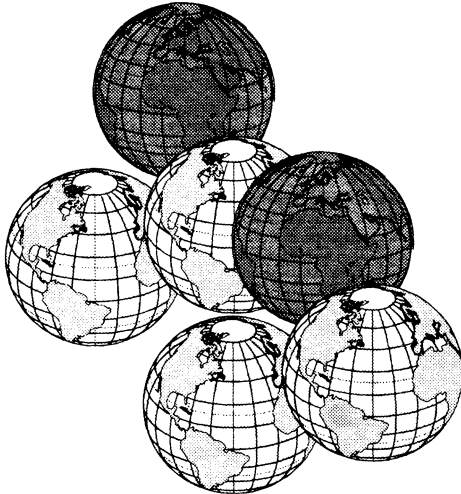


Рис. 10.7. Элемент модельной хаотичной упаковки из Земных шаров.

Значения кажущейся плотности  $\delta$  и удельного объема пор  $V_{\Sigma}$  также не зависят от масштаба измерения, но связаны с плотностью вещества  $\rho$ . В рассмотренном примере значения этих характеристик останутся прежними, если плотность  $\rho$  Земного шара принять равной плотности дроби. Но при одном и том же значении  $\varepsilon$ , например  $\varepsilon = 0,4$ , удельный объем пор  $V_{\Sigma}$  для гранул из  $\text{SiO}_2$  равен  $0,30 \text{ см}^3/\text{г}$  ( $\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$ ), а таких же гранул из Pt — всего  $0,03 \text{ см}^3/\text{г}$  ( $\rho = 22,0 \text{ г/см}^3$ ). Поэтому для анализа чисто текстурно-

геометрических характеристик предпочтительнее использовать  $\varepsilon$ , а не значения  $V_{\Sigma}$ , которые зависят от  $\rho$ .

В случае бипористых зерен, состоящих из пористых частиц с внутренней пористостью  $\varepsilon_1$  (первичная пористость) и вторичной пористостью  $\varepsilon_2$  (поры между частицами), суммарная пористость  $\varepsilon$  определяется уравнением

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2(1 - \varepsilon_1). \quad (10.4)$$

В общем случае для пористых систем, состоящих из  $i$  подуровней,

$$\varepsilon = 1 - \prod_i (1 - \varepsilon_i), \quad (10.5)$$

где  $\prod_i (1 - \varepsilon_i)$  означает произведение всех  $(1 - \varepsilon_i)$ . Диапазон возможных изменений суммарной пористости во всех случаях определяется соотношением

$$0 \leq \varepsilon \leq 1,0, \quad (10.6)$$

где левый предел соответствует непористому телу, а правый — отсутствию твердой фазы.

Плотнейшие регулярные упаковки монодисперсных частиц сферической формы имеют пористость  $\varepsilon = 0,2595$  (гранецентрированная кубическая и гексагональная упаковки с координационным числом  $n = 12$ ), плотнейшая гексагональная упаковка параллельно уложенных одинаковых цилиндров имеет  $\varepsilon = 0,09$ , а в упорядоченных упаковках частиц с формой куба или призмы возможна нулевая пористость.

На практике более характерны случайные упаковки частиц различной формы с ненулевой первичной пористостью. Так, для плотной случайной упаковки свободно засыпанных монодисперсных шаров характерна пористость  $\varepsilon \sim 0,36 + 0,40$ . Если те же шары жестко связать в линейные цепочки из трех, четырех или пяти шаров, а далее случайно упаковать, то пористость возрастает соответственно от 0,40 до 0,48, 0,52 и 0,60.

Пористость увеличивается также из-за так называемого стеночного эффекта. Этот эффект обусловлен тем, что в зоне контакта жестких, например, сферических частиц со стенкой образуется незаполненная зона (см., например, на рис. 10.5). Этот эффект проявляется наиболее ярко при засыпке жестких частиц в контейнеры, характерный размер которых превышает размер частиц не более чем в 6—10 раз. В таких ситуациях рост пористости  $\varepsilon$  из-за стеночного эффекта может быть оценен по уравнению

$$\varepsilon = (1 - \varepsilon_0)[1 - (D/D_k)^m], \quad (10.7)$$

где  $D$  и  $D_k$  — характерные размеры частиц и контейнера соответственно,  $\varepsilon_0$  — пористость упаковки частиц в контейнере больших размеров,  $m = 2,0$  для цилиндрического и  $m = 3,0$  для сферического контейнера. Это уравнение выполняется при  $D/D_k < 0,33$ , стеночный эффект замечен при  $(D/D_k) < 0,1$  и резко усиливается при  $D/D_k > 0,3$ .

Кроме того, пористость обычно увеличивается с ростом анизотропии формы частиц, но при этом возможна самопроизвольная взаимная ориентация

с образованием частично упорядоченных структур, снижающая пористость. Снижается пористость и при введении в систему частиц малого размера, которые способны размещаться в пустотах между более крупными частицами.

Основные факторы, влияющие на изменения пористости, подытожены на рис. 10.8.

В системах из случайно упакованных монодисперсных глобул пористость  $\epsilon$  связана с величиной среднего координационного числа упаковки  $n$  эмпирическим соотношением

$$n = 2,62/\epsilon, \quad (10.8)$$

которое удовлетворительно выполняется в области  $3 < n < 10$ .

Несколько слов о насыпной плотности, которую обозначим как  $\Delta$ . Эта плотность равна весу единицы объема слоя гранул, зерен или таблеток. По аналогии с уравнением (10.3), величина  $\Delta$  связана с  $\delta$  в виде

$$\Delta = \delta(1 - \epsilon_{мз}) \sim 0,6\delta, \quad (10.9)$$

где  $\epsilon_{мз}$  — пористость, образующаяся в свободной засыпке зерен, равная для не очень анизотропных частиц  $\sim 0,4$ . На допущении, что  $\epsilon_{мз} = 0,4$ , основан метод экспрессной оценки значений  $\delta$  по уравнению (10.9).

Перейдем теперь к параметрам, связанным с масштабным фактором, — удельной поверхности, размерам частиц и пор.

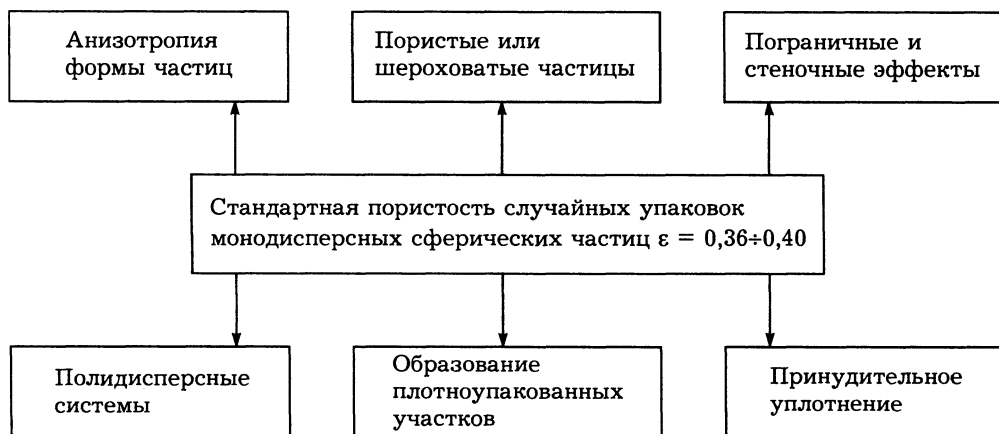


Рис. 10.8. Основные факторы, влияющие на изменения пористости хаотичных засыпок шаров.

Стрелки вверх — увеличение пористости из-за анизотропии формы или пористости частиц, стрелки вниз — снижение пористости при дополнительном введении частиц малого размера, образовании регулярно упакованных участков с высокой плотностью или при принудительном механическом уплотнении с деформацией.

## 10.5. УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ, СРЕДНИЕ РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ И ПОР

Величина удельной поверхности единицы массы частиц  $A$  измеряется экспериментально без введения модельных представлений (некоторые проблемы возникают лишь при измерении поверхности микропор) и далее может быть пересчитана в величину удельной поверхности единицы объема зерна  $A_V$  по соотношению

$$A_V = A\delta = A\rho(1 - \varepsilon). \quad (10.10)$$

Аналогично, поверхность единицы объема слоя зерен с межзеренной порозностью  $\varepsilon_{мз}$  равна

$$A_\Delta = A\Delta = A\delta(1 - \varepsilon_{мз}). \quad (10.10.1)$$

Отметим, что величина  $A\rho$  соответствует удельной поверхности единицы объема скелета твердой фазы. Эта фундаментальная величина характеризует дисперсность материала (см. главу 1), а обратная ей величина  $(A\rho)^{-1}$  — некоторый характерный размер, который, как показано ниже, связан с формой частиц.

Рассмотрим общую связь удельной поверхности с размерами частиц и пор. Эта связь, как и характерные размеры, определяется без каких-либо осложнений лишь для индивидуальных частиц и пор простейшей геометрической формы, например, в виде сфер, цилиндров, полиэдров. Уже в системах частиц, имеющих форму огранных полиэдров, возникают проблемы, связанные с наложением их граней и соответствующей экранировкой доступной поверхности. Проблема неполной доступности поверхности может возникать даже в модельных системах из монодисперсных сфер, если их размер достаточно мал и зона точечного контакта ограничено доступна для молекул разного размера.

Но для многих реальных ситуаций характерна сложная форма даже индивидуальных пор или частиц. В таких случаях размеры частиц и пор сложной формы выражаются через эквивалентные диаметры. Выбор эквивалента в общем случае определяется методикой измерения или какими-либо другими соображениями. Для иллюстрации приведем наиболее часто употребляемые выражения таких эквивалентных диаметров по [2]:

$D_L$  — средний линейный диаметр, определяемый, например, при автоматизированном анализе электронно-микроскопических снимков усреднением всех хорд, пересекающих частицу или полость. Величина  $D_L = 4V/A$ , где  $V$  и  $A$  — объем и поверхность рассматриваемой частицы или полости соответственно;

$D_f$  — эквивалентный диаметр проекции, равный диаметру круга с равновеликой площадью проекции  $F$ , который для частиц с разными величинами проекций соответствует средней из возможных ориентаций, при этом  $D_f = [4F/\pi]^{1/2}$ ;

$D_r$  — эквивалентный гидравлический диаметр, равный диаметру круга с тем же отношением площади проекции  $F$  к периметру  $\Pi$ ,  $D_r = F/\Pi$ ;

$D_S$  — эквивалентный поверхностный диаметр, равный диаметру сферы с эквивалентной поверхностью  $A$ ,  $D_S = (A/\pi)^{1/2}$ ;

$D_V$  — эквивалентный объемный диаметр, равный диаметру сферы эквивалентного объема  $V$ ,  $D_V = (6V/\pi)^{1/3}$ ;

$D_{SV}$  — эквивалентный поверхностно-объемный диаметр, равный диаметру сферы с эквивалентным отношением поверхности  $A$  к объему  $V$ ,  $D_{SV} = D_V^3/D_S^2 = 6V/A$ ;

$D_c$  — эквивалентный ситовой диаметр, равный минимальному размеру сита, через которое проходит данная частица;

$D_{ст}$  — эквивалентный стоксовский диаметр, равный диаметру сферы, которая в условиях свободного падения осаждается с той же скоростью, в ламинарной области  $D_{ст} = [(D_V)^3/D_S]^1/2$  и т. д.

Эквивалентные гидравлический и проекционный диаметры удобны для выражения размеров «окон» (горл пор) и контактных сечений между частицами, объемный, поверхностный и объемно-поверхностный диаметры — для выражения размеров частиц и полостей.

Взаимосвязь между разными эквивалентными размерами легко устанавливается через соотношения, связывающие действительные значения объема  $V$  и поверхности  $A$  частиц или полостей с эквивалентным размером  $X_i$ , где  $i$  — произвольно выбранный метод определения. В общем случае

$$V = k_{V,i} X_i^3 = k_{V,j} X_j^3, \quad (10.11.1)$$

$$A = k_{S,i} X_i^2 = k_{S,j} X_j^2, \quad (10.11.2)$$

где  $k_{V,i}$  и  $k_{S,i}$  — коэффициенты формы в системе эквивалентных диаметров  $i$ ,  $k_{V,j}$  и  $k_{S,j}$  — аналогичные коэффициенты формы в системе эквивалентных диаметров  $j$  при тех же действительных значениях объема  $V$  и поверхности  $A$ . Введем отношение поверхности к объему в виде

$$A/V = \alpha_{SV,i}/X_i = \alpha_{SV,j}/X_j = \alpha_{SV}/X, \quad (10.12)$$

где  $\alpha_{SV,i} = k_{S,i}/k_{V,i}$  и  $\alpha_{SV,j} = k_{S,j}/k_{V,j}$  — приведенные поверхностно-объемные коэффициенты формы в системах эквивалентных размеров  $i$  и  $j$ . Из (10.12) следует, что разные способы выражения размеров частиц или пор эквивалентны и размеры, полученные разными способами, жестко связаны с соответствующими поверхностно-объемными коэффициентами формы  $\alpha_{SV}$ . Аналогичные соотношения нетрудно получить и для сужений-горл между порами или контактных сечений-связей между частицами.

Используем полученные соотношения для установления связи между значениями удельной поверхности и размерами частиц.

Удельная поверхность пористого тела  $A$ , состоящего из монодисперсных частиц с объемом каждой частицы  $V_i$  и поверхностью  $A_i$ , равна произведению поверхности одной частицы на число частиц  $N$  в единице веса:

$$A = A_i N = A_i(1/V_i \rho) = (A_i/V_i)/\rho = \alpha_{SV}/(X\rho). \quad (10.13)$$

Распространим эти соотношения на системы из частиц подобной формы, но разного размера. В этом случае удельная поверхность системы частиц равна суммарной поверхности частиц, деленной на их суммарную массу, и при известном виде функции  $v(X)$  плотности распределения частиц по характерным размерам  $X$  получим

$$A = (\alpha_{sv}/\rho) \int X^2 v(X) dN / \int X^3 v(X) dN = (\alpha_{sv}/\rho) / X_{cp}, \quad (10.14)$$

где  $N$  — число частиц размера  $X$ ,  $X_{cp}$  — средний размер частиц, определяемый как

$$X_{cp} = \int X^3 v(X) dN / \int X^2 v(X) dN. \quad (10.15)$$

Этот средний размер называется средним объемно-поверхностным размером. В статистике используется понятие момента распределения случайных величин, определяемого как

$$\langle X^r \rangle = \int X^r v(X) dN, \quad (10.16)$$

который при  $r = 0$  является нулевым, при  $r = 1$  — первым, при  $r = 2$  — вторым, при  $r = r$  — соответственно  $r$ -м моментом распределения. При измерении средних размеров частиц по удельной поверхности используется соотношение третьего и второго моментов распределения (см. уравнение (10.15)), при расчете средних размеров другими методами применяются соотношения других моментов. Так, средний размер, вычисляемый усреднением линейных размеров при обработке данных электронной микроскопии, определяется соотношением первого и нулевого моментов распределения и т. д. Кроме того, в разных методах используются разные методы аппроксимации формы частиц со сложной геометрией. На все это следует обращать внимание при сопоставлении результатов, полученных разными методами.

Связь удельной поверхности с размерами пор  $Y$  определяется подобным образом. В системе полостей одинакового размера и формы с объемом и поверхностью одной полости  $V_i = K_v Y_i^3$  и  $A_i = K_s Y_i^2$  при суммарном объеме пор  $V_\Sigma$  или пористости  $\epsilon$  суммарная удельная поверхность  $A$  равна

$$A = A_i (V_\Sigma / V_i) = [\alpha_{sv, Y} / Y] V_\Sigma = [\alpha_{sv, Y} / Y \rho] [\epsilon / (1 - \epsilon)], \quad (10.17)$$

где  $\alpha_{sv, Y} = K_s / K_v$  — приведенный поверхностно-объемный коэффициент формы пор, обладающий теми же свойствами, что и коэффициент формы частиц. В этом уравнении значения  $V_\Sigma$  и пористости  $\epsilon$  — текстурные константы пористого тела, а средний размер пор  $Y$  в разнородно-пористой системе также определяется соотношением третьего и второго статистических моментов распределения.

Представляя одно и то же пористое тело как систему пор со средним размером  $Y_{cp}$  и как систему частиц со средним размером  $X_{cp}$ , с учетом общей величины удельной поверхности таких систем, получим

$$Y_{cp} / X_{cp} = [\alpha_{sv, X} / \alpha_{sv, Y}] [\epsilon / (1 - \epsilon)]. \quad (10.18)$$



Это уравнение определяет связь между средними значениями размеров пор и частиц и пористостью, которая выполняется при условии постоянства формы пор и частиц. Если допустить, что частицы имеют сферическую форму с величиной среднего диаметра  $X_{cp} = D$ , а поры — форму прямых цилиндров со средним диаметром  $Y_{cp} = d$ , то при введении соответствующих значений  $\alpha_{SV, X} = 6,0$ , и  $\alpha_{SV, Y} = 4,0$ , получим

$$d/D = (4/6)[\epsilon/(1 - \epsilon)] = 0,66[\epsilon/(1 - \epsilon)]. \quad (10.19)$$

Эти соотношения применимы для моделирования взаимосвязи первичных текстурных элементов — отдельных узлов и связей решетки пор и частиц, т. е. индивидуальных полостей и связывающих их окон или индивидуальных частиц и зон их контактов с ближайшими соседями (см. модели уровня 2 в разделе 10.4), а также усредненных характеристик пористого материала. Модели следующих иерархических уровней рассмотрены в главе 11.

Из проведенного в данной главе обсуждения следует, что классификация гигантского разнообразия возможных морфологических форм пористых материалов может быть основана на системе классификаций, а моделирование — на системе моделей. Моделирование необходимо для детального изучения конкретных свойств пористой системы или развивающихся в такой системе процессов, определяемых некоторым конкретным иерархическим уровнем молекулярного или супрамолекулярного строения. Учитывая, что моделирование практически неизбежно связано с введением упрощенной схемы геометрического строения пористого тела, а такое упрощение может сопровождаться искажениями и артефактами, при моделировании геометрического строения необходимо придерживаться предельно консервативного подхода, который формулируется в виде «бритвы Оккама»: конкретных «сущностей не следует умножать сверх необходимости». Те задачи, которые могут быть решены без конкретизации геометрического строения (основанные, например, на использовании «безмодельной» пористости, плотности или соотношениях размеров частиц и пор), целесообразно решать в общем виде без конкретизации геометрии, а если введение геометрической модели неизбежно, то желательна конкретизация структуры только соответствующего иерархического слоя с введением граничных условий, определяемых геометрическими особенностями ближайших иерархических слоев.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1999.
2. Allen T. Particle Size Measurement. London: Chapt Hill, 1981.
3. Rumpf H.// Chem. Ing. Technik. 1958. V. 30. P. 144.
4. Радужкевич Л. В.// Основные проблемы теории физической адсорбции/ Под ред. М. М. Дубинина, В. В. Серпинского. М.: Наука, 1970. С. 270.

5. *Китайгородский А. И.* Порядок и беспорядок в мире атомов. М.: Наука, 1984.
6. *Bernal J. D., King S. V.*// *Physics of Simple Liquids/* Ed. H. N. V. Temperly, J. S. Rowlinson, G. S. Rushbrooke. Amsterdam: North-Holland Publ. Co, 1968. P. 116.
7. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, СИФ РАН, 1998.

---

## ЭЛЕМЕНТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

---

*Кратко обсуждаются некоторые подходы к моделированию геометрического строения пористых материалов. В качестве типовых примеров рассмотрены многогранники и мозаики Вороного—Делоне, элементы теории перколяции, фракталей, модель хаотично расположенных сфер и элементы количественной стереологии*

Соотношения между основными текстурными параметрами пористых и дисперсных систем, рассмотренные в предыдущем разделе, основаны на простейших геометрических соображениях. Но в физике, математике и их приложениях к различным областям знаний разработан мощный пласт подходов, которые могут или уже используются для моделирования структуры на различных ее иерархических уровнях. Многие из этих подходов основаны на специальных разделах математики (дифференциальной, интегральной и вычислительной геометрии, топологии и теории графов), количественной стереологии и теории анализа изображений. Множество модельных подходов разработано в прикладных науках. Даже краткий библиографический обзор этих работ занял бы много места и времени. Поэтому ограничимся элементарным изложением некоторых прогрессивных, по нашему мнению, подходов, которые в настоящее время интенсивно развиваются.

### 11.1. ПЕРВИЧНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Моделирование микроструктуры на молекулярном и супрамолекулярном уровнях обычно базируется на выделении первичных структурных модельных ячеек в виде простейших типовых элементов (ПЭ), которые заполняют суммарный объем пористого тела без каких-либо наложений или зазоров. Такой подход может быть полезен на I—III иерархических уровнях моделирования (см. раздел 10.3), а взаимное расположение таких ПЭ, их локальные и усредненные характеристики могут быть использованы для моделирования более высоких уровней иерархии строения. Так, основой кристаллографии являются ПЭ в виде элементарных многогранников Браве. Некоторые простейшие ячейки подобного типа были показаны ранее на рис. 9.6, 9.7.

Но правильные кристаллографические многогранники описывают лишь строго регулярные упаковки. Они подробно описаны во многих учебниках, и поэтому на них останавливаться не будем. Ограничимся лишь сводкой геометрических характеристик ряда типичных ячеек из регулярно упакованных монодисперсных сфер, приведенной в табл. 11.1. В этой таблице  $n_V$  — коор-

Характеристики типовых ПЭ в упорядоченных упаковках сфер одинакового размера

$n_V$	Тип упаковки	$Z$	Пористость $\epsilon_0^*$	$d_V/D$	$d_W/D$
12	fcc; hcp	4	0,2595	0,2247	0,1547
		8		0,4142	0,1547
8**	bcc	8	0,3954	0,527	0,1547
		6		0,732	0,4142
6	Простая кубическая	6	0,4764	0,732	0,4142
4	Решетка алмаза	4	0,6599	1,00	0,732

\* Для регулярных решеток с  $n_V = 6 + 12$  объемная плотность  $(1 - \epsilon_0)$  связана с  $n_V$  соотношением  $(1 - \epsilon_0) = \pi/3\sqrt{(24/n_V)} = \pi/6\sqrt{(6/n_V)}$ .

\*\* На рис. 9.7 показан другой вариант упаковки с  $n_V = 8$ , использованный в расчетах А. П. Карнаухова [1], для этой упаковки значения  $\epsilon_0 = 0,3198$ ,  $d_V/D = 0,291$  и  $d_W/D = 0,225$ .

динационное число упаковки сферических частиц диаметра  $D$ ;  $Z$  — количество окон, ведущих в полость;  $d_V/D$  — размер сферы, вписанной в полость;  $d_W/D$  — размер окружности, вписанной в окно; fcc — гранецентрированная кубическая; bcc — объемно-центрированная кубическая, hcp — гексагональная плотнейшая упаковки таких сфер.

Исследованиям нерегулярных упаковок, преимущественно сфер, также посвящено огромное множество работ. В данной монографии кратко остановимся лишь на ПЭ в виде полиэдров Вороного. Этот метод применим к регулярным и нерегулярным упаковкам частиц и в последнее время широко используется для проведения различных структурных, термодинамических, энергетических, механических и других расчетов.

## 11.2. МНОГОГРАННИКИ И РЕШЕТКИ (МОЗАИКИ) ВОРОНОГО—ДЕЛОНЕ

Название многогранник Вороного сложилось в среде английской геометрической школы, где их начал использовать Л. Роджерс, отдавая должное фундаментальному вкладу в эту область российских математиков Санкт-Петербургской школы Г. Ф. Вороного (1868—1908) и его ученика Б. Н. Делоне (1890—1980). Это существенно, так как, по сути, те же текстурные элементы называют в гидрологии полигонами Фиссена, в физике твердого тела — ячейками Вигнера—Зейтца или зонами Бриллюэна и т. д. [2].

Этот подход применим к любой системе точек, произвольно расположенных в пространстве, где точки обособлены друг от друга и являются, например, центрами частиц, атомов, молекул и т. д. Построение таких многогранников осуществляют путем соединения центра данной частицы с центрами соседних частиц. Далее через середины этих отрезков проводят перпендикулярные им плоскости, пересечение которых дает выпуклый многогранник

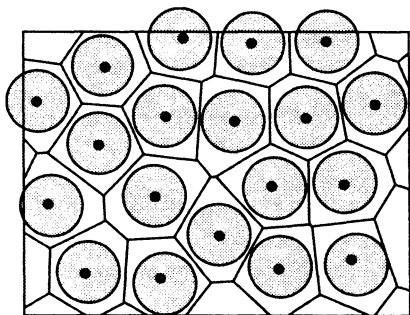


Рис. 11.1. Двумерная мозаика Вороного для произвольной упаковки дисков одинакового размера на плоскости; точками показаны центры дисков.

(ПЭ), который включает частицу и часть окружающего ее пористого пространства. Ансамбль из таких ПЭ, состыкованных без промежутков и наложений, образует решетку или мозаику. Аналогичное построение для системы точек, расположенных на плоскости, приводит к двумерной мозаике, образованной многоугольниками. Пример такой двумерной мозаики Вороного показан на рис. 11.1.

Трехмерные изображения таких мозаик менее наглядны, для иллюстрации на рис. 11.2 показаны лишь некоторые типовые многогранники Вороного для регулярных упаковок монодисперсных сфер.

Геометрия таких многогранников и мозаик (решеток) подчиняется правилам, которые были впервые доказаны в работах Вороного и Делоне. Особенности их построения приводят к тому, что такой многогранник (или многоугольник в двумерном варианте) определяет объем (поверхность) пространства, которое ближе к центру одной частицы, чем к центру любой другой. В мозаике, построенной на системе частиц-шаров

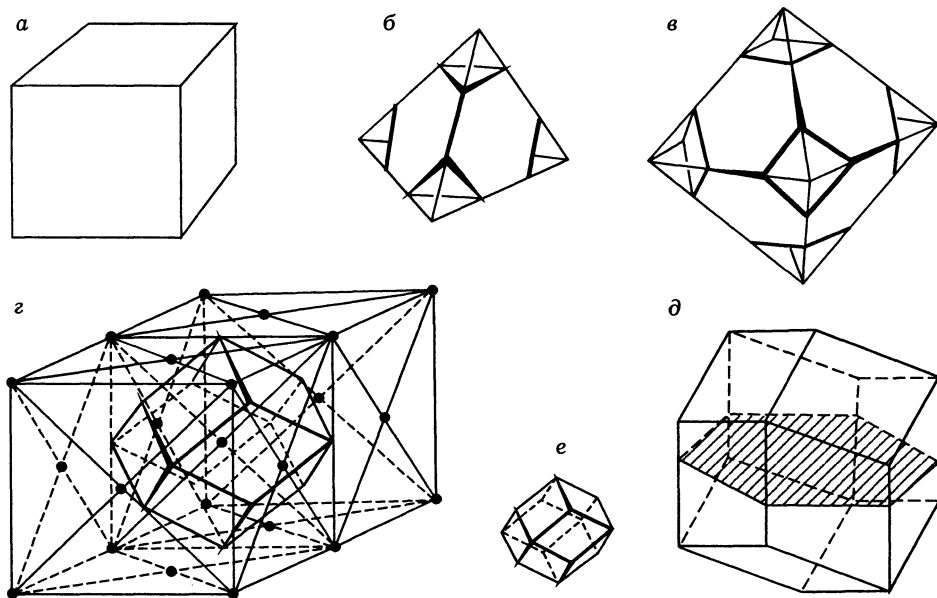


Рис. 11.2. Многогранники Вороного для простой кубической (а), тетраэдрической (б) и октаэдрической (в) упаковок сфер; г—е — построение и изображения типового многогранника для ГЦК-упаковки.

равного размера, все многогранники (ПЭ) имеют выпуклую форму, в каждой вершине трехмерной мозаики стыкуется не менее четырех соседних ПЭ (обычно четыре), а каждое ребро образовано стыковкой не менее трех соседних ПЭ (обычно трех).

Такая мозаика содержит однозначно всю структурную информацию о строении каркаса из сферических частиц и пористого пространства, образуемого промежутками между ними. В центре каждого многогранника находится частица, занимающая долю его объема  $(1 - \epsilon_i)$ , число соседних частиц равно числу граней полиэдра. Расстояние  $h$  между центрами сфер радиуса  $R_0$ , равное  $2R_0$ , свидетельствует об их контакте в точке, расстояние  $h > 2R_0$  — о наличии зазора между сферами и  $h < 2R_0$  — о пересечении (взаимном внедрении) ближайших сфер. Эти эффекты выражаются и размером грани между соседними полиэдрами. В итоге мозаика Вороного позволяет анализировать структуру каркаса в виде решетки узлов-частиц и связей.

Ребра многогранника образуют оси каналов (пор) переменного сечения между частицами с минимальным размером  $r_{\min}$  в средней части канала и максимальным размером  $r_{\max}$  в вершинах полиэдра (см рис. 11.1). Эти размеры могут быть определены процедурой зондирования — путем перемещения по оси каналов сферических зондов разного размера. Такая процедура может быть использована для выделения границ и определения морфологии пор, рассматриваемых как связанные области пористого пространства, доступные для перемещения зонда размера  $r < r_z$  [2]. В этом случае морфология и объем пор зависят от размера зонда  $r_z$ .

В альтернативном варианте естественными границами полости можно считать места предельного сужения в каналах, соединяющих выбранную полость с соседними. Этот вариант позволяет рассматривать пористое пространство как решетку узлов-полостей и связей-горл, причем во многих прикладных расчетах допустимо полагать, что весь объем пористого пространства расположен в полостях, а связи являются граничными сечениями, определяющими доступность узлов.

Математический аппарат, необходимый для таких расчетов, разработали Вороной, Делоне и их последователи (см. [2—4] и приведенную там библиографию). Делоне дополнительно предложил особую процедуру построения на тех же центрах мозаики из тетраэдров, также заполняющих это пространство без наложений и щелей. Такое разбиение часто называют *разбиением* (решеткой, мозаикой, графом) Делоне (рис. 11.3).

Разбиение Делоне однозначно взаимосвязано с мозаикой Вороного, но существенно упрощает расчеты, так как в при-

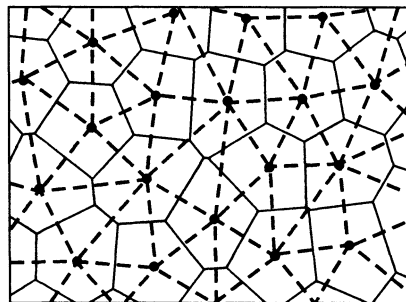


Рис. 11.3. Разбиение Вороного—Делоне для  $2d$ -пространства, сплошные линии—мозаика Вороного, пунктир—мозаика Делоне.

митивных многогранниках-тетраэдрах в каждой вершине сходится ровно три ребра, а числа вершин  $v$ , ребер  $e$  и граней  $f$  связаны простыми соотношениями  $(f - 2) = v/2 = e/3$ , т. е. из трех характеристик лишь одна независима.

По приведенным в [3] оценкам, типовой полиэдр Вороного для плотной случайной упаковки  $N$  сферических частиц одинакового размера имеет в среднем 15,54 граней, 40,61 ребер и 27,07 вершин, грани имеют преимущественно 5-угольную форму со средней длиной ребра  $15,5 N_V^{-1/3}$ , где  $N_V^{-1}$  — средний объем многогранника.

В настоящее время на основе комплексного подхода Вороного—Делоне разработаны компьютерные программы для полного анализа структуры произвольных систем из перекрывающихся или не перекрывающихся шаров одинакового или разного размера, исследования проницаемости и маршрутов перемещения зондов разного размера [2], включая решение задач ртутной порометрии [4]. Джонсон и Мегл [5] независимо получили модель, подобную мозаике Вороного, при описании кристаллизации из исходной аморфной фазы. В их модели зародыши новой фазы возникают в объеме исходной фазы независимо и случайно в разные моменты времени и растут до момента встречи с другими растущими кристаллами. Такой процесс продолжается вплоть до полного заполнения всего пространства новой фазой. В итоге образуется мозаика из полиэдров с характеристиками, мало отличающимися от полиэдров Вороного. Другие примеры построения и использования подобных мозаик приведены, например, в [2, 3, 6].

В заключение данного раздела кратко остановимся на любопытной проблеме плотнейшей упаковки монодисперсных шаров. Эта проблема имеет давнюю историю, начавшись со времен Кеплера и Ньютона. В 1694 г. происходила знаменитая дискуссия между Ньютоном и Грегори (здесь и далее цит. по [7]). Ньютон полагал, что предельная плотность в системе жестких сфер достигается при  $n_V = 12$ , а Грегори допускал возможность упаковки с  $n_V = 13$ . Дело в том, что при равномерном пространственном распределении 12 сфер вокруг центральной сферы можно построить икосаэдр с длиной ребра  $1,051D$ , где  $D$  — диаметр описанной сферы. В такой модели между окружающими шарами образуются небольшие промежутки, и представляется крайне заманчивым слегка раздвинуть шары для получения упаковки, содержащей тринадцать шаров вокруг одного центрального. Кокстер построил икосаэдрический ансамбль из 12 сфер, окружающих центральную сферу, которые не касались друг друга и могли перемещаться вокруг центральной сферы за счет свободного пространства между ними. Но это свободное пространство слишком мало для введения тринадцатой сферы, которая контактировала бы с центральной. Однако в принципе возможны упаковки, в которых такие дополнительные сферы частично входят в это свободное пространство, что допускает получение агрегатов из монодисперсных шаров, пористость которых ниже значения 0,2595, характерного для плотнейших регулярных упаковок. Расчеты Роджерса и других математиков показали возможность снижения значений пористости до  $\sim 0,221$ . Эти оценки показывают возможность получения нерешеточных

упаковок сфер в виде кластеров ограниченного размера, которые плотнее, чем  $\pi/\sqrt{18} = 0,7404$ , приблизительно на 10 %. Но предельная величина  $n_V$  для соприкасающихся монодисперсных сфер равна 12, т. е. в споре Ньютона и Грегори оказался прав Ньютон. Однако Грегори был ближе к истине в случае деформирующихся сфер. Если плотную случайную упаковку пластичных шаров сжать до нулевой пористости, то они деформируются в многогранники Вороного со средним числом граней около 15 (что соответствует приведенным выше оценкам для усредненных многогранников Вороного).

Подходы, основанные на представлении пористого тела в виде мозаик Вороного—Делоне, являются, по-видимому, одним из наиболее перспективных средств теоретического анализа многих свойств пористых материалов. Но в настоящее время такие подходы ограничены задачами, где расположение центров частиц заранее задано, например, с помощью процедуры Монте-Карло. Решение обратной задачи — построение такой мозаики по прямым экспериментальным измерениям, выполненным, например, методами адсорбции или ртутной порометрии, пока недоступно.

### 11.3. РЕШЕТОЧНЫЕ МОДЕЛИ И ТЕОРИЯ ПЕРКОЛЯЦИИ

Для анализа текстуры как лабиринта пор и частиц широко используются решеточные модели, представляющие пористое тело как решетку узлов и связей. На рис. 11.4 приведены простейшие примеры регулярных двумерных (2D) решеток с разными значениями координационного числа  $Z$ .

По аналогии строятся 3D решетки, а нерегулярные решетки обычно получают путем рандомизации, т. е. случайного удаления части узлов и связей (такие решетки называют рандомизированными). При моделировании под узлами удобно подразумевать расширения — полости или частицы разных размеров и формы, а под связями — не имеющие объема «окна» между полостями или контактные сечения между частицами, тоже разных размера и формы. В этом

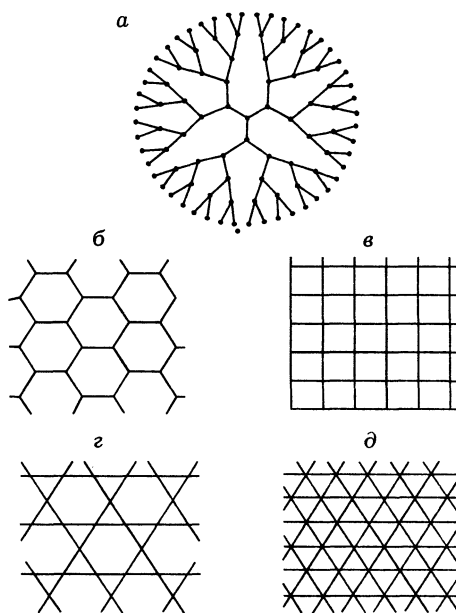


Рис. 11.4. Простейшие типы регулярных 2D решеток: а — решетка Бете с координационным числом  $Z = 3$ ; б — гексагональная решетка с  $Z = 3$ ; в — простая квадратная решетка ( $Z = 4$ ); з — звездчатая решетка ( $Z = 4$ ); д — треугольная решетка ( $Z = 6$ ).



случае весь объем частиц и пор, как и поверхность их раздела, сосредоточены в узлах, а связи определяют доступность узлов для разных молекулщупов, прочность контактов между частицами и т. д. В литературе используется и альтернативный подход, в котором принимается, что весь объем частиц или пор сосредоточен в связях, а узлы являются лишь местами пересечений. Далее мы будем придерживаться первого подхода (весь объем сосредоточен в узлах).

Первая модель пористого пространства в виде двумерной решетки взаимосвязанных пор предложена в 1958 г. Фаттом (здесь и далее цит. по [8]). В 1963 г. Ксенджек исследовал трехмерный вариант такой модели в виде простой кубической решетки с координационным числом  $Z = 6$  из пересекающихся цилиндрических капилляров разных радиусов. Эта модель использована для анализа перемещения фронта ртути в РП при заданном случайном распределении размеров пор. Получены правдоподобные результаты и качественно новые эффекты, обусловленные взаимосвязью пор. Так, возможность введения ртути или удаления конденсата в каждую произвольно выбранную полость определяется связью этой полости с внешней поверхностью пористого тела.

Радикально новый этап развития «решеточных» моделей связан с использованием результатов теории перколяции (от англ. percolation — просачивание). Термин перколяция введен в 1967 г. Бродбентом и Хаммерсли в связи с предложенным ими новым классом математических задач, возникающих при анализе просачивания жидкости или протекания электрического тока через лабиринт из пронизаемых и непронизаемых элементов. Современное состояние этой теории позволяет решать три основные группы задач, которые могут быть определены как задача связей, задача узлов и смешанная задача [8—10]. Кратко рассмотрим эти подходы.

### 11.3.1. Задача связей

Здесь принимается, что пронизаемость решетки полностью определяется свойствами связей, т. е. например, в решетке пор пронизаемость определяется исключительно эффективными размерами окон  $r_w$ , т. е. размеры всех узлов (полостей) больше  $r_w$  и поэтому не влияют на пронизаемость. Проиллюстрируем идеологию этого подхода на примере вдавливания ртути в РП. Для упрощения допустим, что весь объем пористого пространства сосредоточен в полостях (узлах), а окна (связи) являются лишь двумерными сужениями с эффективными размерами  $r_{wi}$ .

Ранее в разделе 8.8 было рассмотрено перемещение менисков ртути в простейшей модели пористого тела в виде несвязанных капилляров постоянного сечения. В такой модели при равновесном давлении  $P$  для ртути доступны все поры с эффективным размером  $r_{wi}(P) \geq r_L(P) = 2\sigma_{\text{Hg}}\cos\theta/P$ , где  $r_L(P)$  — равновесный радиус кривизны мениска ртути при давлении  $P$ . При повышении давления  $P$  происходит последовательное заполнение пор убывающего

размера. Но в капиллярах переменного сечения или решетке из взаимосвязанных узлов и связей разного размера ситуация существенно другая. Здесь отвечающие лапласовскому условию капилляры с характерным размером  $r_{wi}(P)$  являются лишь потенциально проницаемыми и не заполняются, если связаны с ртутью через капилляры меньшего размера. Реальное заполнение начнется только после образования достаточно большого (в теории — бесконечного) связанного кластера из узлов, связанных окнами с размерами  $r_{wi}(P)$  с массивом ртути. Подобный механизм определяет и последовательность освобождения полостей при десорбции смачивающей жидкости (далее для краткости — DES), основные отличия сводятся к разным углам смачивания и десорбции из пленки в уже освободившихся порах полостях (см. главу 9). Но пока для однозначности ограничимся ртутной порометрией.

В достаточно больших для статистической обработки решетках численная доля  $q = N/N_0$  связей с размером  $\geq r_{wi}(P)$  от общего числа связей  $N_0$  может рассматриваться как вероятность того, что произвольно выбранная связь имеет размер  $\geq r_{wi}(P)$ , т. е. является потенциально проницаемой. Другой важный параметр этой модели — перколяционная вероятность  $Q(q) = M/M_0$ , где  $M_0$  — общее число узлов, а  $M$  — число узлов, связанных проницаемыми связями, причем величина  $Q(q)$  численно равна вероятности принадлежности произвольно выбранного узла такому связанному кластеру.

При малых  $q$  вероятность образования достаточно протяженного кластера из связанных узлов исчезающе мала,  $Q(q) = 0$ . Поэтому объем вдавненной ртути пренебрежимо мал, решетка в целом не имеет проводимости. Эффектом заполнения отдельных полостей, непосредственно примыкающих к внешней поверхности, в достаточно больших решетках можно пренебречь. Но увеличение  $P$  снижает  $r_L(P)$  и приводит к росту значений  $q$ . При некотором критическом значении  $q = q_{кр}$  возникает отличимая от нуля вероятность образования кластера, проникающего через всю решетку.

Один из важнейших результатов задачи связей теории перколяции — в установлении инвариантной (т. е. не зависящей от типа решеток одной и той же мерности) зависимости  $Q(q)$  от произведения  $Zq$ , где  $Z$  — координационное число решетки. Для двумерных решеток параметр  $Q(q)$  равен нулю при  $Zq \leq 2,0$  и единице при  $Zq \geq 4,3$ . Для 3D решеток эта зависимость выражается показанным на рис. 11.5 графиком, который описывается эмпирическим уравнением [10]

$$Q(Zq) = \begin{cases} 0 & \text{при } Zq < 1,5, \\ 1,54(Zq - 1,5)^{0,4} / [1 + 0,606(Zq - 1,5)^{0,4}] & \text{при } 1,5 < Zq < 2,7, \\ 1 & \text{при } Zq > 2,7. \end{cases} \quad (11.1)$$

Определим смысл параметра  $Zq$ .

В общем случае величина  $Z = 2N_0/M_0$ , где  $N_0$  и  $M_0$  — суммарное число связей и узлов соответственно, а коэффициент 2 введен потому, что каждая связь принадлежит одновременно двум узлам. Учитывая, что  $q = q(P) =$

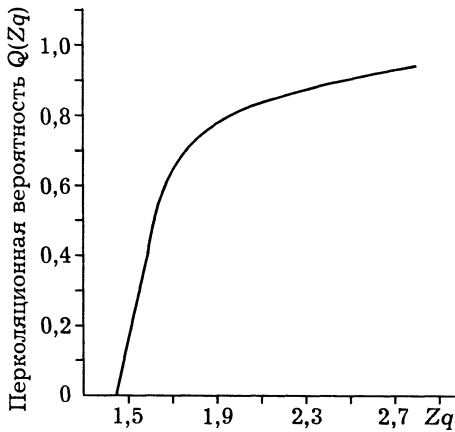


Рис. 11.5. График зависимости перколяционной вероятности  $Q(q)$  от параметра  $Zq$ , соответствующий уравнению (11.1).

ные с ними узлы заполняются через более широкие связи. Следует ожидать, что «неперколяционные» связи относительно мало влияют и на процессы диффузионного массообмена, распространяющегося от внешней границы решетки в ее объем.

Однако при уменьшении размера решетки происходят размытие графиков типа показанных на рис. 11.5 и снижение значений нижнего порога перколяции. Соответствующие поправки рассмотрены в [9], там же обсуждаются методы расчета среднего координационного числа  $Z$  решетки пор по экспериментальным измерениям ИА.

### 11.3.2. Задача узлов

В этом случае исследуется проницаемость регулярных или нерегулярных  $2D$  и  $3D$  решеток, узлы которых обладают некоторым отличительным свойством. Это может быть, например, решетка из узлов, образованных из разных фаз А и В, а задача сводится к установлению связности системы по фазе А или В. В другом примере в объем катализатора вводится добавка, которая затем выжигается или растворяется для создания системы транспортных пор, и необходимо оценить, при какой объемной доле такой добавки действительно возможно образование связанной системы таких пор. В двумерной задаче узлов фаза В может быть компонентом, нанесенным на поверхность носителя. В этом случае связность и размер кластеров из частиц фазы В может предопределять интенсивность спекания нанесенного компонента. Аналогичны задачи с введением дополнительных фаз для обеспечения электро- или теплопроводности и других свойств катализатора. Все эти задачи могут быть

$= N(P)/N_0$ , величина  $Zq(P) = 2N(P)/M_0 = Z_B(P)$ , т. е. среднему числу потенциально проницаемых связей, приходящихся на один узел.

Таким образом, вся область заполнений для рассматриваемых больших решеток сосредоточена в узком диапазоне пороговых значений  $Z_B$ , причем  $Z_B < Z$ . Это полностью объясняет приведенные на рис. 9.13, в результаты модельных РП и DES расчетов. Окна связи наибольших размеров, численная доля которых ниже  $q = 1,5/Z$ , не образуют связанный кластер и поэтому не измеряются. Связи наименьших размеров, численная доля которых превышает  $q = 2,7/Z$ , принципиально не могут быть измерены и не участвуют в перколяционных процессах, так как связанные с ними узлы заполняются через более широкие связи.

сведены к задаче узлов, где свойства системы определяются именно узлами, а не связями.

При решении задачи перколяции по узлам используется тот же подход, что и в задаче связей. Здесь также рассчитывается перколяционная вероятность  $Q(q)$  образования непрерывного кластера из узлов одного типа, например В, в зависимости от их численной доли  $q = B/(B + A)$ . В качестве эмпирического инварианта задачи узлов найдено соотношение, которое выполняется для регулярных 3D решеток из соприкасающихся сфер одного размера в виде:  $Q(q) > 0$  при  $\alpha(B) = B(1 - \epsilon_V)/(A + B) = 0,16 \pm 0,02$  и  $Q(q) = 1$  при  $\alpha(B) \sim 0,30 \div 0,35$  (для 2D решеток аналогичные значения равны  $\sim 0,45$  и  $\sim 0,70$  соответственно),  $\epsilon_V$  — пористость соответствующей регулярной упаковки сфер (см. табл. 11.1) или дисков. Число узлов А и В при их равном размере пропорционально занимаемым ими объемам  $V_B$  и  $V_A$ . Поэтому  $B(1 - \epsilon_V)/(A + B) = V_B(1 - \epsilon_V)/(V_B + V_A)$ , т. е. пороговое значение  $\alpha(B)$  равно доле объема решетки, занимаемой фазой В.

Следовательно, при объемной доле фазы В, равной  $\alpha(B) < 0,14 \div 0,16$ , вся эта фаза рассредоточена в виде изолированных кластеров, проводимость (связность) по этой фазе отсутствует, а при  $\alpha(B) > 0,30 \div 0,35$  практически вся фаза В связана. В промежуточных ситуациях возможно сосуществование связанных кластеров из фаз А и В. В плоских решетках пороговые значения  $\alpha(B)$  соответствуют степени покрытия поверхности. Здесь вся фаза В связана в единый кластер при  $\alpha(B) > 0,7$ , а область сосуществования непрерывных кластеров из фаз А и В невозможна, так как это противоречит одной из теорем топологии.

В вариантах смешанной задачи перколяции рассматриваются ситуации, когда доступности узлов и связей скоррелированы, вводится анизотропия вероятности перколяции в некоторых направлениях и т. д. Более детально теоретические основы и практические возможности вариантов теории перколяции рассмотрены, например, в [8—10].

#### 11.4. ФРАКТАЛЬНАЯ ГЕОМЕТРИЯ

Фрактальная геометрия основана на показанной Мандельбротом [11] зависимости доступных значений периметра, поверхности и объема многих естественных и синтетических объектов с изъязвленным рельефом от масштаба

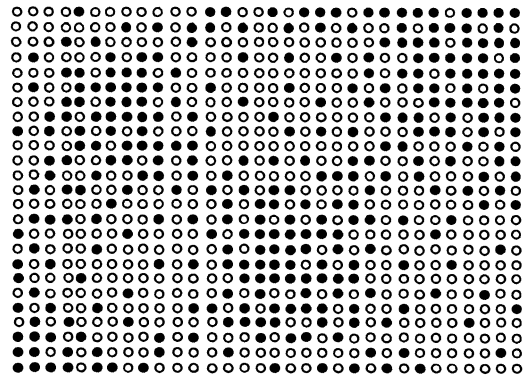


Рис. 11.6. Простейшая квадратная решетка узлов и связей в задаче узлов, узлы разных типов отмечены черным и белым цветами.

измерения. Проиллюстрируем применение этого подхода на популярном примере: точном измерении периметра береговой линии на географической карте (рис. 11.7).

Этот периметр изъязвлен устьями рек, бухтами и т. д., и при решении мы неизбежно столкнемся с зависимостью расчетной длины периметра от масштаба измерения.

В качестве измерительного средства используем круг радиуса  $R$ , которым будем прощупывать доступный профиль периметра. Длину периметра  $L$ , которая доступна для щупа радиуса  $R$ , будем считать равной числу окружностей, необходимых для ооконтуривания береговой линии, умноженному на их диаметр. При увеличении масштаба становятся доступными все более малые детали рельефа, что увеличивает расчетный периметр. При некоторых значениях  $R$  периметр начнет включать и устья рек, а далее — и их береговые линии. Однако детальный анализ показывает, что в данном случае изображения берегового рельефа в разных масштабах подобны, степень его изрезанности оказывается мало зависящей от масштаба. Эти изображения, как говорят в таких случаях, в хорошем приближении статистически самоподобны или масштабно инвариантны, т. е. практически не зависят от масштаба.

Действительно, с детализацией масштаба вместо крупных рек проявляются все меньшие реки, затем ручьи все меньшего размера, полуострова на крупномасштабной карте заменяются все уменьшающимися выступами, мысами и т. д. Оказалось, что в довольно широком диапазоне изменений масштаба результаты таких измерений определяются уравнением

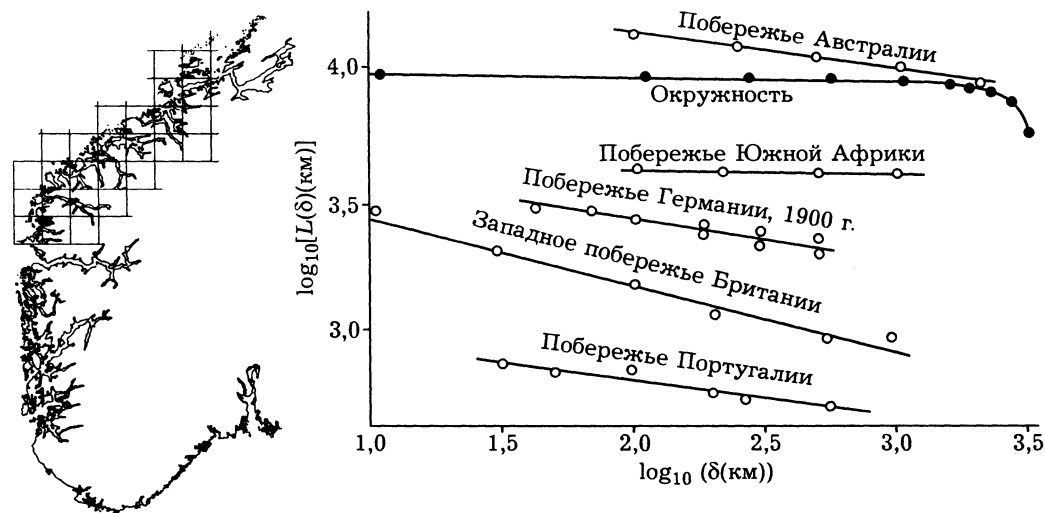


Рис. 11.7. Измерение длины береговой линии Норвегии (слева), справа — длина береговой линии ряда стран как функция размера щупа (по [12]).

$$L(R) = L_0 R^{1-D_1}, \quad (11.2)$$

где  $L_0$  и  $D_1$  — константы, причем в данном случае  $D_1 = 1,52$ . Аналогичный расчет береговой линии западного побережья Британии дает величину  $D_1 = 1,3$ , в этом случае рельеф не так изрезан фьордами, как берег Норвегии. А для почти идеально гладкой береговой линии Южной Африки  $D_1 = 1,03$ , т. е. в этом случае периметр почти не зависит от масштаба, как это и должно быть для обычных тел с гладким рельефом, изучаемых в курсах геометрии, основанной на постулатах Эвклида.

Оказалось, что простое уравнение (11.2) описывает периметр многих изъязвленных профилей, включая профили галактик, облаков, электронно-микроскопические изображения пористых тел, или кластеров, образующихся в перколяционных исследованиях решеток, причем значения параметра  $D_1$  изменяются в диапазоне  $1 \leq D_1 \leq 2$ . Аналогичные измерения площади  $A(R)$  изъязвленной поверхности с помощью щупов разного размера  $R$  приводят к уравнению

$$A(R) = A_0 R^{2-D_2}, \quad (11.3)$$

согласно которому величина доступной поверхности  $A(R)$  пропорциональна константе  $A_0$  и радиусу щупа  $R$  в степени  $(2 - D_2)$ , причем значения  $D_2$  могут изменяться от 2 (гладкие поверхности) до 3 (предельно изъязвленные поверхности). По аналогии может быть получено выражение для доступных объемов  $V(R)$ :

$$V(R) = V_0 R^{3-D_3}, \quad (11.4)$$

где значения параметра  $D_3$  изменяются от 3 до 4.

Можно заметить, что в уравнениях (11.2)—(11.4) целое число в показателе степени соответствует обычной размерности объекта в рамках эвклидовой геометрии: единица при измерении длины, 2 — при измерении поверхности и 3 — при измерении объема. Обозначая это число как эвклидову размерность  $E$ , можно заметить, что в каждом случае пределы изменений параметра  $D_E$  связаны с размерностью объекта  $E$  как

$$E \leq D_E \leq (E + 1) \quad (11.5)$$

или

$$X_E = X_{0,E} R^{E-D_E}, \quad (11.6)$$

где  $X_E$  — соответствующий геометрический параметр,  $X_{0,E}$  — константа. В результате периметр, поверхность и объем изъязвленных тел связаны с размером щупа дробным показателем  $(E - D_E)$ .

Для тел, описываемых законами обычной эвклидовой геометрии,  $D_E = E$ , а  $X_E = X_{0,E}$  и линейные размеры тела, его поверхность и объем не зависят от размера щупа. На основе этих отличий Мандельброт разработал особую геометрию изъязвленных систем, назвав ее фрактальной геометрией, а соответствующие объекты — *фрактальными объектами*. Слово фрактал (fractal)

означает дробь (от этого термина происходят более привычные слова фракция, т. е. доля, дробь, часть целого, или фракционировать, т. е. выделять часть целого). Параметр  $D_E$  назван фрактальной размерностью объекта. (Впервые понятие фрактальной (дробной) размерности появилось в 1919 г. в работе Феликса Хаусдорфа, но систематическое изучение фракталов начато именно Бенуа Мандельбротом в 1975 г.)

Диапазон применимости общего уравнения (11.6) с постоянными значениями констант  $X_{0,E}$  и  $[E - D_E]$  определяется диапазоном самоповторяемости морфологии фрактального объекта на разных масштабных уровнях. Такие самоповторяющиеся объекты могут быть названы объектами с масштабно-инвариантной морфологией, которая пренебрежимо мало зависит от масштаба. Простейший пример подобного объекта — традиционная русская игрушка — «матрешка».

Масштабно-инвариантные системы широко распространены в природе. Достаточно строго доказанная ситуация, приводящая к фрактальным системам, — это образование коллоидных, полимерных и других структур роста по механизму агрегации, лимитируемому диффузией, которую в учебниках коллоидной химии обычно называют механизмом быстрой коагуляции по Смолуховскому. В простейшем варианте этот механизм рассматривает броуновскую диффузию частиц, стартующих от произвольной точки сферы, описанной вокруг кластера, до фиксации при контакте с любой частицей, уже входящей в кластер. В начальный момент роль такого кластера выполняет любая произвольно выбранная частица, но далее предполагается, что остальные частицы могут «прилипнуть» только к уже образовавшемуся кластеру. В современной трактовке эта задача сводится к решению так называемой общей проблемы Стефана (австрийский физик, 1835—1893), т. е. решению общего уравнения диффузии в виде  $D\nabla^2 U = \partial U / \partial t$ , где  $U(r, t)$  — плотность вещества в координатах  $(r, t)$  при различных граничных условиях ( $r$  — расстояние,  $t$  — время).

На рис. 11.8 показаны результаты компьютерных расчетов кластеров, образующихся при трех- и двумерной броуновской диффузии. Структура та-

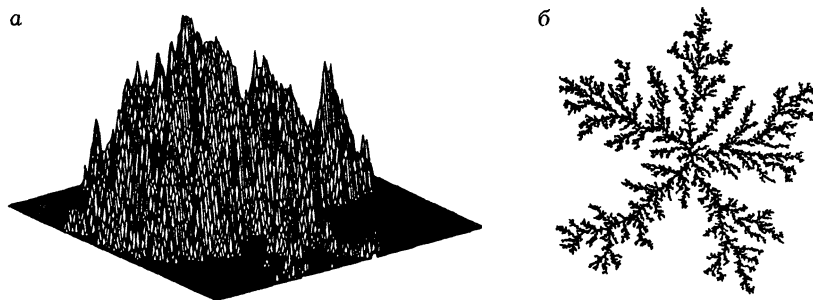


Рис. 11.8. Компьютерные расчеты кластеров, образовавшихся в результате трехмерного (а) и двумерного (б) броуновского движения.

ких объектов может быть представлена в виде графа (решетки) Бете, для которой характерно отсутствие образования замкнутых контуров, т. е. смыкания образующихся соседних ветвей.

Фрактальный подход описывает многие, казалось бы, хаотичные процессы и системы: от роста трещин при хрупком разрушении твердых фаз до структуры кучевого облака, состоящего из огромных «горбов», составленных из горбов поменьше и так далее, почти до минимально разрешимого масштаба. Эта структура также может быть описана как макроагрегат, состоящий из агрегатов меньшего размера, которые, в свою очередь, образуются из все меньших и меньших агрегатов.

В ряде случаев фрактальные свойства проявляются и при измерении удельной поверхности. При этом выполняются соотношения, связывающие число молекул в заполненном монослое  $n_m$  или величину доступной поверхности  $A$  с величиной молекулярной площадки в монослое  $\omega$ :

$$n_m(\omega) = n_0 \omega^{-D_2/2} \text{ или } A(\omega) = A_0 \omega^{(2-D_2)/2}, \quad (11.7)$$

которые легко проверяются построением соответствующих графиков в логарифмических координатах.

В настоящее время этот подход используется многими исследователями, апробирующими его применение для новых задач. Но не следует и переоценивать возможности этого метода, наиболее эффективного лишь в ситуациях, когда фрактальная размерность действительно постоянна в достаточно большом интервале изменений размеров. Широкое применение этого метода показало, что многие реальные объекты мультифрактальны, т. е. имеют разные показатели для разных масштабных диапазонов. При использовании этого подхода для анализа пористых систем также следует учитывать, что геометрия решеток Бете (см. рис. 11.4) может корректно описывать лишь ограниченные зоны реального лабиринта пор. Это могут быть зоны, примыкающие к внешней поверхности пористой гранулы или пористой частицы. Но уже на глубине порядка одной полости образуется трехмерная решетка взаимосвязанных, т. е. смыкающихся, пор разного размера. Это меняет основополагающую для фрактальных подходов скоррелированную последовательность размеров на полностью случайную, требует учета образования связанных контуров и т. д. В таких случаях более корректны подходы, базирующиеся на теории перколяции. Однако для решеток Бете разработан достаточно простой аналитический аппарат, делающий этот подход весьма привлекательным даже для задач и зон, где его применение лишено физического смысла.

Более надежно и интересно применение фракталов для ограниченных диапазонов размеров. Это задачи перемещения фронта десорбции или вдавливания ртути вблизи внешней поверхности гранулы катализатора, размывания фронта жидкости или концентрационного фронта газа в слое зерен близких размеров, исследование турбулентности, описание кластеров или агрегатов в объеме гранулы (или в модельных решетках), как и частиц сложной формы, моно- и полимолекулярная адсорбция на изъязвленной поверхности и т. д.



Так, фрактальный подход эффективен для описания формы рыхлых изотропных гроздьевидных агрегатов или кластеров (см. рис. 11.8). Размер кластера  $R$ , определяемый как радиус наименьшей сферы, в которую вписывается этот кластер, связан с числом частиц в кластере  $N$  и размером этих частиц  $R_0$  асимптотическим соотношением [12]

$$N = (1 - \varepsilon)(R/R_0)^\beta, \quad (11.8)$$

где  $\varepsilon$  — пористость агрегата; при случайной агрегации величина  $\beta = 2,5$ . Фрактальный подход используется также для описания ряда геометрических свойств кластеров, образующихся при решении задач методами теории перколяции и, по-видимому, перспективен для исследований процессов массообмена в пористом теле, если в качестве отдельных фрактальных кластеров рассматривать группы частиц или пор, ограниченных, например, радиусом первой координационной сферы кривой распределения плотности. В этом случае кластеры с разной пористостью могут иметь разную фрактальную размерность, которая увеличивается с ростом плотности упаковки, хотя предельно пористые объекты из изолированных гладких частиц могут быть не фрактальны.

Наиболее распространенный метод определения фрактальной размерности базируется на измерениях интенсивности рассеяния  $S(q)$  света, рентгеновских лучей, нейтронов и других волновых источников в зависимости от угла рассеяния  $\theta$ :

$$S(\varphi) \approx q^{-D_s}, \quad (11.9)$$

где  $\varphi = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$  — длина вектора рассеяния,  $\lambda$  — длина волны излучения,  $\theta$  — угол рассеяния.

В целом теорию фракталов в текстурологии можно рассматривать как один из эффективных способов установления некоторой специфичной упорядоченности в хаотичных системах, проявляющих самоподобие на разных иерархических уровнях.

### 11.5. МОДЕЛЬ ХАОТИЧНО РАСПОЛОЖЕННЫХ СФЕР

Эта модель и соответствующий расчетный аппарат первоначально были предложены Колмогоровым в 1937 г. для описания процесса кристаллизации металлов, но позже стали использоваться и для описания текстуры и некоторых процессов ее формирования. Основные параметры модели ХРС — число сфер  $N$  радиуса  $R$  в единице объема. Ограничимся случаем монодисперсных сфер, хотя имеются решения и для полидисперсных систем.

Сферы расположены в пространстве совершенно случайно и могут накладываться, образуя связную систему. Предполагается, что число  $N$  достаточно велико для проведения статистического анализа, позволяющего определять пористость  $\varepsilon$  хаотичной системы как вероятность нахождения произвольно выбранной точки вне пространства частиц. В этом случае, как показал Колмогоров,

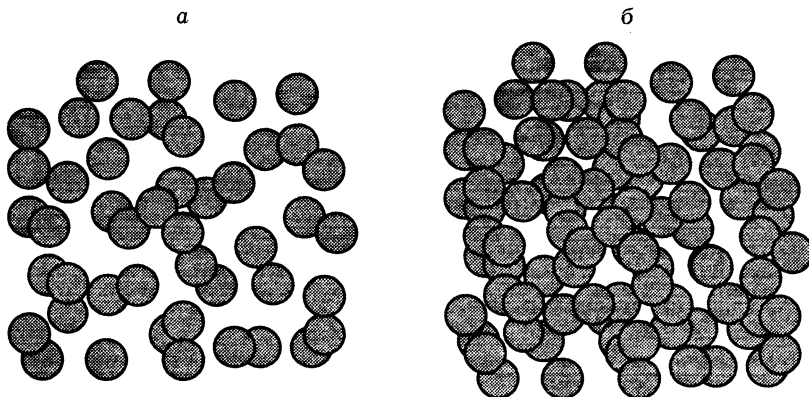


Рис. 11.9. Модель хаотично расположенных сфер (ХРС):  
 а—б — положения до и после образования связанного кластера соответственно.

$$\varepsilon = \exp(-V) = \exp[(-4/3)\pi R^3 N], \quad (11.10)$$

где  $V$  — суммарный объем всех сфер.

Произведение этой вероятности на поверхность всех сфер в единице объема дает удельную поверхность единицы объема  $A_V$ :

$$A_V = -4\pi R^2 N \varepsilon. \quad (11.11)$$

Умножив и разделив правую часть этого уравнения на  $\ln \varepsilon$  при подстановке  $N$  из (11.10), получим

$$A_V = -3(\varepsilon/R) \ln \varepsilon. \quad (11.11.1)$$

Далее можно рассчитать распределение числа и размеров пересечений сфер, ограничимся средним числом пересечений, приходящихся на одну сферу, которое равно

$$n = -8 \ln \varepsilon \quad (11.12)$$

и соответствует среднему координационному числу упаковки сфер  $n$ .

В ряде работ модель ХРС исследована на ЭВМ методом Монте-Карло для определения максимальной пористости  $\varepsilon_{\max}$ , соответствующей моменту образования связанного кластера как из сфер, так и из частиц другой формы [13]. Оказалось, что для систем из выпуклых частиц (сферы, тетраэдры, кубы)  $\varepsilon_{\max} = 0,70 \pm 0,01$  и  $n_{\min} = 2,7 + 3,0$ , для частиц вогнутой формы (мальтийский крест)  $\varepsilon_{\max} = 0,69 + 0,71$  и  $n_{\min} = 2,5 + 2,7$ . Для двумерных фигур (окружностей и квадратов) получены значения предельной двумерной пористости  $\varepsilon_{S, \max} = 0,32 + 0,33$  и  $n_{S, \min} \approx 4,4 + 4,5$  (хотя для окружностей разного размера  $n_{S, \min} \approx 4,0$  при том же значении  $\varepsilon_{S, \max}$ ). Все эти значения определяют верхний (по пористости) предел применимости модели ХРС, соответствующий минимальной плотности образующейся связанной системы. Нижний предел

$\varepsilon_{\min} = 0,25 + 0,30$  определяется тем обстоятельством, что эта модель не учитывает тройные и более сложные пересечения, вклад которых при большом числе пересекающихся сфер  $N$  (т. е. при малой пористости) становится значительным.

Полученные уравнения соответствуют модели ХРС-частиц, т. е., по сути, корпускулярной модели. Несложно получить аналогичные уравнения и для модели ХРС-полостей, т. е. губчатой модели, которая «зеркальна» по отношению к корпускулярной. В этом случае свободное пространство между сферическими частицами заменяется на объем твердой фазы между пересекающимися сферическими полостями, что реализуется простой заменой  $\varepsilon$  на  $(1 - \varepsilon)$ .

Модель ХРС позволяет определять все основные усредненные текстурные характеристики. Например, более привычная удельная поверхность  $A$  единицы массы в общем случае связана с  $A_V$  через кажущуюся  $\delta$  и истинную  $\rho$  плотности:

$$A = A_V/\delta = A_V/(\rho(1 - \varepsilon)), \quad (11.13)$$

В модели ХРС-корпускул уравнение (11.10) может быть записано как:

$$A = A_{\text{тк}} = -A_V/(\rho(1 - \varepsilon)) = -[3/(R\rho)]\varepsilon \ln \varepsilon / (1 - \varepsilon), \quad (11.14)$$

которое в пределе при  $\varepsilon \Rightarrow 1,0$ , когда эффекты перекрывания исчезающе малы, трансформируется в уравнение  $A = A_{\text{тк}} = 3/(R\rho)$ , соответствующее модели непересекающихся сферических частиц. Для губчатой модели ХРС, соответственно,

$$A = A_{\text{тгуб}} = -[3/(R\rho)] \ln \varepsilon / (1 - \varepsilon). \quad (11.15)$$

Здесь в пределе при  $\varepsilon = 0$  получим  $A_{\text{тгуб}} = 0$ , что также естественно, поскольку одиночные сферические полости в массивном твердом теле не образуют связанной системы, поэтому их поверхность недоступна.

Возможна оценка и ряда других геометрических параметров, особенно в рамках более полной модели ХРС, учитывающей статистику распределения частиц или полостей по размерам. Интересно и использование этого подхода для моделирования ряда процессов, связанных с текстурными изменениями. Проиллюстрируем эти возможности на примере простейших процессов, связанных с равномерным увеличением или уменьшением размера частиц (или полостей). Пусть это будет, например, процесс равномерного нанесения дополнительного компонента на поверхность сферических частиц, в результате которого средний радиус частиц увеличится от  $R_0$  до  $R = R_0 + t$ , где  $t$  — средняя толщина пленки нанесенного компонента. Рассмотрим относительные изменения удельной поверхности в таком процессе, обозначив как  $A_{V,0}$  и  $A_V$  удельную поверхность единицы объема исходного и модифицированного пористого тела соответственно. Количество введенного компонента выразим через степень заполнения объема пор  $U$ , которая связана с пористостью модифицированного продукта  $\varepsilon$  и исходной пористостью  $\varepsilon_0$  очевидным уравнением  $\varepsilon = \varepsilon_0(1 - U)$ .

Выразим соотношение  $R/R_0$  с помощью уравнения (11.10) при  $N = \text{const}$  как

$$R/R_0 = (\ln \varepsilon / \ln \varepsilon_0)^{1/3}. \quad (11.16)$$

Совместное решение уравнений (11.11) и (11.16) с учетом выражения для  $U$  позволяет получить соотношение

$$A_V/A_{V,0} = (1 - U)[1 + \ln(1 - U)/\ln \varepsilon_0]^{2/3}. \quad (11.17)$$

Аналогичное решение для модели ХРС-полостей имеет вид

$$A_V/A_{V,0} = [(1 - \varepsilon_0(1 - U))/(1 - \varepsilon_0)][\ln(1 - \varepsilon_0(1 - U))/\ln(1 - \varepsilon_0)]^{2/3}. \quad (11.18)$$

На рис. 11.10 приведены зависимости  $A_V/A_{V,0}$  от  $U$  при разных значениях  $\varepsilon_0$ , рассчитанные по уравнению (11.17). Расчеты по уравнению (11.18) для модели ХРС-полостей дают при тех же значениях  $\varepsilon_0$  подобные графики, которые располагаются немного выше.

Изменения поверхности корпускулярной системы при такой модификации определяются двумя антибатными эффектами: снижением поверхности из-за роста перекрывания сфер в местах их контактов и увеличением поверхности из-за роста радиуса сфер вне зон перекрывания. При высокой начальной пористости  $\varepsilon_0$  число контактов мало и сначала определяющим является рост поверхности вне зон контактов, который далее подавляется эффектом перекрывания. Этим объясняется наблюдаемый максимум. При малых  $\varepsilon_0$  число контактов велико и эффект перекрывания доминирует уже при минимальных значениях  $U$ . В губчатых системах ситуация обратна — здесь эффект перекрывания в зонах контактов увеличивает поверхность, а уменьшение размера сфер ее снижает.

Эти модели успешно объясняют и описывают экспериментальные данные по изменению поверхности при получении углеродного адсорбента сибунита (корпускулярная структура) и пористых стекол (губчатая структура), технология которых включает подобные операции модифицирования.

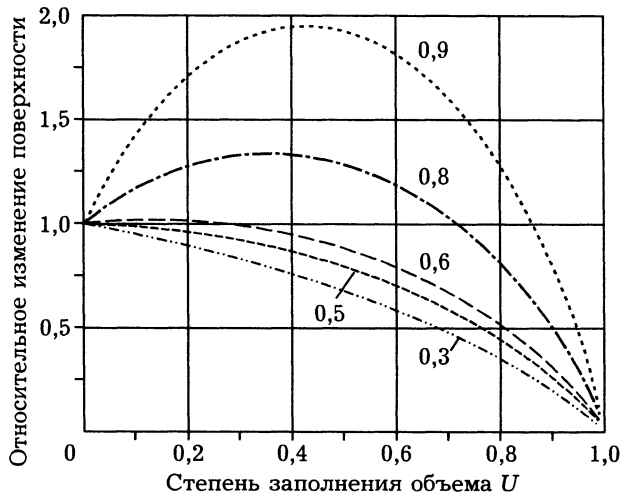


Рис. 11.10. Изменения поверхности при равномерном осаждении дополнительного компонента на поверхности монодисперсных сферических частиц в зависимости от степени заполнения объема пор  $U$ ; цифрами указаны значения  $\varepsilon_0$ .

## 11.6. СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕКСТУРЫ МЕТОДАМИ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ МИКРОСКОПИИ И СТЕРЕОЛОГИИ

Ряд интересных подходов разработан в междисциплинарном научном направлении, которое называют *количественная стереология* или *количественная микроскопия*, *теория анализа изображений*, *статистическая геометрия* и т. д. [3, 6, 14—16]. Первоначально эти подходы разрабатывались для задач металлографии (изучение структуры сплавов металлов), где по результатам микроскопического анализа плоских шлифов систем с явно гетерогенной текстурой необходимо получать количественную информацию об их объемной текстуре. В 1841 г. впервые такой метод применил выдающийся российский ученый-металлург П. П. Аносов (1799—1851), что позволило ему открыть тайну дамасской стали. Та же задача возникает в петрографии (изучение строения минералов) и при электронно-микроскопических исследованиях многих материалов, анализе микроскопических секций в биологии и анатомии, а также результатов аэрофотосъемки, где необходимы простые и надежные соотношения между линейными размерами и площадями.

Основой этого направления является знаменитая задача Бюффона (1707—1788), которую тот поставил и частично решил еще в 1773 г. Смысл этой задачи, интерпретированной в связи с проблемами данного раздела, иллюстрируется на рис. 11.11, а.

На рисунке показан пример двумерной задачи Бюффона для пористого тела: с некоторой вероятностью  $P_p$  игла будет проектироваться на участки, соответствующие порам, и с вероятностью  $(1 - P_p)$  — соответствующие частицам. Такой подход позволяет анализировать ситуации в произвольно вы-

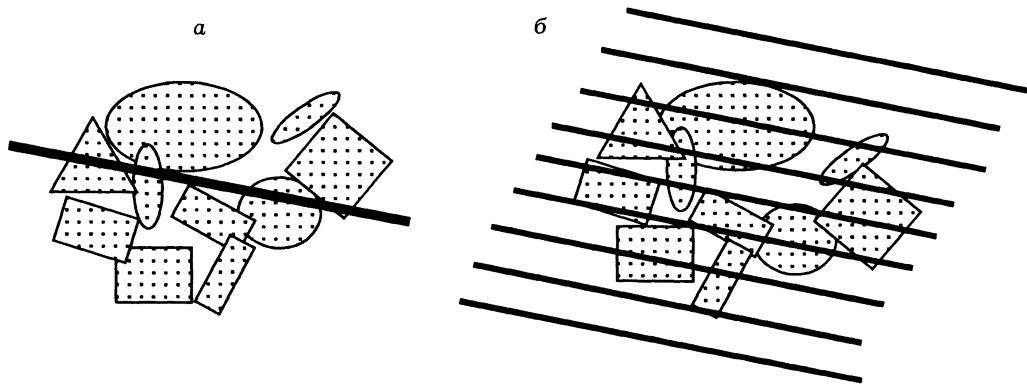


Рис. 11.11. Задача Бюффона.

а — интерпретация задачи: на сечение произвольного тела с изотропной структурой, состоящего из фаз А и Б (где одна из фаз может быть образована пустотами между частицами), случайным образом многократно бросается игла (показана черной линией); б — реализация задачи в современном компьютеризированном анализе изображений, игла заменена сеткой параллельных линий (или решеткой).

бранной точке  $p$ , линии  $L$ , сечении  $A$  или в элементе объема  $V$ . При анализе результатов достаточно большого числа испытаний эти ситуации можно характеризовать как вероятность принадлежности произвольно выбранной точки множеству пор, если  $P_p = N_p/N_0$ , где  $N_p$  — число попаданий «в поры» при общем числе испытаний  $N_0$ .

Среднестатистическая доля участков, принадлежащих порам, отнесенная при каждом измерении к единице длины иглы, может быть названа *одномерной пористостью*  $\varepsilon_L \equiv L_L$ . Аналогично, в произвольной плоскости, пересекающей данное тело, доля участков, принадлежащих порам, может быть названа среднестатистической *двумерной пористостью*  $\varepsilon_A \equiv A_A$ , а доля таких участков в объеме — среднестатистической *объемной пористостью*  $\varepsilon_V \equiv V_V \equiv \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  — обычная пористость. Величина  $P_p$  по аналогии может быть названа *нуль-мерной пористостью*. Один из важнейших результатов такого анализа — в доказательстве теоремы, которая может быть сформулирована так: при достаточно представительном числе испытаний изотропного пористого тела выполняется условие

$$\varepsilon_L = \varepsilon_A = \varepsilon_V = \varepsilon = P_p. \quad (11.19)$$

Соотношение (11.19) в литературе часто называют эквивалентностью Делесе—Росиваля по имени французского петрографа Делесе (1848 г.) и австрийского математика Росиваля (1898 г.), независимо доказавших (с разным уровнем строгости) эту теорему. Погрешности расчета  $\varepsilon$  в простейших случаях [14] определяются величиной дисперсии  $\sigma^2(\varepsilon) = (1/N_0)\varepsilon(1 - \varepsilon)$ . Это соотношение позволяет заменять сложные измерения в трехмерном пространстве на более простые измерения в двумерном (плоскость) или одномерном (линии) и поэтому широко используется в различных научных дисциплинах, включая экономику и социологию, где применяется, например, при опросах общественного мнения. Естественно, это равенство является фундаментальным и для текстурологии.

Применение общих подходов количественной стереологии к упорядоченным или просто анизотропным (не одинаковым в разных направлениях) системам анализировались в [15, 16]. В случае регулярно упакованных систем частиц легко представить ситуации, приводящие к полностью ошибочным результатам, например, при проведении линии или секущей плоскости точно через места точечных контактов регулярно упакованных монодисперсных сферических частиц. Но эта ситуация исправляется путем проведения достаточно большого числа измерений в случайных направлениях. Если эти направления изменять путем вращения пересекающей линии относительно какого-либо центра, то возникает «роза пересыщений» (от «розы ветров»), которая отражает особенности анизотропии. Для полностью изотропных систем такая «роза» имеет форму круга при анализе в плоскости и сферы при анализе трехмерных изображений, для анизотропных систем это может быть эллипс, звезда и т. д., комбинация из кругов или сфер и т. д., но не одиночная сфера или круг.

В полном стереологическом анализе используются количественные вероятности, получаемые при расчете числа точек пересечения межфазовых границ. Рассмотрим без вывода некоторые важные результаты такого анализа, которые применимы к пористым системам, а также двухфазным непористым.

Величина удельной поверхности единицы объема пористого тела  $A_V$  равна

$$A_V \approx 2P_L, \quad (11.20)$$

где  $P_L$  — среднее число точек пересечения межфазовой границы на единицу длины пробной линии. Средний размер пор  $\bar{d}$ , равный среднему размеру отрезков  $L_{cp}$ , их пересекающих, определяется как

$$\bar{d} \approx 2\varepsilon/P_L. \quad (11.21)$$

Аналогично определяется средний размер частиц  $\bar{D} = 2(1 - \varepsilon)/P_L$ , хотя для частиц вогнутой формы возникает проблема, связанная с возможностью неоднократного пересечения одной и той же частицы одной и той же пробной линией, а в системе из частиц с точечными контактами — проблема неразличимости границы в месте контакта. Но на оценки удельной поверхности  $A_V$  эти проблемы влияют достаточно слабо.

Средний линейный размер  $\bar{D}_{cp}$  произвольного выпуклого тела (частицы или полости), рассчитанный усреднением всех пересекающих это тело хорд, равен

$$\bar{D}_{cp} = 4V/A, \quad (11.22)$$

где  $V$  и  $A$  — объем и поверхность этого тела. В результате, например, для шара диаметром  $D$  величина  $\bar{D}_{cp} = (2/3)D$ , но для прямого цилиндра  $\bar{D}_{cp}$  равно диаметру цилиндра, что является обоснованием для выражения характерного размера пор произвольной формы через «гидравлический» диаметр цилиндрических пор.

Величина удельной поверхности  $A$  выпуклых частиц связана с суммарной площадью их проекций  $A_{пркц}$  соотношением

$$A \approx 4 A_{пркц} \quad (11.23)$$

В количественной стереологии разработаны также методы расчета распределения частиц по размерам и координационного числа их упаковки, установлена связь между статистическими и топологическими подходами [14—19].

## 11.7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в этой и предыдущей главах подходы к описанию неоднородных (гетерогенных) свойств пористых материалов внутренне взаимосвязаны, хотя и акцентируют внимание на разных проявлениях этой гетерогенности. Так, статистическая геометрия и стереология определяют характерные размеры пор или частиц, фрактальная геометрия исследует свойства, обу-

словенные изъязвленностью на уровнях одно-, двух- и трехмерного пространства, модели ХРС базируются на статистической равномерности распределения элементов и событий в пределах относительно структурно-однородных зон, а вместе с перколяционными подходами и мозаиками Вороного—Делоне позволяют анализировать разные проявления связности. Более детально проблемы связности исследуются в топологии и теории графов, обсуждение результатов которых для экономии текста опущено. Совокупность этих подходов обеспечивает основу для разностороннего и взаимодополняющего описания свойств пористых и дисперсных систем, по каковой причине названные подходы обречены на не просто вынужденное сосуществование, но и на все более глубокое взаимопроникновение и в итоге — слияние в более общий и разносторонний подход. На деле такое взаимопроникновение уже давно существует. Например, фрактальные представления уже широко используются для описания структуры кластеров в задачах теории перколяции, а результаты модели ХРС — для определения пороговых значений в задаче узлов теории перколяции, отметим также, что идеи ХРС очень близки подходам на основе метода Монте-Карло, а методы стереологии широко используют достижения топологии [16].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1999.
2. Медведев Н. Н. Метод Вороного—Делоне в исследованиях структуры некристаллических систем. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
3. Serra J. Image analysis and Mathematical Morphology. London: Acad. Press, 1982.
4. Волошин В. П., Медведев Н. Н., Фенелонов В. Б., Пармон В. Н. // Докл. РАН. 1999. Т. 364. С. 337.
5. Johnson W. A., Mehl R. F. // Trans. Amer. Inst. Min. Metall. and Petroleum Eng. 1939. V. 135. P. 416.
6. McNutt J. C. Quantative Microscopy/ Eds. by R. T. de Hoff, F. N. Rhines. N. Y.: McGraw-Hill Book Co, 1968. P. 266.
7. Conway J. H., Sloane N. J. A. Sphere Packing, Lattice and Groups. N. Y.: Springer-Verlag, 1988.
8. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористом теле. М.: Химия, 1982.
9. Sahimi M. Application of Percolation Theory. London: Taylor & Francis, 1994.
10. Zhdanov V. P. // Advances in Catalysis. 1993. V. 39. P. 1.
11. Mandelbrot B. B. The Fractal Geometry of Nature. S.-Francisco: Frimar, 1982.
12. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991.



13. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства лигированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
14. DeHoff R. T.// Quantative Microscopy/ Eds by R. T. deHoff, F. N. Rhines. N. Y.: McGraw-Hill Booc Co, 1968. P. 128, 291.
15. Салтыков С. А. Стереологическая металлография. 3-е изд. М.: Металлургия, 1970.
16. Fischmeister H. F.// Pore Structure and Properties of Materials/ Eds by S. Modry, M. Svata. Prague: Academia, 1973. V. IV. P. 439.
17. Pomeau Y., Serra J.// J. Microscop. 1985. V. 138. P. 179.
18. Gardner E.// J. Physique. 1985. V. 46. P. 1655.
19. Gervois A., Lichtenberg M., Oleg L., Guyon E.// J. Phys. A. Math. Gen. 1989. V. 22. P. 2119.

### МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ В ПОРИСТОМ ТЕЛЕ

*Рассмотрены механизмы процессов, связанных с распределением и перераспределением жидкой фазы в пористом теле, глобальное и локальное равновесие, домены и перенос по механизмам Лапласа, Кельвина, поверхностная диффузия и пленочный перенос, скорость установления локальных равновесий разного типа, перенос в простейших модельных системах, механизмы массопереноса на стадиях сушки и пропитки при приготовлении нанесенных катализаторов, нанесенные катализаторы с жидкофазным активным компонентом*

В предыдущих главах были рассмотрены основы физикохимии поверхностных явлений, общие подходы к моделированию текстуры пористых тел и адсорбционные методы их исследования. Совокупность этих представлений в этой и последующих главах используется для выявления и обоснования ряда элементарных, но достаточно общих механизмов формирования текстуры типичных пористых тел, преимущественно адсорбентов, гетерогенных катализаторов и их носителей. В этой главе рассмотрены процессы, связанные с распределением и перераспределением жидкой фазы в пористом теле с уже сформированной текстурой. Это стадии пропитки и сушки при приготовлении нанесенных катализаторов, а также некоторые особенности нанесенных катализаторов с активным жидкофазным компонентом.

Традиционные методы описания подобных процессов и моделирования их механизмов на уровне единичной пористой гранулы часто базируются на квазигомогенном приближении. Реальная дисперсная система представляется сплошной средой с эффективными характеристиками переноса, соответствующими, как правило, модели непересекающихся цилиндрических пор. Но при этом игнорируются особенности массообмена, обусловленные как взаимосвязью пор, так и межмолекулярным взаимодействием  $\Gamma/X$ , т. е.  $t/j$ , что приводит к искажениям, исключению из модельного анализа ряда важных механизмов процессов, происходящих в объеме пористого тела и определяющих, например, распределение компонентов твердо- и жидкофазных нанесенных катализаторов.

Различия процессов в элементах из индивидуальных и взаимосвязанных пор показывают опасность чрезмерного упрощения геометрии пористого тела, которая является важнейшей составляющей суммарной физико-химической и математической модели происходящего в пористом теле процесса. В примерах, приведенных в данной и следующих главах, наглядно показано, как чрезмерное упрощение геометрической модели приводит к ее выхолащиванию, к ситуациям, когда в ходе неизбежного при моделировании упрощения «вместе с водой выплескивают и ребенка».

## 12.1. ГЛОБАЛЬНОЕ И ЛОКАЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ Т/Ж/П В ЛАБИРИНТЕ ПОР. ДОМЕНЫ ЛАПЛАСА И КЕЛЬВИНА

Рассмотрим элемент лабиринта пор, частично заполненный жидкой фазой (рис. 12.1). Пусть жидкая фаза смачивает поверхность пористого тела, а вклад гравитационных эффектов в случаях, кроме специально оговоренных, пренебрежимо мал. Для анализа неравновесных процессов в таком лабиринте пор выделим отдельные области, связанные жидкой фазой и отделенные от других таких же областей фазой пара или твердой фазой. Назовем такие области жидкофазными (или лапласовскими) доменами. Термин домен происходит от лат. *dominans* или *dominantus* — владение, область, отличающаяся по некоторым свойствам от смежных областей, в задачи подобного рода этот термин впервые ввел, по-видимому, Д. Эверетт по аналогии с магнитными и другими доменами [1].

Между жидкофазными доменами располагаются парофазные (кельвиновские) домены, связанные фазой пара и ограниченные твердой фазой и менисками жидкости. Такие домены могут быть непосредственно связаны или не связаны с внешней средой, т. е. с фазой пара вне пористого тела. Кроме того, на поверхности пор, покрытых только адсорбционной пленкой, возникают адсорбционно-пленочные домены, которые обсуждаются ниже. Равновесное распределение жидкости в рассматриваемом элементе полностью описывается закономерностями поверхностно-капиллярных явлений и требует выполнения условий равновесия во всех трех типах доменов:

**а. Равновесие в объеме жидкофазных доменов.** На границе с паром эти домены ограничены менисками, а давление в жидкой фазе, примыкающей к менискам, определяется законом Лапласа. В условиях равновесия это давление должно быть одинаково, поэтому все мениски жидкости на границе пар/жидкость (п/ж), ограничивающие такой домен, обязаны иметь одинаковую кривизну. Разница кривизны менисков в пределах жидкофазного домена приводит к перепаду давлений в жидкой фазе, определяемому как

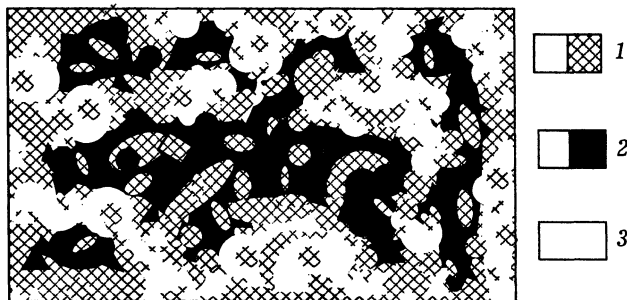


Рис. 12.1. Сечение произвольного пористого тела (1). 2 — жидкофазные, 3 — парофазные домены; адсорбционные домены находятся на поверхности парофазных доменов.

$$\Delta P_{\text{ж}} = 2\sigma V_{\text{ж}}[1/r_1 - 1/r_2], \quad (12.1)$$

и перераспределению жидкости, устраняющему эту разницу кривизны. Перенос массы жидкости на расстояние  $L$  при среднем радиусе соединяющих каналов  $R_{\text{ср}}$  на единицу сечения такого канала в простейшем случае может быть оценен по уравнению вязкого течения Пуазейля [2]

$$J_{\text{ж}} = [R_{\text{ср}}^2 \rho_{\text{ж}}/8\eta][\Delta P_{\text{ж}}/L], \quad (12.2)$$

где  $\rho_{\text{ж}}$  и  $\eta$  — плотность и вязкость флюида соответственно. Но этот перепад давлений возникает только в пределах одного домена. В жидкофазных доменах, не связанных друг с другом фазой жидкости, возможно разное гидростатическое давление (простейшая модель — две несприкасающиеся капли жидкости разного размера). Это соответствует ситуации локального лапласовского равновесия в отдельных доменах при отсутствии глобального равновесия во всей системе. Исходя из основного закона, определяющего поведение таких доменов, они могут быть названы лапласовскими.

**б. Равновесие в объеме парофазных доменов.** Задается уравнением Кельвина, согласно которому равновесное давление пара определяется кривизной мениска. В условиях равновесия это давление должно быть одинаково, поэтому все мениски жидкости на границе п/ж, ограничивающей домен, должны иметь одинаковую кривизну. Появление по каким-либо причинам менисков с разной кривизной, например, с радиусами  $r_1$  и  $r_2$ , приводит к возникновению перепада давлений в фазе пара:

$$\begin{aligned} \Delta P_{\text{п}} &= P_0[\exp(-2\sigma V_{\text{ж}}/(r_2 RT)) - \exp(-2\sigma V_{\text{ж}}/(r_1 RT))] \approx \\ &\approx P_0 2\sigma V_{\text{ж}}/RT[1/r_2 - 1/r_1], \end{aligned} \quad (12.3)$$

и переносу пара с соответствующим испарением и конденсацией. Например, если перенос лимитируется кнудсеновской диффузией, которая возникает в условиях, когда длина свободного пробега молекулы  $\lambda$  гораздо больше размера пор, поток массы пара через единицу сечения может быть оценен по уравнению [2]

$$J_{\text{п}} = (4/3)R_{\text{ср}}[2M/(\pi RT)]^{0.5}[\Delta P_{\text{п}}/L], \quad (12.4)$$

где  $L$  — средний путь переноса,  $R_{\text{ср}}$  — средний радиус сечения соединяющего канала,  $M$  — молекулярный вес пара,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура. Величина  $\lambda$  связана с давлением  $P$  приближенным соотношением  $\lambda \cong 0,14k_{\text{В}} T/D_{\text{м}}^2 P$ , где  $k_{\text{В}}$  — постоянная Больцмана и  $D_{\text{м}}$  — диаметр молекулы. Например, для воздуха при атмосферном давлении  $\lambda \approx 0,6$  мкм и кнудсеновская диффузия происходит в порах диаметром  $d < 100$  нм, т. е. при  $d/\lambda \leq 0,1$ . Простейшими независимыми кельвиновскими доменами являются пузырьки пара в жидкости или не заполненные конденсатом участки пористого пространства, разделенные фазой пара.

**в. Равновесие на поверхности пор, покрытых адсорбционной пленкой.** Здесь тоже можно выделить домены в виде участков пористого пространства,

покрытых лишь адсорбционной пленкой. При наличии фазы конденсата такие домены совпадают с кельвиновскими, а при отсутствии конденсата все зерно представляет один домен из взаимосвязанных пор, покрытых адсорбционной пленкой. В таких доменах наряду с переносом по фазе пара появляется возможность переноса по адсорбционной пленке, который в определенных условиях может быть существенным. В общем случае такие домены могут быть названы адсорбционно-пленочными, но по особенностям механизмов переноса их целесообразно разделить на два предельных типа, которые условно назовем фольмеровскими и дерягинскими доменами.

## 12.2. РАВНОВЕСИЕ И ПЕРЕНОС В АДсорбЦИОННОЙ ПЛЕНКЕ.

### Фольмеровские и дерягинские домены

Фольмеровские домены возникают в области, соответствующей моноили полимолекулярной адсорбции. Локальные изменения равновесия в таких доменах сопровождаются массообменом с паром и переносом адсорбата по механизму поверхностной диффузии, который открыл, а далее подробно исследовал Макс Фольмер (1885—1965). Особенности такой диффузии были рассмотрены в разделе 2.2.3, приведем некоторые дополнения.

Коэффициент поверхностной диффузии  $D_s$  определяется уравнениями типа [3, 4]:

$$D_s = \delta^2/4\tau = D_{s0}\exp[-U/RT], \quad (12.5)$$

где  $\delta$  — средняя длина прыжка (или пробега) молекул по поверхности, т. е. среднее расстояние между ее соседними (временными) положениями равновесия;  $\tau$  — средняя длительность пребывания в этих положениях. Уравнение Френкеля (2.3.1) позволяет учесть энергию активации диффузии  $U$  и выделить предэкспоненциальный множитель  $D_{s0} = \delta^2/(4\tau_0)$ . В простейшей модели однородной поверхности величина  $U$  меньше теплоты испарения, так как не требует полного разрыва всех межмолекулярных связей и численно близка, например, половине теплоты адсорбции. Но в реальных ситуациях поверхностная диффузия крайне специфична (см. раздел 2.2.3) и зависит от энергетического и геометрического рельефа поверхности, степени ее заполнения и особенностей межмолекулярного взаимодействия. При сильном адсорбционном взаимодействии молекулы монослоя находятся как бы в «замороженном» состоянии и в миграции участвуют преимущественно молекулы следующих слоев. Определяющим здесь становится латеральное взаимодействие между адсорбированными молекулами. Численные расчеты для различных моделей показывают, что с ростом степени заполнения поверхности  $\theta$  значения коэффициента поверхностной диффузии  $D_s$  могут убывать, возрастать или проходить через одно и более экстремальных значений [2, 4]. Простое аналитическое выражение для всех возможных ситуаций отсутствует. Но из известных экспериментальных исследований известно, что вклад поверхностной диффузии возрастает с ростом адсорбируемости газа и уменьшением размера пор и

в микропористых системах поверхностный перенос адсорбированных газов (паров) по крайней мере сопоставим с переносом пара, а при существенной адсорбируемости — значительно его превосходит.

Область существования дерягинских доменов — большие значения  $P/P_0$  ( $>0,95 + 0,98$ ). В этой области малые изменения  $P/P_0$  приводят к значительным изменениям среднестатистической толщины  $t$  полимолекулярной пленки (см. рис. 2.5 и уравнение полимолекулярной адсорбции (2.9)). Поэтому в неравновесных условиях малым градиентам в газовой фазе соответствуют значительные градиенты в относительно толстой полимолекулярной адсорбционной пленке. Возникающие в этих условиях ситуации наиболее подробно исследовались, начиная с середины 1930-х годов, Б. В. Дерягиным и его школой [5—7]. Многие особенности процессов в таких пленках связаны с введенным Дерягиным понятием расклинивающего давления  $\Pi(t)$ .

Дерягин показал, что расклинивающее давление проявляется в тонких пленках любых жидкостей, соприкасающихся с любыми веществами, которые находятся в твердом, жидком или газообразном состоянии. Величина расклинивающего давления  $\Pi(t)$  в общем случае представляет сумму ряда независимых составляющих, обусловленных силами межмолекулярного взаимодействия, ионно-электростатическим взаимодействием, возникающим, например, в золях и гелях при образовании двойных электрических слоев, составляющей, обусловленной аномальной структурой адсорбированного слоя, и т. д. Часть этих проблем рассмотрена в разделе 14.1. Для исследования переноса в таких пленках наиболее важна составляющая, обусловленная межмолекулярным взаимодействием, которой в данной главе и ограничимся. Эта составляющая  $\Pi(t)$  равна разности между давлением в пленке и давлением в объемной фазе той же природы при тех же значениях температуры и химических потенциалов и определяется уравнениями

$$\Pi(t) = -(1/)(\partial G/\partial t)_{A, \Gamma} \approx -(RT/V_{ж}) \ln(P/P_0) = 2\sigma V_{ж}/r = G_H/(6\pi t^n), \quad (12.6)$$

где  $\partial G$  — изменение свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала);  $\partial t$  — изменение среднестатистической толщины адсорбционной пленки;  $A$  — величина поверхности, дифференцирование проводится при фиксированных значениях поверхности  $A$  и адсорбции дополнительных компонентов  $\Gamma$ ;  $G_H$  — так называемая константа Гамакера, характеризующая дисперсионное взаимодействие, подобная константе  $C_{дисп}$  в уравнении для расчета дисперсионных сил по Лондону, приведенном в разделе 1.5. Для непроводящих систем ж/т, взаимодействующих в вакууме или на воздухе,  $G_H \sim (5 + 10) \cdot 10^{-20}$  Дж, возрастает до  $\sim 4 \cdot 10^{-19}$  Дж для металлов, а в жидкостях снижается почти на порядок, и, например, для адсорбции воды на поверхности  $\text{SiO}_2$  при комнатной температуре  $G \sim -7,0 \cdot 10^{-21}$  Дж, близка  $-(2 + 5) \cdot 10^{-21}$  Дж при адсорбции углеводородов и  $-2,8 \cdot 10^{-19}$  — при низкотемпературной адсорбции азота.

В уравнении (12.6) величина показателя  $n \approx 3$  для пленок с  $t < 20 + 30$  нм и  $n \approx 4$  при  $t > 50$  нм [7]. Неравновесные ситуации в пределах деря-

гинских доменов устраняются возникающим перепадом расклинивающих давлений в пленке  $\Delta\Pi(t)$ . Перенос адсорбата по пленке на расстояние  $L$  при среднем радиусе сечения пути переноса  $R_{cp}$  может быть оценен, например, по уравнению [7]:

$$J_{адс} = (2/3)[\pi R_{cp} t^3 \rho_{ж} / \eta][\Delta\Pi(t)/L]. \quad (12.7)$$

Кроме того, течение жидкости в капиллярах или смачивающих пленках может осуществляться за счет градиента концентраций растворенных компонентов (осмотическое и электроосмотическое течение), градиента температур (из-за изменений поверхностного натяжения и равновесной толщины пленки  $t$ ) и т. д. Более подробно эти проблемы рассмотрены в [7].

### 12.3. СКОРОСТЬ УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ

Полученные уравнения позволяют сопоставить скорость переноса по жидкой, паровой и пленочным фазам и механизмы, определяющие наиболее вероятные способы устранения возникающих неравновесных ситуаций. Для проведения таких оценок выразим перепад давлений  $\Delta P_{ж}$  в жидкой фазе через эквивалентные значения давления пара. Подставим в уравнение (12.1) уравнение Кельвина и получим

$$\Delta P_{ж} = [RT/V_{ж}] \ln(P_2/P_1). \quad (12.8)$$

При этом

$$\Delta P_{п} = (P_2 - P_1) \quad (12.9)$$

и

$$\Delta\Pi(t) = [RT/V_{ж}] \ln(P_1/P_2), \quad (12.10)$$

т. е.  $\Delta\Pi(t) = -\Delta P_{ж}$ . Из сопоставления (12.8) и (12.9) следует

$$\Delta P_{ж} / \Delta P_{п} = [RT/V_{ж}][\ln(P_2/P_1)] / (P_2 - P_1). \quad (12.11)$$

Далее можно рассмотреть соотношения  $J_{ж}/J_{п}$ ,  $J_{ж}/J_{адс}$  и  $J_{п}/J_{адс}$ . Например, для воды при 293 К и давлении паров  $P_1 = 7$  мм рт. ст. и  $P_2 = 17$  мм рт. ст. получим

$$J_{ж}/J_{п} \approx 4,3 \cdot 10^{-2} r (\Delta P_{ж} / \Delta P_{п}),$$

где радиус пор  $r$  выражен в нм, а  $\Delta P_{ж} / \Delta P_{п} \approx 10^5$ . Следовательно, даже при  $r \approx 1$  нм отношение  $J_{ж}/J_{п} \approx 10^3$ , и перенос пара составляет всего 0,1 % от переноса жидкости. Аналогично можно оценить ситуации для других достаточно легколетучих жидкостей (табл. 12.1).

Подобные оценки существенно не изменяются и при дополнительном учете аномальной вязкости слоев конденсата, примыкающих к поверхности, или более строгом рассмотрении переноса под действием расклинивающего давления, хотя оценки переноса по адсорбционной пленке, особенно при

Таблица 12.1

Соотношение скоростей  
переноса различных форм  
воды при 293 К

Диапазон радиусов пор, нм	Соотношение скоростей переноса
$> 10^4$ нм	$J_{\text{ж}} \sim J_{\text{п}} > J_{\text{адс}}$
$< 10^4$ нм	$J_{\text{ж}} \sim J_{\text{адс}} \gg J_{\text{п}}$

малых  $P/P_0$  и для пор малого размера, недостаточно надежны. Тем не менее, и в последнем случае можно полагать, что  $J_{\text{адс}} \approx J_{\text{ж}} > J_{\text{п}}$ .

В результате можно утверждать, что в области пор с размерами ниже  $10^4$  нм скорость переноса через паровую фазу  $J_{\text{п}}$  существенно ниже скорости переноса через фазу конденсата  $J_{\text{ж}}$  или по пленке  $J_{\text{адс}}$ . Поэтому возникающие в таких пористых телах неравновесные ситуации первоначально устраняются не механизмом испарения—конденсации, а переносом конденсата из ранее заполненных полостей в виде жидкой фазы или по адсорбционной пленке. Соответственно, при изменении равновесного давления пара сначала должно устанавливаться локальное «лапласовское» равновесие в отдельных заполненных конденсатом доменах, почти одновременно — равновесие в адсорбционной пленке (которое далее для краткости будем условно называть «дерягинским», подразумевая под ним и «фольмеровское» равновесие при малых  $P/P_0$ ) и в последнюю очередь — «кельвиновское» равновесие в доменах, содержащих пар и адсорбционную пленку на поверхности незаполненных пор. Переход к глобальному равновесию в области  $P/P_0$ , соответствующей капиллярной конденсации, завершается установлением кельвиновского, а при малых  $P/P_0$  — и фольмеровского равновесия. Проиллюстрируем действие этих механизмов на нескольких постепенно усложняющихся модельных ситуациях, приближаясь к практически важным.

#### 12.4. ПЕРЕНОС И ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЖИДКОСТИ В ПРОСТЕЙШИХ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

На рис. 12.2 показана модель простейшего лапласовского домена, образованного сочленением двух прямых цилиндрических капилляров I и II разного радиуса, где  $R_1 < R_2$ , а капилляр I кончается конической воронкой. Пусть для простоты иллюстрации воронка у капилляра I достаточно широка и имеет участок с радиусом, который больше  $R_2$ . В исходном состоянии оба капилляра заполнены жидкостью (конденсатом). В условиях равновесия радиусы кривизны менисков  $r$  в капиллярах равны и определяются радиусом капилляра  $R_2$ , при величине контактного угла смачивания  $\theta$  (где  $\theta < \pi/2$ ) величина  $r = R_2/\cos\theta$ . Равновесное давление пара над менисками  $(P/P_0)_p$  определяется уравнением Кельвина.

Понижим давление пара над капиллярами до  $(P/P_0)_{\text{вн}} < (P/P_0)_p$ , пусть испарение происходит со скоростью, обеспечивающей сохранение лапласовского равновесия. В этом случае уровень жидкости будет снижаться только в капилляре II, а мениск в конической части капилляра I останется на отметке с радиусом  $R_1$ , равным радиусу капилляра II.



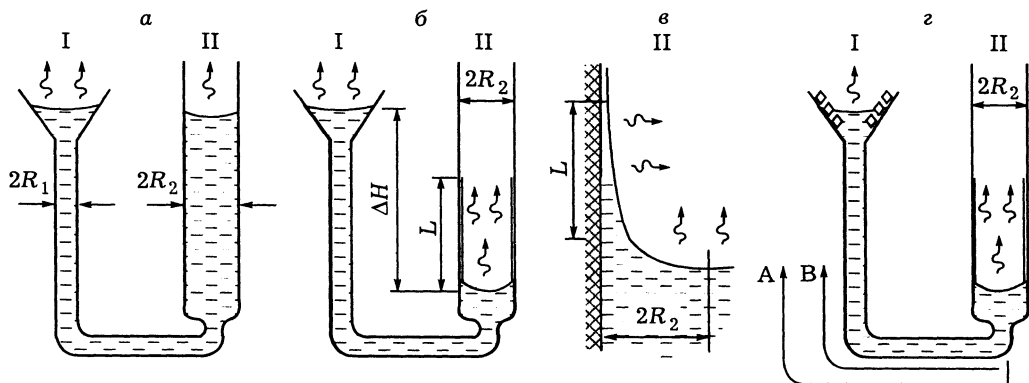


Рис. 12.2. Схема испарения жидкости в модели из двух связанных капилляров I и II разного радиуса ( $R_2 > R_1$ ):

а — исходное положение при равной высоте столба жидкости в капиллярах  $H$ ; б — положение на промежуточной стадии сушки при разнице уровней жидкости  $\Delta H$  (здесь  $L$  — длина зоны испарения); в — схема зоны испарения; з — направление потока растворителя А и диффузии растворенного компонента В.

На свободной от конденсата поверхности капилляра I и освобождающейся части капилляра II образуется полимолекулярная адсорбционная пленка толщиной  $t_p$ , которая непосредственно вблизи менисков равновесна их кривизне (соответствует давлению  $(P/P_0)_p$ ), но на достаточно большом удалении от менисков имеет толщину  $t_{вн}$ , которая равновесна внешнему давлению  $(P/P_0)_{вн}$ . Обозначим длину зоны снижения толщины адсорбционной пленки от  $t_p$  до  $t_{вн}$  как  $L$ . Испарение конденсата происходит с поверхности менисков и пленки, образующейся в свободной от конденсата зоне длиной  $L$  [9]. Длина этой зоны определяется соотношением скорости испарения и скорости переноса конденсата по пленке под действием возникающего градиента расклинивающего давления или, в общем случае, градиента адсорбционного потенциала.

Обсудим эффект одновременного испарения из зон, примыкающих как к мениску I, так и к мениску II. Мениск II в данной ситуации непрерывно смещается в глубь капилляра, а положение мениска I практически зафиксировано. Испарение из зоны мениска I компенсируется потоком конденсата из капилляра II в капилляр I. Движущую силу такого переноса обеспечивает самопроизвольно возникающая разница кривизны менисков I и II. При этом мениск I имеет несколько меньший радиус кривизны  $r$  и становится равным  $r_1 = 2\sigma V_{ж}/[(2\sigma V_{ж}/r_2) + \rho g \Delta H]$ , где  $\rho$  — плотность жидкости,  $g$  — ускорение свободного падения,  $\Delta H$  — разница столбов жидкости в сообщающихся капиллярах.

Слегка усложним эксперимент. Пусть удаляемая жидкость — раствор нелетучей соли, которая в результате испарения растворителя при концентрации насыщенного раствора  $C_n$  выпадает в осадок на стенках капилляров в зоне испарения. В этом случае количество соли, осажденной в зоне мениска I,

пропорционально потоку раствора из капилляра II в капилляр I. Пусть дополнительно образование осадка требует пересыщения до  $C^* > C_n$ , а наличие уже образовавшихся частиц осадка в зоне испарения из капилляра I это требование снимает (см. главу 13). Это обстоятельство может усиливать перераспределение соли из капилляра II в I. Действительно, в капилляре I, где зона испарения зафиксирована, пересыщение необходимо лишь в момент начала осаждения, а дальнейшее выпадение осадка происходит при  $C_n$ . Но в капилляре II граница испарения непрерывно удаляется от уже образовавшихся частиц и зародышеобразование новых происходит при  $C^* > C_n$ . Этот дополнительный перенос соли можно оценить как  $I_c = \pi R^2 D_c \Delta C / L$ , где  $D_c$  — коэффициент диффузии соли в растворе. Однако, учитывая высокую вероятность гетерогенного механизма образования зародышей на стенках капилляра, вклад дополнительного перераспределения соли по механизму диффузии в растворе в большинстве случаев мал.

Проведенный модельный эксперимент иллюстрирует эффект перераспределения компонентов, концентрирующихся и осаждающихся при испарении растворителя. Заметим, что этот эффект возможен только в системах взаимосвязанных пор, образующих лапласовские домены, в моделях индивидуальных пор такое перераспределение невозможно (а поэтому не может быть предсказано и учтено).

Изменим модельный эксперимент, заменив капилляр II на капилляр из чередующихся сферических расширений радиуса  $R_{сф}$  и цилиндрических сужений радиуса  $R_2$  (подобный шаровому холодильнику, см. рис. 12.3). Пусть

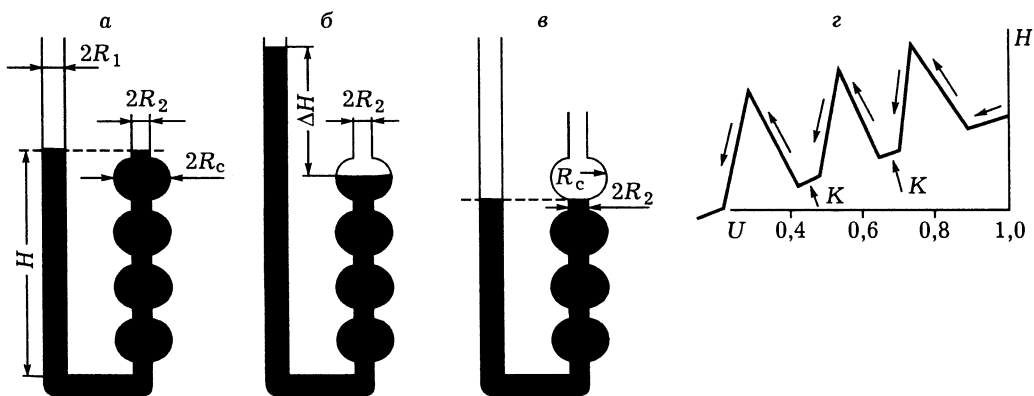


Рис. 12.3. Схема испарения в модели с гофрированным капилляром:

*a* — исходное положение при равенстве радиусов цилиндрической части капилляров  $R_1$  и  $R_2$ ,  $R_c$  — радиус сферической части правого капилляра; *б* — разница высот столбов жидкости в капиллярах  $\Delta H$  в момент расположения мениска жидкости в расширяющейся части правого капилляра; *в* — положение столбов жидкости в момент нахождения мениска жидкости в цилиндрической части правого капилляра; *г* — схема изменений высоты столба жидкости  $H$  в левом капилляре в зависимости от степени заполнения объема  $U$ , стрелкой  $K$  показаны зоны, соответствующие размещению мениска в цилиндрической части правого капилляра.

радиус прямого цилиндрического капилляра 1 тоже равен  $R_1$ . Рассмотрим ситуации, возникающие при испарении жидкости в этой модели. Исходной равновесной ситуации соответствует расположение менисков в цилиндрических участках капилляров 1 и 2 равного размера при равной высоте столба жидкости  $H_1 = H_2$ . Но в момент опускания мениска в расширяющуюся часть сферической полости капилляра 2 равновесие нарушается. Увеличение радиуса кривизны мениска в сферической полости приводит к появлению разницы значений гидростатического давления, достигающей максимума при  $r = R_{\text{сф}}/\cos\theta$ , когда

$$\Delta P_{\text{ж}} = 2\sigma V_{\text{ж}} \cos\theta (1/R_1 - 1/R_{\text{сф}}). \quad (12.12)$$

Для компенсации этой разницы давлений уровень жидкости в капилляре 1 должен спонтанно подняться на высоту

$$H = \Delta P_{\text{ж}} / (\rho_{\text{ж}} g). \quad (12.13)$$

Далее по мере перемещения мениска по сужающейся части сферической полости столб жидкости в капилляре 1 опускается вплоть до выравнивания уровней жидкости  $H_1$  и  $H_2$  в момент размещения мениска в цилиндрической части капилляра 2.

Такие спонтанные скачки давления впервые описаны американским почвоведом и агрономом Хайнесом в 1930 г. и в честь него называются прыжками Хайнеса (Haines jumps) или механизмом Хайнеса. Изменения высоты столба жидкости  $H_1$  в капилляре 1 показаны на рис. 12.3, г. Ветви роста  $H_2$  Хайнес назвал изонами, ветви снижения — реонами. Между спонтанными осцилляциями располагаются участки плавного снижения  $H_1$ , соответствующие испарению из цилиндрической части капилляра 2. Эти скачки сопровождают освобождение или заполнение каждой полости и происходят очень быстро. В порах малого размера изменения давления могут достигать сотен и более атмосфер и являются, например, одной из причин разрушения тонкопористых силикагелей при их пропитке водой. Снижение поверхностного натяжения  $\sigma$  при введении ПАВ или замене воды на жидкости с меньшими значениями  $\sigma$  может предотвращать разрушение.

В такой модели при испарении раствора соли также происходит соответствующее перераспределение осадка с осаждением значительной части соли из объема капилляра 2 на поверхности испарения капилляра 1.

## 12.5. ПЕРЕНОС И ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЖИДКОСТИ В ЭЛЕМЕНТАХ ЛАБИРИНТА ПОР

Рассмотренные примеры позволяют перейти к более сложным, моделирующим уже достаточно реальные ситуации. В качестве такого примера рассмотрим механизмы переноса в достаточно произвольном элементе пористого тела (рис. 12.4), который состоит из расширений-полостей и сужений-горл с произвольными размерами и конфигурациями.

Пусть в исходном состоянии этот элемент заполнен раствором нелетучей соли. Рассмотрим сначала механизмы процессов, происходящих в линейной цепочке последовательно связанных полостей и горл, ограниченной менисками А и В (рис. 12.4, а).

В начальном положении радиусы кривизны этих менисков равны и согласованно изменяются в ходе испарения и перемещения в объем порового пространства. Полости А и В кончатся сужениями — горлами А' и В'. Пусть горло  $B' < A'$ . В этом случае мениск испаряющейся жидкости сначала должен прорваться через горло А'. Но в момент прохождения этого горла нарушается лапласовское равновесие, так как за горлом следует расширение. В результате возникает ситуация, приводящая к спонтанному переносу жидкости по механизму Хайнса. Перенос прекращается при установлении нового положения лапласовского равновесия, которое показано на нижнем рисунке. Переходя от одномерного домена с менисками А и В к трехмерному, ограниченному менисками в полостях С, D, F и т. д., несложно показать, что раствор из полости А может спонтанно переноситься и в зоны С, D, F и т. д. Такой спонтанный перенос с соответствующим перераспределением раствора сопровождается освобождением каждой полости. Последовательность освобождения полостей определяется размером горл, находящихся на границе фронта испарения.

Рассмотренный механизм перераспределения раствора имеет принципиальное значение для установления закономерностей формирования текстуры нанесенных катализаторов, получаемых пропиткой из растворов малоадсорбирующихся компонентов [8]. В этих случаях непосредственно сразу после пропитки компонент распределен в поровом пространстве носителя более или менее равномерно. Но это исходное равномерное распределение может радикально изменяться при сушке из-за действия механизма Хайнса. Уже из данного примера видно, что осаждаемый компонент из полости А переносится в другие полости, где в результате может осаждаться как «свой», так и «чужой» компонент. Из-за этого значительная часть компонента может сосредотачиваться в ограниченных зонах носителя, особенно в полостях с горлами малого размера, которые непосредственно примыкают к внешней поверхности зерна носителя. Локализация осадка в окрестностях пор с наиболее узкими горлами может дополнительно усиливаться из-за изменения геометрии таких

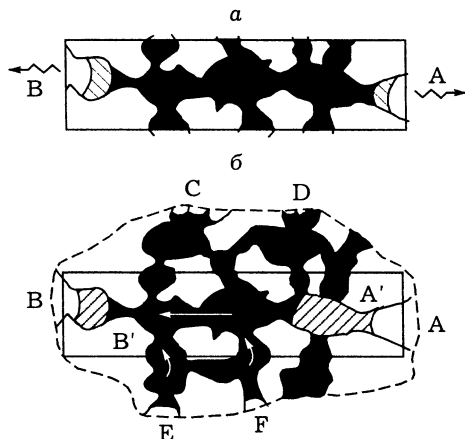


Рис. 12.4. Схема перемещения жидкости при испарении из капилляра, образованного чередующимися сужениями и расширениями случайного размера:

а — перенос между зонами А и В; б — перенос с учетом зон С, D, E, F и т. д.

пор в результате осаждения частиц осадка. В конечном итоге это приводит к неравномерному распределению осадка и способствует его осаждению в виде крупных, т. е. грубодисперсных, частиц.

## 12.6. СТАДИЯ СУШКИ В ПРИГОТОВЛЕНИИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Рассмотрим механизмы процессов, происходящих при сушке зерна носителя, пропитанного раствором предшественника активного компонента нанесенного катализатора [8, 9]. Ограничимся получением нанесенных катализаторов чисто импрегнированного типа, когда сорбционное взаимодействие растворенного компонента с поверхностью носителя на стадиях пропитки и сушки пренебрежимо мало и можно полагать, что его распределение в высушенном носителе полностью определяется процессами, происходящими в ходе сушки.

Итак, в исходном положении носитель полностью пропитан исходным раствором и растворенный компонент распределен в пористом пространстве носителя равномерно. Рассмотрим причины нарушения такого распределения и способы получения заданного распределения. На рис. 12.5 показано распределение раствора в зерне носителя на последовательных стадиях испарения жидкой фазы, которая показана черным. В исходном состоянии (рис. 12.5, а) жидкая фаза образует единый лапласовский домен. В ходе испарения на периферии зерна образуются кельвиновские и дерягинские домены из освобо-

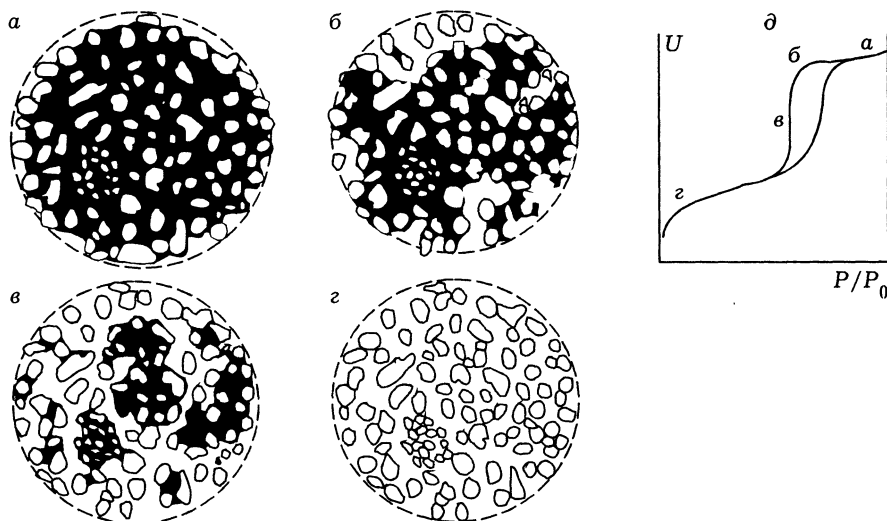


Рис. 12.5. Схема изменения распределения жидкой фазы в ходе последовательных (а—г) стадий сушки пористого тела с однородно-пористой структурой.

д — изотерма адсорбции в виде зависимости степени заполнения объема пор  $U$  от равновесного давления паров  $P/P_0$ , на этой изотерме показаны значения степени заполнения  $U$ , соответствующие стадиям а—г.

движущихся от конденсата пор, связанные с внешней поверхностью зерна и окружающей его пространством. Назовем границу между лапласовскими и кельвиновско-дерягинскими доменами фронтом испарения и рассмотрим ситуации, возникающие при достаточно малой скорости сушки, обеспечивающей сохранение условий лапласовского равновесия.

Принципиальная схема движения фронта испарения при медленной сушке аналогична схеме изменения положения менисков в условиях измерения десорбционной ветви изотермы при той же температуре. Поэтому на рисунке дополнительно показана типовая изотерма адсорбции с капиллярно-конденсационным гистерезисом, на которой отмечены положения  $a$ — $z$ , приблизительно соответствующие степени заполнения порового пространства  $U$  на характерных стадиях сушки. Отметим, что для анализа последовательности перемещения менисков в этих случаях можно использовать представления теории перколяции в рамках модели пористого тела как статистической решетки полостей и горл. Но здесь ограничимся качественным рассмотрением.

На начальной стадии I испарение происходит только с внешней поверхности зерна по механизмам, характерным для процессов обратимой десорбции, с возможным перераспределением конденсата по механизму сообщающихся пор разной формы (см. рис. 12.5, *a*). Эта стадия завершается в момент прорыва хотя бы одного мениска через горло в объем зерна, инициирующего включение механизма Хайнеса. В позициях *b* и *в* показана II стадия сушки (позиция *b* близка нижнему порогу перколяции). Здесь фронт испарения прорывается через наиболее широкие горла и перемещается в объеме зерна. Поверхность фронта становится все более изъязвленной (фрактальной), снижение объема конденсата сопровождается дроблением исходного лапласовского домена на возрастающее число доменов убывающих размеров с образованием и ростом единого изъязвленного кельвиновско-дерягинского домена и переносом растворителя по адсорбционной пленке под действием расклинивающего давления или фольмеровской диффузии.

При углублении фронта испарения в объем зерна возрастает диффузионное сопротивление переноса пара в освободившемся поровом пространстве зерна. Это приводит к снижению скорости испарения. Определяющими становятся перенос и испарение из адсорбционной пленки в дерягинском домене возрастающих размеров и перераспределение жидкости по механизму Хайнеса. В теории сушки это так называемая стадия падающей скорости сушки, которая следует за стадией постоянной скорости сушки [10]. Граница между этими стадиями может соответствовать степени заполнения объема, близкой порогу перколяции задачи связей, но существенно зависит от соотношения скоростей переноса и испарения из пленки. В рассматриваемой здесь интерпретации период постоянной скорости сушки соответствует I и начальной части II стадии сушки.

Возникающий в зерне градиент давления пара нарушает условия кельвиновского, а далее и дерягинского равновесия при возможном сохранении локального лапласовского равновесия в пределах отдельных жидкостных до-

менов. В границах последних в ходе всей II стадии действует механизм переноса Хайнеса, приводящий к интенсивному перераспределению растворенного компонента. Дополнительно происходит перенос паров растворителя по механизму Кельвина, также возможен перенос растворенных компонентов по адсорбционной пленке в дерягинском домене.

На рис. 12.5, *г* показано характерное распределение раствора на III стадии сушки, начинающейся при остаточном содержании жидкой фазы, близком положению нижней точки петли гистерезиса на изотерме адсорбции. Обозначим этот объем как  $V_h$ . На этой стадии жидкая фаза остается только у мест контактов первичных частиц носителя, на их поверхности и в объеме микропор. Десорбция из таких доменов происходит по обратимым механизмам уже без участия механизма Хайнеса, но при возможном переносе по пленке (с включением механизмов фольмеровского переноса в зонах, удаленных от лапласовских доменов). Перераспределение растворенного компонента на этой стадии минимально, хотя и возможно из-за градиентов температуры, давления или концентрации соли, но в большинстве случаев ограничено малыми размерами лапласовских доменов и примыкающей к ним поверхности, покрытой адсорбционной пленкой.

Рассмотрим особенности перераспределения соли на разных стадиях. Пусть начальная концентрация растворенного компонента (соли) равна  $C_0$ , суммарный объем пор в единице массы носителя равен  $V_\Sigma$ , удельное содержание соли равно  $C_0 V_\Sigma = X$  г/г носителя, а образование осадка начинается при концентрации насыщенного раствора  $C_n$ , которая достигается при остаточном содержании раствора  $V_{oc}$ . Величина  $V_{oc}$  определяется из баланса  $V_{oc} C_n = V_\Sigma C_0 = X$  при  $X = \text{const}$ , т. е.  $V_{oc} = V_\Sigma C_0 / C_n$ . При  $V_{oc} \approx V_\Sigma$  этот объем соответствует I стадии, при  $V_\Sigma \geq V_{oc} \geq V_n$  — II и при  $V_{oc} < V_n$  — III стадии сушки [8, 9].

Объем растворителя, удаляющегося на I стадии сушки, относительно мал, мало, соответственно, и перераспределение раствора. Однако насыщение раствора уже на этой стадии или в начале стадии II, где включается мощное действие механизмов перераспределения, может приводить к выносу и локализации значительной части осадка в отдельных участках внешней поверхности зерна и примыкающих к ней макропорах в виде грубодисперсных частиц. Насыщение раствора на более глубокой стадии сушки II также сопровождается неравномерным осаждением, но уже на отдельных участках поверхности, примыкающей к лапласовским доменам. Чем позже на этой стадии достигается состояние насыщения, тем меньше размер доменов и, соответственно, меньше доля грубодисперсной фазы, более явна тенденция к равномерному распределению осадка по всей поверхности носителя обеспечивается лишь при насыщении раствора на стадии III. Раствор на этой стадии распределен в виде лапласовских доменов минимального размера (в идеале — в местах контактов каждой пары первичных частиц) и механизм перераспределения Хайнеса не действует. Мало вероятен и перенос растворенного компонента по сохранившейся на

поверхности полимолекулярной пленке с убывающей толщиной. Поэтому лишь такой режим насыщения способствует получению наиболее высокодисперсных осадков.

Доля грубодисперсного осадка  $V$  пропорциональна объему насыщенного раствора, который мог перераспределяться на стадиях I и II, и может быть представлена в виде [8]

$$V = [C_0V_\Sigma - C_nV_h]/(C_0V_\Sigma) = 1 - V_hC_n/(V_\Sigma C_0). \quad (12.14)$$

На рис. 12.6 в координатах уравнения (12.14) представлены экспериментальные данные [9], полученные при осаждении нитратов и хлоридов ряда щелочных металлов на пяти разных мезопористых носителях. Видно, что эти результаты удовлетворительно описываются таким уравнением. Доля грубодисперсного осадка, вынесенного при сушке на внешнюю поверхность или в макропоры носителя, практически не зависит от вида катиона или аниона и в основном определяется количеством введенной соли, ее растворимостью в условиях сушки  $C_n$  и текстурными характеристиками носителя  $V_\Sigma$  и  $V_h$ , т. е. в итоге — параметром осаждения  $V_\Sigma C_0/(V_h C_n)$ .

До сих пор рассматривался режим медленной сушки, обеспечивающий условия сохранения лапласовского равновесия. Определим такой режим через соотношение скорости переноса жидкой фазы  $J_{жк}$  в объеме зерна к скорости испарения пара  $J_{вщ}$  с внешней границы зерна [8]. Величина  $J_{жк}$  определяется уравнением (12.2), причем сечение цилиндрического капилляра  $\pi R^2$  может быть выражено через пористость  $\epsilon$ , а величина  $J_{вщ}$  определяется как

$$J_{вщ} = D_{п\rho_{п}}[1 + Nu_d]/L, \quad (12.15)$$

где  $D_{п}$  и  $\rho_{п}$  — коэффициент диффузии пара и его плотность;  $Nu_d$  — диффузионный критерий Нуссельта;  $L$  — характерный размер зерна, который принят равным пути переноса жидкой фазы в объеме зерна. Величина  $Nu_d = \beta D_3^2 / D_{п}$ , где  $\beta$  — коэффициент массопередачи,  $D_3$  — размер зерна. Разделив  $J_{жк}$  на  $J_{вщ}$ , получим безразмерный критерий

$$\alpha_1 = J_{жк}/J_{вщ} = r\epsilon(\rho_{жк}/\rho_{п})\cos\theta/4\eta D_{п}(1 + Nu_d), \quad (12.16)$$

где  $r$  — средний радиус капилляров, по которым осуществляется перенос жидкой фазы в объеме зерна. При  $\alpha_1 \gg 1$

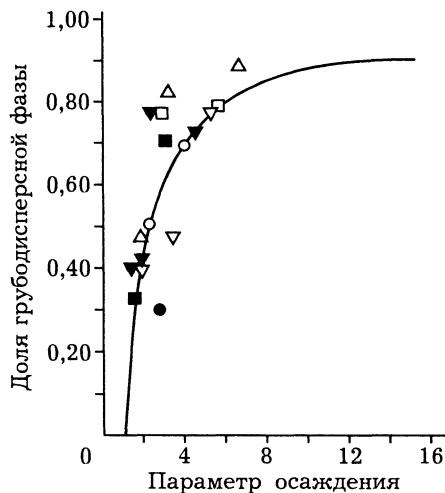


Рис. 12.6. Зависимость доли грубодисперсного осадка  $V$ , осажденного из водных растворов нитратов и хлоридов щелочных металлов на пяти разных мезопористых носителях, от параметра осаждения  $H = (V_h C_n / (V_\Sigma C_0))^{-1}$  (точки — по данным [9]), сплошная линия — расчет по уравнению (12.14)).



имеем режим медленной, а при  $\alpha_1 \ll 1$  — быстрой сушки. При подстановке в это уравнение параметров, характерных для водных растворов при 373 К и  $\varepsilon \approx 0,5$ , получим

$$\alpha_1 \approx 5 \cdot 10^{-3} r / [1 + Nu_d], \quad (12.17)$$

где  $r$  в нм. По справочным данным, для режима конвективной сушки без принудительного отвода пара  $Nu_d = 2 + 10$  и для режима с интенсивной продувкой  $Nu_d \approx 10^2$ . В итоге при типичных значениях  $r \approx 10 + 50$  нм в режимах высокоинтенсивной сушки может выполняться условие  $\alpha_1 \ll 1$ , в режимах сушки без принудительного отвода — условие  $\alpha_1 \gg 1$ .

Снижение значений  $\sigma$  при введении ПАВ или замене воды на органические растворители, как и увеличение  $\eta$  при введении малых количеств растворимых высокомолекулярных соединений, приводят к снижению расчетных

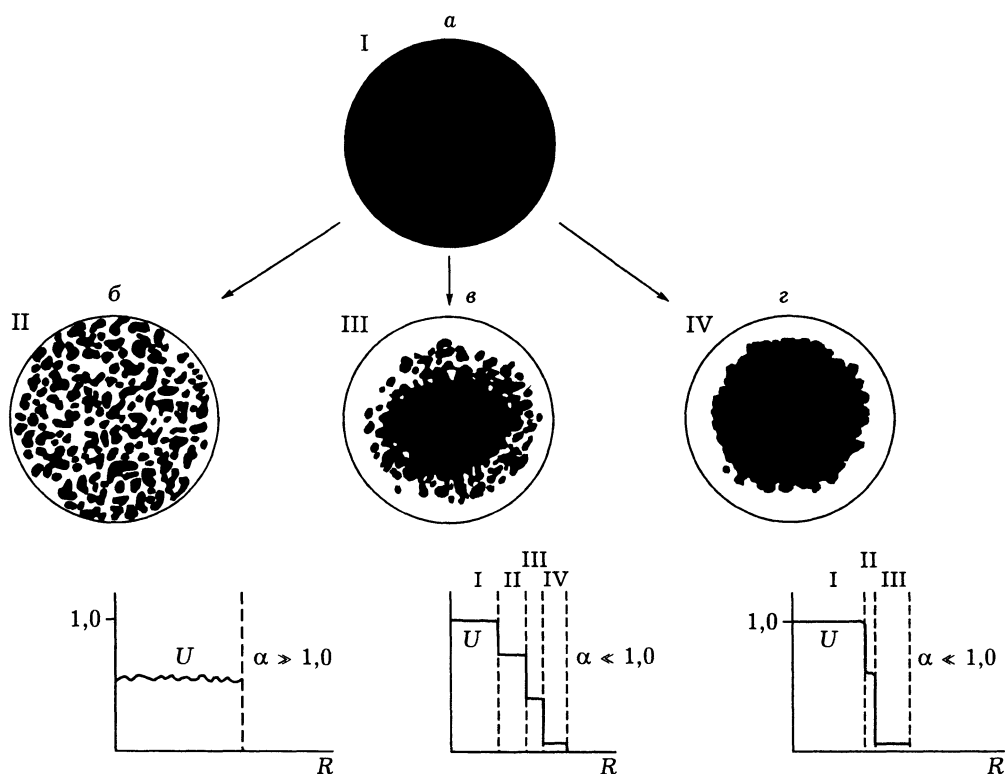


Рис. 12.7. Характерные профили распределения жидкой фазы в однородно-пористых носителях при различных режимах сушки:

*a* — исходное положение (все пористое пространство заполнено жидкой фазой, которая показана черным); *б* — распределение в режиме медленной, *в* — промежуточной; *г* — быстрой сушки, внизу схематично показано распределение жидкой фазы по радиусу гранулы пористого тела зерна и характерные зоны с разным влагосодержанием.

величин параметра  $\alpha_1$  до значений, характерных для режима «быстрой сушки». Другие способы предотвращения перераспределения компонента при сушке могут быть основаны на его фиксации до сушки, например, за счет сильного адсорбционного взаимодействия.

На рис. 12.7 показаны характерные профили распределения жидкой фазы в однородно-пористых носителях при различных режимах сушки. Позиция *a* отражает исходное распределение жидкости, которая показана черным цветом, позиция *б* соответствует режиму медленной сушки, позиция *в* — среднему по интенсивности режиму и *г* — режиму быстрой сушки. В позиции *в* показано образование четырех характерных зон — зоны I, практически свободной от конденсата, II, которая содержит жидкость в виде изолированных доменов, III, в которой жидкостные домены взаимосвязаны, и центральной зоны IV, полностью заполненной жидкой фазой. В этом случае при насыщении раствора происходит перераспределение компонента с его выносом на поверхность соответствующих доменов в зонах II или III. В режиме быстрой сушки при  $\alpha \ll 1$  возможно образование фронта испарения с резкой границей при практическом отсутствии перераспределения раствора и осаждающегося компонента.

## 12.7. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Рассмотренные выше механизмы перераспределения конденсированной жидкой фазы и растворенных в ней компонентов имеют определяющее значение для нанесенных катализаторов пропиточного типа, в которых адсорбция компонентов на стадиях пропитки и сушки пренебрежимо мала. На практике широко распространены и катализаторы адсорбционного типа, в которых на стадии пропитки активный компонент может прочно связываться с поверхностью носителя за счет сорбционного взаимодействия адсорбционного, ионообменного, лигандного или другого типа. В этом случае проникающий в пористое тело раствор по мере перемещения постепенно обедняется сорбирующимся растворенным компонентом, а это снижение концентрации сопровождается уменьшением величин сорбции, что в совокупности приводит к изначально неравномерному распределению компонента по радиусу зерна носителя. Его возможное дальнейшее перераспределение за счет диффузии в водных растворах происходит крайне медленно. В результате если финальное распределение несорбирующихся компонентов (чисто пропиточные катализаторы) определяется режимом сушки, то в чисто адсорбционных катализаторах важнейшей является стадия пропитки.

Отнесение катализатора к пропиточному или адсорбционному типу определяется величиной параметра  $P$ , который следует из соотношения между количествами сорбированного активного компонента и остающегося в пористом пространстве в виде раствора. Соотношение для расчета этого параметра следует из баланса содержания компонента и может быть записано в виде

$$P = \alpha_S A / (V_\Sigma C_p), \quad (12.18)$$

где  $\alpha_S$  — удельная величина сорбции на единице поверхности  $A$ ;  $V_\Sigma$  — суммарный удельный объем пор в носителе;  $C_p$  — средняя равновесная концентрация в объеме раствора в поровом пространстве носителя. При  $P \gg 1$  вводимый компонент находится преимущественно в связанном виде, это случай явно сорбционного катализатора, при обратной ситуации сорбцией компонента можно явно пренебречь. В уравнении (12.18) отношение  $\alpha_S / C_p$  пропорционально коэффициенту Генри изотермы сорбции. В свою очередь, отношение  $A / V_\Sigma$  является усредненной характеристикой носителя, которая обратно пропорциональна среднему размеру пор  $r$ .

Известно несколько основных способов пропитки носителя растворами, содержащими активные компоненты [8]. Один из них основан на капиллярной пропитке предварительно просушенных зерен носителя, которые приводят в контакт с раствором. Но тонкопористые носители в режиме такой пропитки часто растрескиваются из-за мощных скачков давления, обусловленных механизмом Хайнеса. Для предотвращения этого обычно крайне нежелательного эффекта носитель заполняют чистым растворителем (влажгой) из воздушной среды, а далее приводят в контакт с раствором активного компонента, осуществляя диффузионную пропитку.

Скорость капиллярной пропитки, не осложненной защемлением воздуха в тонких порах, обычно велика, характерное время  $\tau_k$  такой полной пропитки зерна носителя радиуса  $R_0$  определяется уравнением, которое следует из уравнения (12.2):

$$\tau_k = \eta R_0^2 / (\sigma r \cos \theta), \quad (12.19)$$

где  $\theta$  — угол смачивания,  $r$  — средний размер пор, остальные обозначения аналогичны использованным в уравнениях (12.1) и (12.2). Характерное время диффузионной пропитки  $\tau_{\text{диф}}$  зерна носителя радиуса  $R_0$  можно представить соотношением

$$\tau_{\text{диф}} = R_0^2 (1 + P) \beta / (\varepsilon D_{\text{ef}}), \quad (12.20)$$

где  $\varepsilon$  — пористость,  $P$  — параметр, определяемый уравнением (12.18), и  $D_{\text{ef}}$  — эффективный коэффициент диффузии активного компонента в растворе, заполняющем зерно носителя. Дополнительно в уравнение (12.20) вводится эмпирический коэффициент извилистости каналов  $\beta$ , численные значения которого изменяются в диапазоне  $1,5 + 3,0$ .

Продолжительность полной диффузионной пропитки, необходимой для равномерного распределения адсорбирующегося компонента по радиусу зерна носителя, несоизмеримо больше времени капиллярной пропитки. Например, при типичных для водных растворов значениях  $D_{\text{ef}}$  порядка  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с расчетное время  $\tau_{\text{диф}}$  для зерен радиуса  $R_0 = 2$  мм при  $P \sim 10^2$  (чисто адсорбционный катализатор) измеряется сотнями часов, хотя  $\tau_k$  составляет десятки секунд. Но диффузионная пропитка малой продолжительности приводит к

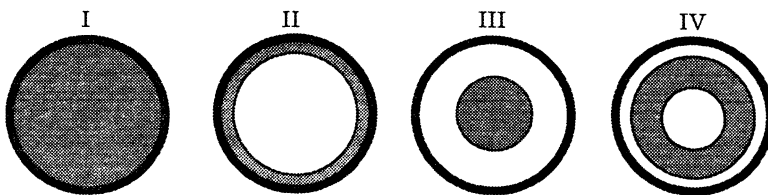


Рис. 12.8. Характерные типы макрораспределения активного компонента катализатора (выделен серым цветом) по радиусу зерна носителя:

I — равномерное распределение, II — распределение типа «корочка»; III — распределение типа «яичный желток»; IV — распределение типа «яичный белок».

катализаторам корочкового типа (рис. 12.8, II), когда основная часть активного компонента располагается в зоне, непосредственно примыкающей к внешней поверхности зерна или макропор носителя, которая первой контактировала с раствором компонента.

Наиболее распространенный способ управления распределением нанесенных катализаторов адсорбционного типа основан на введении в пропиточный раствор веществ, конкурентно сорбирующихся на поверхности носителя. Этот способ позволяет направленно получать любой из приведенных на рис. 12.8 характерных типов радиального макрораспределения активного компонента. Конкурент в соответствии с уравнением Ленгмюра для двухкомпонентной адсорбции снижает константу адсорбции Генри целевого компонента, тем самым снижая значения параметра  $P$  и  $\tau_{\text{диф}}$ . Более сильно сорбирующиеся конкуренты вытесняют целевой компонент из зоны своего осаждения в глубь зерна носителя. Например, при получении Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов пропиткой растворами H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> в отсутствие конкурентов величина  $P \sim 200$ , что приводит к распределению типа II. Введение кислот-конкурентов с близкой сорбируемостью (уксусная, азотная, соляная и другие одноосновные кислоты,  $P \sim 100 + 150$ ) позволяет получать равномерное распределение типа I. В свою очередь, введение сильно сорбирующихся конкурентов типа серной ( $P \sim 650$ ) или щавелевой ( $P \sim 900 + 1000$ ) кислоты позволяет получать распределения типа III и IV. Введение таких сильных конкурентов проводят одновременно с основным компонентом, путем предварительной обработки носителя или обработки носителя, уже пропитанного H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Распределения типа III и IV формируются за счет вытеснения H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> при разной продолжительности пропитки.

Интересная ситуация возникает при пропитке бидисперсных структур, построенных из пористых агрегатов. В этом случае можно варьировать распределение компонента по радиусу зерна и радиусу агрегата, получая в итоге 16 вариантов распределения.

## 12.8. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ С ЖИДКОФАЗНЫМ НАНЕСЕННЫМ КОМПОНЕНТОМ

В катализе, газожидкостной хроматографии, адсорбции и т. д. используются также системы с жидкофазным нанесенным компонентом (жнк). Это, например, катализаторы оксихлорирования на основе хлоридов меди и цинка, гидратации олефинов фосфорной кислотой, катализаторы гидроформилирования с жнк в виде комплексов родия с трифенилфосфатом в растворе трифенилфосфина на силикагеле и др. Но наиболее распространенным является сернокислотный катализатор окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , активные компоненты которого — сложная смесь сульфованадатов — плавятся в условиях каталитического процесса при  $T > 630 \text{ K}$ .

Распределение таких жнк, которые обычно смачивают поверхность носителя, соответствует рассмотренным выше общим закономерностям распределения жидкости в пористом теле в области адсорбции и капиллярной конденсации. Но особые ситуации возникают в случаях, когда исходный носитель не обладает достаточно жесткой структурой и в присутствии жнк может деформироваться. Рассмотрим эти ситуации на примере ванадиевого катализатора окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , где в качестве носителя часто используется непрокаленный гидрогель  $\text{SiO}_2$ . В условиях приготовления и эксплуатации этого катализатора при  $T \geq 420 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит плавление активного компонента и деформация структуры носителя под действием возникающих капиллярных сил [11, 12].

На рис. 12.9 показаны трансформации структуры такого катализатора при плавлении активного компонента (ак) таких катализаторов. В исходном состоянии *a* после введения и смешения компонентов, формовки и сушки катализатор представляет собой систему из высушенного гидрогеля (т. е. ксерогеля)  $\text{SiO}_2$  и крупных твердых частиц ак, образовавшихся из-за действия механизмов перераспределения при сушке. Термообработка приводит к образованию плава ак, который смачивает поверхность носителя и под действием

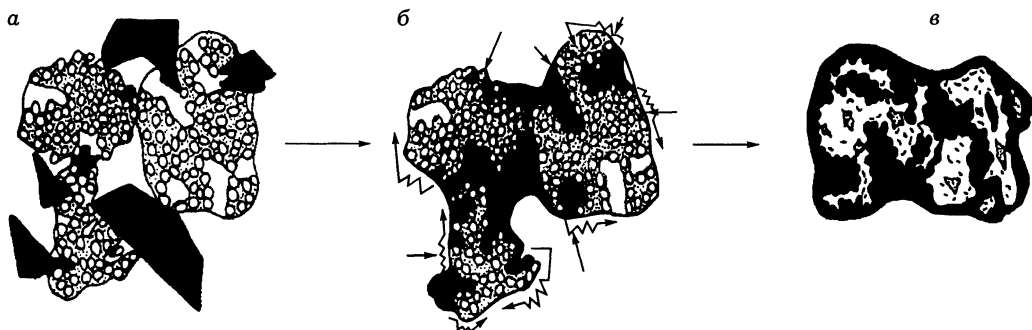


Рис. 12.9. Трансформации структуры ванадиевых катализаторов окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ , сформированных с гидрогелем  $\text{SiO}_2$ . *a*—*в* — последовательные стадии [12].

капиллярных сил перемещается в объем его пор (см. рис. 12.9, б). Далее под действием тех же капиллярных сил происходит деформация структуры носителя до ситуаций типа показанных на рис. 12.9, в (см. раздел 14.3.3). В объеме зерна катализатора образуется система лапласовских доменов, заполненных плавом активного компонента, и пор между ними, доступных для газа. Повышение температуры и длительности термообработки сопровождается ростом размеров таких доменов  $D_d$  с соответствующим снижением удельной поверхности практически без изменений суммарной пористости.

На рис. 12.10 показана характерная для таких катализаторов зависимость каталитической активности от величины доступной поверхности  $A_k$ , обратно пропорциональной размеру  $D_d$  доменов, заполненных плавом ак.

Большие значения удельной поверхности  $A_k$  соответствуют не только малому размеру доменов  $D_d$  (катализатор, обработанный при минимальных температурах), но и малому размеру пор  $d$  между ними. Из рисунка видно, что в кинетической области (график 1) степень использования активного компонента  $\eta_2$  в объеме доменов снижается только при очень малых  $A_k$ , т. е. больших значениях  $D_d$ . При меньших  $D_d$  весь ак в доменах полностью доступен для реагентов, степень их использования в кинетической области  $\eta_2 \rightarrow 1,0$ . Однако снижение  $D_d$  приводит к уменьшению размера пор  $d$  и большему диффузионному сопротивлению в пространстве между доменами, что снижает значения  $\eta_1$  в диффузионной области и суммарную величину  $\eta = \eta_1 \eta_2$ , чем и объясняется наличие максимума на графике 2.

Этот пример наглядно иллюстрирует необходимость оптимизации диффузионного сопротивления как в объеме жидкофазного активного компонента, так и в свободном пористом пространстве. Одновременно приведенный пример иллюстрирует и изменения активности данного катализатора в ходе эксплуатации, которая сопровождается снижением удельной поверхности и ростом размера доменов.



Рис. 12.10. Зависимость каталитической активности  $K$  ванадиевых катализаторов окисления  $\text{SO}_2$  от величины доступной поверхности  $A_k$ : кривая 1 — для кинетической области (фракция 1—2 мм), кривая 2 — для диффузионной области (стандартные кольца  $8 \times 8 \times 2,6$  мм), по [11].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Everett D. N. // Trans. Faraday Soc. 1954. V. 50. P. 1077.
2. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962.

3. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, Ленингр. отделение, 1975.
4. Жданов В. П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1988.
5. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986.
6. Дерягин Б. В., Обухов Е. В. // Коллоид. журнал. 1935. Т. 1. С. 385.
7. Чураев Н. В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия, 1990.
8. Neimark A. V., Kheifez L. I., Fenelonov V. B. // IEC. Product Res. and Dev. 1981. V. 20. P. 439—450.
9. Гусев В. А., Гагарина В. А., Фенелонов В. Б. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 1574.
10. Лыков А. В. Теория сушки. М.: Энергия, 1968.
11. Гаврилов В. Ю., Фенелонов В. Б., Самахов А. А. и др. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 428.
12. Боресков Г. К., Симонова Л. Г., Фенелонов В. Б., Дзисько В. А. // Серноокислотный катализ / ИК СО АН СССР. Новосибирск, 1983. С. 3—31.

---

## ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

---

*Рассмотрены принципы образования высокодисперсных систем, фазовые превращения в условиях гомогенного и гетерогенного зародышеобразования, особенности образования кристаллических зародышей в растворах и на поверхности носителя*

### 13.1. ПРИНЦИПЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Высокодисперсные системы получают или диспергированием макроскопических фаз до коллоидных размеров, или конденсацией из исходного ионно-молекулярного состояния в виде растворов или парогазовых смесей [1—6]. К промежуточной группе относятся методы получения высокодисперсных материалов путем растворения или газификации части компонентов твердого тела, в том числе в ходе твердофазных превращений. В ряде случаев возможно диспергирование коллоидных систем за счет их пептизации — процесса, обратного коагуляции.

Диспергирование связано с увеличением поверхности  $A$  и, соответственно, ростом свободной поверхностной энергии. Работа диспергирования в простейших случаях слабоинтенсивного механического измельчения, которое не сопровождается химическими или агрегатными превращениями, может быть выражена через изменение свободной энергии на величину  $\sigma \Delta A$ , т. е. определяется увеличением поверхности  $\Delta A$  и межфазовым поверхностным натяжением  $\sigma$ . Поэтому введение ПАВ, снижающих значения  $\sigma$ , уменьшает затраты энергии на диспергирование и способствует росту предельной дисперсности. Это явление часто называют эффектом Ребиндера. Адсорбированные на поверхности молекулы ПАВ могут дополнительно создавать защитную оболочку, которая препятствует непосредственному контакту частиц и, соответственно, образованию химических связей между ними.

В свою очередь, диспергирование в условиях высокоинтенсивной механической обработки сопровождается пластическими деформациями, накоплением дефектов и других изменений, связанных с поглощением энергии и переходом твердого материала в термодинамически и структурно нестабильное активированное состояние. Это изменяет фазовые свойства материала, повышает его реакционную способность, создает условия для протекания новых типов химических реакций. Комплекс наблюдаемых при этом явлений изучается механохимией или трибофизикой (от греческого *tribo* — растираю).



В данной главе остановимся на образовании высокодисперсных систем при физической конденсации пересыщенных растворов или парогазовых смесей, и кратко — на более специфических ситуациях, когда пересыщение является следствием химических реакций с образованием малорастворимых соединений.

### 13.2. ОБЩАЯ СХЕМА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ГОМОГЕННЫХ СРЕДАХ

Рассмотрим общие механизмы изменения дисперсности при химических или агрегатных превращениях типа  $ж \leftrightarrow т$  (осаждение, растворение, плавление);  $г \leftrightarrow ж$  или  $г \leftrightarrow т$  (конденсация и испарение) и  $т \leftrightarrow т$  (твердофазные превращения) в гомогенной в исходном состоянии среде. Такие превращения происходят в результате изменений температуры, давления или объема при постоянном химическом составе или при изменении химического состава в результате реакций и проходят через особое метастабильное состояние неустойчивого термодинамического равновесия, которое в той или иной степени характерно для любого фазового превращения [6].

Классическая теория образования ядер-зародышей новой фазы в гомогенной исходной среде (или теория нуклеации — от лат. nucleus — ядро) разработана Гиббсом, Фольмером, Френкелем, Зельдовичем и др. Термодинамическая основа этой теории в том, что изменение свободной энергии системы  $\Delta G$  при самопроизвольном превращении  $A \Rightarrow B$  связано с уменьшением свободной энергии  $\Delta G_v$ , которое пропорционально количеству образовавшейся фазы B, и увеличением свободной энергии  $\Delta G_A$ , которое пропорционально образующейся межфазовой поверхности раздела  $A_{AB}$ . В результате

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_{AB} = N_B(\mu_B - \mu_A) + A_{AB}\sigma_{AB} = (V_B/v_B)(\mu_B - \mu_A) + A_{AB}\sigma_{AB}. \quad (13.1)$$

Здесь  $N_B$  — число молей образовавшегося вещества B, которое можно выразить как  $N_B = V_B/v_B$ , где  $V_B$  — суммарный объем фазы B с мольным объемом  $v_B$ ,  $\mu_B$  и  $\mu_A$  — стандартные химические потенциалы фаз B и A (причем  $\mu_B < \mu_A$ ),  $\sigma_{AB}$  и  $A_{AB}$  — значения межфазового поверхностного натяжения и межфазной поверхности. В простейшем случае образования сферических зародышей это уравнение может быть переписано в виде

$$\Delta G = (4/3)[\pi r^3/v_B](\mu_B - \mu_A) + 4\pi r^2\sigma_{AB}. \quad (13.2)$$

Зависимость  $\Delta G$  от  $r$  в общем случае имеет вид кривой с максимумом при  $\Delta G = \Delta G_{кр}$  при  $r = r_{кр}$  (рис. 13.1).

Качественно подобный график может быть получен при замене  $r$  на число молекул  $j$ , образующих ядра новообразованной фазы; при этом для сферических зародышей  $j = 4\pi r^3/(3v_B)$ , и выражение для  $\Delta G$  имеет вид

$$\Delta G = -K_1 j + K_2 j^{2/3}. \quad (13.3)$$

Характерная форма таких графиков обусловлена тем, что в области  $r < r_{кр}$  работа образования поверхности больше снижения потенциала, соответ-

ствующего фазовому или химическому превращению (поэтому частицы малого размера могут существовать только в условиях сильного пересыщения по фазе В), в области  $r > r_{кр}$  работа образования поверхности меньше снижения потенциала реакции, такие частицы устойчивы и могут самопроизвольно расти.

Экстремальное значение  $\Delta G_{кр}$  определяется дифференцированием уравнения (13.2) при  $\delta\Delta G/\delta r = 0$  и  $r = r_{кр}$ , в результате радиус критического зародыша  $r_{кр}$  равен

$$r_{кр} = 2\sigma_{AB}v_B/[\mu_A - \mu_B]. \quad (13.4)$$

Из зависимости химического потенциала от кривизны поверхности (см. раздел 8.5) следует, что  $\mu_A - \mu_B = RT \ln S_{п}$ , где  $S_{п}$  — пересыщение, равное отношению фактической концентрации  $C_B$  образовавшегося компонента В к его равновесной концентрации над плоской поверхностью. В результате

$$r_{кр} = 2\sigma_{AB}v_B/(RT \ln S_{п}). \quad (13.4.1)$$

Величина  $\Delta G_{кр}$  равна высоте энергетического барьера, который необходимо преодолеть для дальнейшего самопроизвольного роста частиц новой фазы, и рассчитывается при подстановке выражения для  $r_{кр}$  в (13.2):

$$\Delta G_{кр} = K_{ф}\sigma^3 v_B^2 / \Delta\mu^2 = K_{ф}\sigma^3 v_B^2 / (RT \ln S_{п}), \quad (13.5)$$

где  $K_{ф} = (16\pi/3)$  — коэффициент, определяемый в общем случае формой зародыша,  $\Delta\mu = [\mu_B - \mu_A]$ . Далее путем несложных алгебраических преобразований можно получить

$$\Delta G_{кр} = \sigma A/3, \quad (13.6)$$

где  $A$  — площадь поверхности межфазовой границы раздела. Из этого уравнения следует, что работа образования зародыша равна одной трети от работы образования межфазовой поверхности  $A$ .

Физический смысл барьера зародышеобразования в том, что новая фаза появляется в виде микроскопических ядер-зародышей, обладающих избыточной поверхностной энергией. Такие частицы образуются в результате статистических флуктуаций, вероятность которых возрастает с уменьшением объема зародыша и ростом пересыщения по компоненту В.

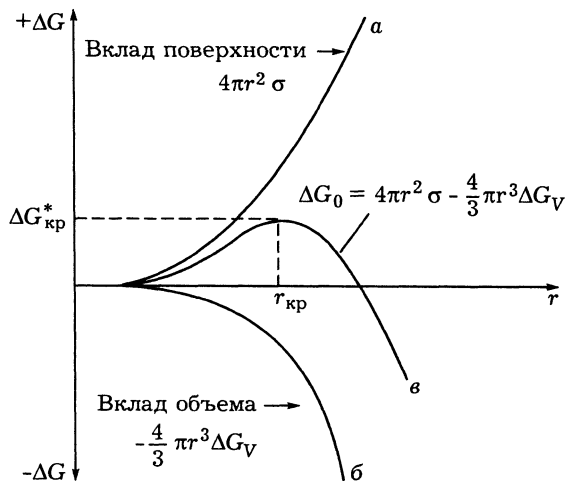


Рис. 13.1. Схема формирования барьера нуклеации:

а — увеличение свободной энергии из-за роста межфазовой поверхности; б — снижение свободной энергии из-за фазового превращения; в — результирующее изменение  $\Delta G$ .

Скорость зародышеобразования  $J$  определяется уравнениями типа

$$J = \kappa_1 \exp[-E/(RT)] \exp[-\Delta G_{\text{кр}}/(RT)], \quad (13.7)$$

или

$$J = \kappa_2 \exp[-E/(RT)] \exp[-B/\ln^2 S_{\text{п}}], \quad (13.7.1)$$

где  $E$  — энергия активации диффузии или других транспортных процессов,  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  — константы, определяющие вклад других параметров,  $B = K_{\text{ф}} \sigma^3 \times v_{\text{в}}^2 / (RT)^3$ ;  $S_{\text{п}}$  — пересыщение.

Реальная кинетика нуклеации сложна и специфична для разных ситуаций. Общие механизмы происходящих процессов основаны на том, что в объеме гомогенной фазы в обычных равновесных условиях непрерывно происходят небольшие флуктуации плотности и энергии, т. е. случайные отклонения их локальных микроскопических значений от средних макроскопических. Например, в фазе пара непрерывно образуются и распадаются кластеры из нескольких молекул, которые можно рассматривать как зародыши-эмбрионы жидкой фазы, аналогично, в равновесных условиях в жидкой фазе непрерывно образуются подобные «эмбрионы» пара. Эти малые флуктуации, которые Френкель [6] назвал гомофазными, описываются большим каноническим ансамблем при фиксированных  $V$  и  $T$ . Возникающие эмбрионы новой фазы нежизнеспособны, т. е. возникают, достигают некоторых небольших размеров и погибают, не проявляя способности к неограниченному росту. Но ситуация существенно изменяется при выводе системы из термодинамического равновесия по основной фазе путем пересыщения (или переохлаждения). В этом случае зародыши (ядра) новой фазы, достигнувшие некоторого критического размера, начинают неограниченно расти (становятся по Френкелю гетерофазными зародышами), хотя ядра докритического размера по-прежнему могут распадаться.

Обзор современного состояния этой проблемы для простейшего случая нуклеации пересыщенных паров, приведен, например, Фордом [7]. Здесь мы ограничимся лишь некоторыми общими термодинамическими зависимостями и качественным обсуждением, не вдаваясь в детали, описанные в обширной литературе по этим проблемам.

Кратко обсудим, например, роль величины пересыщения  $S_{\text{п}}$ , являющейся одним из важнейших параметров большинства механизмов гомогенной нуклеации. Так, по приведенным в [8] оценкам, при осаждении оксидов металлов из растворов при 300 К и типичных для них значениях  $\sigma \sim 0,1$  Дж/м<sup>2</sup>,  $v_{\text{в}} \sim 20$  см<sup>3</sup>/моль и пересыщении  $S_{\text{п}} = 100$ , расчетная скорость образования зародышей осаждаемой фазы составляет  $\sim 10^5$  см<sup>3</sup>/(с·моль). При  $S_{\text{п}} = 10$  и тех же прочих условиях один зародыш образуется в среднем за  $10^{70}$  с, т. е. в этих условиях нуклеация практически отсутствует.

На рис. 13.2 качественно показаны три характерные стадии нуклеации [8, 9].

Стадия I соответствует ситуации, когда изменение условий (образование малорастворимых компонентов в результате химической реакции, сниже-

ния растворимости или равновесного давления пара из-за резкого охлаждения и т. д.) приводит к росту концентрации (давления) осаждаемого компонента. Если равновесная концентрация этого компонента в создавшихся условиях равна  $C_0$ , а образование зародышей начинается при пересыщении  $S_{п, \min} = C_{\min}/C_0$ , то при концентрации  $C > C_{\min}$  начинается стадия II образования и роста стабильных зародышей. На этой стадии из-за продолжающегося пересыщения возможен дальнейший рост концентрации, но осаждаемый компонент расходуется на образование и рост зародышей. Поэтому после достижения некоторого предельного значения  $C_{\max}$  концентрация начинает снижаться вплоть до  $C_{\min}$ . После этого образование новых зародышей прекращается и начинается стадия III, на которой возможен только рост уже существующих зародышей. В результате нуклеация возможна только в области, выделенной на рис. 13.2 контуром из жирных линий.

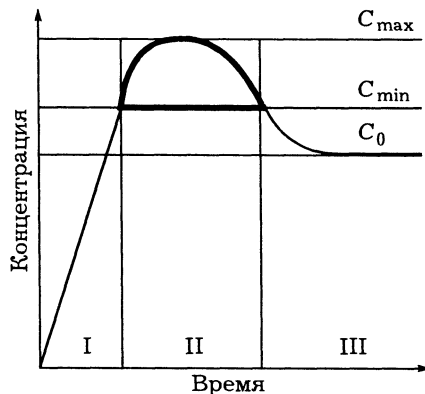


Рис. 13.2. Изменения концентрации осаждаемого компонента при фазовом превращении.

Поясн. см. в тексте.

Если стадия II растянута во времени, то из-за разной продолжительности роста на этой стадии образуются зародыши разного размера, которые продолжают расти на стадии III. Эта ситуация приводит к образованию полидисперсной системы частиц. Получение частиц равных размеров возможно путем предельного сокращения продолжительности стадии II. Но если число образовавшихся частиц мало, то дальнейший их рост на стадии III приведет к образованию относительно монодисперсной системы из крупных частиц. Поэтому условием образования концентрированной монодисперсной системы частиц минимального размера является не только минимальная продолжительность стадии II, но и создание максимально возможного пересыщения на этой стадии. Другими словами, купол зоны нуклеации должен иметь минимальную длину основания и максимальную высоту.

Такие условия выполняются в импульсном режиме зародышеобразования, который можно обеспечить, например, быстрым сливанием нагретых растворов на стадии I и резким охлаждением на стадии II. Эта методология широко использовалась при получении осадков из водных растворов в работах Матвевича, который получил большое число гидроксидов и оксидов с узким распределением частиц по размерам в режиме импульсного осаждения, и широким распределением — в режиме растянутой во времени стадии нуклеации II (см., например, [9, 10]).

Нуклеация в процессах химического осаждения из растворов более сложна и недостаточно исследована из-за многообразия химических процессов, начинающихся до нуклеации и продолжающихся после осаждения. Эти

процессы обычно включают образование множества промежуточных форм, структура и свойства которых зависят от индивидуальных свойств исходных и сопутствующих компонентов, порядка их смешения, рН, состава и температуры среды и т. д. Здесь тесно переплетаются механизмы формирования и молекулярной, и супрамолекулярной структуры, а достаточно ясными и общими являются лишь некоторые из них. Рассмотрим некоторые особенности этих процессов на примере осаждения оксидов и гидроксидов металлов из водных растворов их солей [3, 4, 8, 9].

### 13.3. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Начнем с того, что вода занимает лидирующее место как растворитель в неорганической химии не только из-за ее доступности, химической стабильности и способности оставаться жидкой в широком температурном диапазоне. Исключительные свойства воды как растворителя для ионных и ионно-ковалентных соединений обусловлены ее высокой полярностью и диэлектрической проницаемостью [8]. Именно полярность обуславливает сольватацию ионов и их первоначальное пространственное разделение, а высокая величина константы диэлектрической проницаемости воды способствует дальнейшей диссоциации, так как снижает электростатическое взаимодействие между сольватированными ионами разного знака. Молекулы воды могут также поляризовать ковалентные связи и являются сильными лигандами, что дополнительно усиливает их взаимодействие с неорганическими компонентами.

В результате ионы многозарядных металлов  $M^{Z+}$  в водных растворах спонтанно образуют аквакомплексы  $[M(OH_2)_Y]^{Z+}$  в виде полиэдров, морфологии которых определяются их координационным числом  $Y$ . Например, комплексы с координационным числом  $Y = 4$  обычно формируют тетраэдрические, а  $Y = 6$  и  $8$  соответственно октаэдрические и кубические конфигурации. В зависимости от рН и состава среды, заряда  $Z$ , координационного числа  $Y$ , электронной структуры иона металла и ряда других факторов молекулы воды в этих комплексах могут замещаться на гидроксо- $HO^-$  или оксо- $O^{2-}$  лиганды.

Состав образующихся аквагидроксокомплексов может быть представлен в виде  $[M(OH)_m(OH_2)_{Y-m}]^{(Z-m)}$  с положительным зарядом при  $Z > m$ , отрицательным при  $Z < m$  и нейтральным при  $Z = m$ . Например, по [8],  $Zr^{4+}$  имеет в сильноокислой среде величину  $Y = 8$  и образует катионные комплексы состава  $[Zr(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ , а для сильно щелочных сред характерно значение  $Y = 6$  и формирование анионных комплексов  $[Zr(OH)_5(OH_2)]^-$ . Состав оксокомплексов записывается в виде  $[MO_Y]^{(Z-2Y)}$ . Такие комплексы характерны для металлов с  $Z \geq 4$ , они образуются в щелочных средах в виде анионов типа  $[MnO_4]^-$  с  $Z = 7$  и  $Y = 4$  или  $[CrO_4]^{2-}$  с  $Z = 6$  и  $Y = 4$ . Возможны и акваоксокомплексы типа  $[MO_{Y-n}(OH_2)_n]^{(Z-2(Y-n))}$ , например, комплексные катионы  $V^{5+}$  с  $Y = 6$  в виде  $[VO_2(OH_2)_4]^+$  или  $[VO(OH_2)_5]^{3+}$ . Многие металлы образуют смешанные оксигидроксокомплексы, состав которых может быть выражен в виде  $[MO_{Y-m}(OH)_m]^X$ ,

где  $X = Z - [2(Y - m) + m] = Z - 2Y - m$ . По [8], такие комплексы обычно имеют нулевой или отрицательный заряд, например, в кислой среде  $Mn^{7+}$  и  $Cr^{6+}$  имеют  $Y = 4$  и образуют незаряженные комплексы  $[MnO_3(OH)]$  и  $[CrO_2(OH)_2]$ , а  $Si^{4+}$  с  $Y = 4$  в щелочных средах может формировать анионы  $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$  и катионы  $[Si(OH)_3(OH_2)]^+$  в сильноокислой среде. Возможны и комплексы типа  $[MO_{Y-m-n}(OH)_m(OH_2)_n]^X$ , где  $X = Z - 2(Y - n) - m$ , или комплексы, где в роли лигандов выступают анионы кислот, входящих в состав исходных солей, и другие лигандообразующие компоненты раствора. Все эти комплексы играют роль первичных структурных элементов в формируемых далее супрамолекулярных структурах.

Многие из таких комплексов нестабильны и склонны к химической конденсации (олигомеризации) путем образования «мостиков» в виде оксо- или гидроксолигандов, одновременно входящих в состав двух соседних полиэдров. Структура образующихся олигомеров (полиядерных комплексов) зависит от вариантов их сборки, числа и типа связей между мономерными формами (при образовании одной связи полиэдры связаны вершинами, двух — ребрами, трех — гранями), значений  $Y$  и  $Z$  для входящих в их состав мономерных ядер и т. д.

Для некристаллизующегося в обычных условиях кремния  $Si^4$  характерно образование различных ионизированных форм поликремниевой кислоты  $(OH)_3SiO[SiO(OH)_2]_mSiO(OH)_3$ , которые образуют растущие цепи за счет поликонденсации концевых  $(OH)$ -групп или разветвляются при поликонденсации по расположенным внутри цепи  $(OH)$ -группам, образуя в итоге разупорядоченные структуры из тетраэдров  $[SiO_4]$ , вершины которых связаны общими ионами кислорода. В свою очередь, в кристаллизующихся системах в определенных условиях через ряд обратимых реакций гидролиза и поликонденсации формируются стабильные полиядерные комплексы, например, типа  $[Al_{13}O_4 \times (OH)_{24} (H_2O)_{12}]^{7+}$ . На рис. 13.3 показана структура этого комплекса в виде компактной конфигурации из двенадцати октаэдров  $[AlO_6]$ , окружающих расположенный в центре тетраэдр  $[AlO_4]$ . Подобные комплексы с организованной структурой определяют структуру кристаллической фазы как конечного продукта гидролиза и олигомеризации. Так, показанный поликатионный комплекс  $Al_{13}$  является предшественником байерита  $Al(OH)_3$ , в других условиях образуются комплексы  $[Al_7O_2(OH)_{14} \times (H_2O)_{10}]^{3+}$  — предшественники бемита  $AlO(OH)$  и т. д.

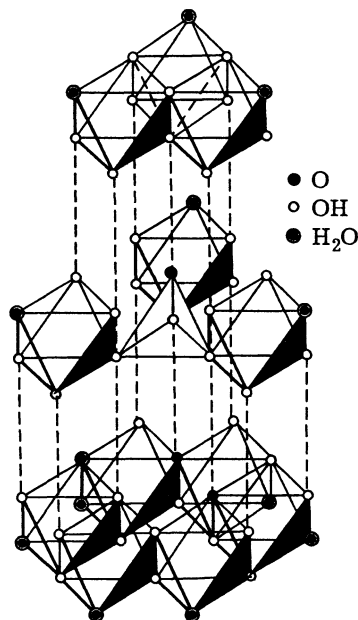


Рис. 13.3. Схема строения поликатиона  $Al_{13}$  (по [9]).

Все эти моно- и полиядерные комплексы обладают ограниченной растворимостью и в условиях пересыщения формируют частицы, которые образуют золь или коагулируют в студневидный осадок. Ядра твердой фазы образуются, по-видимому, из незаряженных форм [8] или ионных с компенсацией заряда за счет захвата противоионов из раствора. Сначала, как правило, образуются частицы с аморфной структурой в виде смеси промежуточных продуктов, а при их старении продолжают обратимые процессы гидролиза и олигомеризации со скоростью, определяемой природой осаждаемого компонента, его концентрацией, условиями внешней среды и т. д.

Более детальное описание конкретных ситуаций выходит за пределы данной монографии (подробнее см., например, в [3, 4, 8—10]). Некоторые особенности формирования структуры при старении осадков кристаллизующихся систем рассмотрены далее в разделе 15.4.

Кратко остановимся на влиянии примесей, которые могут оказывать большое и зачастую непредсказуемое влияние на химические процессы на всех стадиях осаждения из-за взаимодействия с осаждаемыми компонентами. Прежде всего, примеси в виде частиц могут служить центрами зародышеобразования и переводить гомогенную нуклеацию в режим гетерогенной нуклеации, которая рассматривается ниже. К существенным эффектам может приводить адсорбция примесей на поверхности образующихся частиц. Из приведенных выше общих уравнений нуклеации следует, что снижение значений  $\sigma$ , обусловленное адсорбцией, существенно влияет на  $r_{кр}$  зародыша и еще больше — на работу его образования  $\Delta G_{кр}$  (снижение на 10—20 % снижает работу образования на 30—50 %). Кроме того, разная избирательная адсорбция ионов на разных гранях растущего кристалла может существенно влиять на скорость роста разных граней. Известно, например, что NaCl, обычно осаждающийся из водных растворов в виде кристаллов кубической формы с развитыми гранями, в присутствии следов мочевины приобретает октаэдрическую форму из-за преимущественной адсорбции мочевины на гранях [111], а в присутствии следов ацетиламина — форму ромбододекаэдра за счет усиленного роста граней [110].

Кроме того, адсорбция примесей не только снижает поверхностную энергию зародыша, но и блокирует доступ к фазовой границе «своим» частицам. Поэтому с повышением концентрации активно адсорбирующейся примеси скорость нуклеации во многих случаях сначала возрастает, а затем снижается. Наконец, захват сильно сорбирующихся примесей способствует повышению дефектности осаждаемой фазы, особенно кристаллизующихся веществ [4].

Перейдем теперь к гетерогенному зародышеобразованию.

### 13.4. ГЕТЕРОГЕННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ

Рассмотренные выше механизмы образования зародышей применимы для описания фазовых превращений лишь в объеме гомогенных исходных фаз. Реальные фазы уже в исходном состоянии часто гетерогенны из-за при-

месей, пыли и др. Более того, осаждение компонентов катализаторов часто проводится в присутствии носителей с заранее сформированной поверхностью, роль такого носителя могут играть и выделившиеся ранее частицы других компонентов. Во всех таких случаях становится более вероятным образование зародышей по гетерогенному механизму.

Сначала рассмотрим простейший случай гетерогенного образования зародыша жидкой фазы при конденсации пара на плоской поверхности (рис. 13.4).

Если возникающая жидкая фаза образует с поверхностью контактный угол  $\theta$ , определяемый соотношением работ когезии и адгезии (см. раздел 8.1), то объем сферического сегмента с тем же критическим радиусом кривизны  $r_{кр}$  меньше объема сферы радиуса  $r_{кр}$ . Но это уменьшает число молекул  $j$ , требуемых для образования зародыша с той же кривизной поверхности, повышает вероятность образования критических зародышей при меньших пересыщениях и в результате снижает энергетический барьер нуклеации. Поэтому работа гетерогенной нуклеации  $\Delta G_{кр, гет}$  меньше работы гомогенной нуклеации  $\Delta G_{кр, гом}$ :

$$\Delta G_{кр, гет} \leq \Delta G_{кр, гом} \quad (13.8)$$

Отношение объема сферического сегмента к объему сферы того же радиуса, по Фольмеру [11], равно  $f(\theta)$ , где

$$f(\theta) = (1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)/4, \quad (13.9)$$

в результате получим

$$\Delta G_{кр, гет}/\Delta G_{кр, гом} = f(\theta), \quad (13.10)$$

причем  $f(\theta) = 1$  только при  $\theta = 180^\circ$ , при  $\theta < 180^\circ$  во всех случаях  $f(\theta) < 1$ , а при  $\theta = 0$   $f(\theta) = 0$ .

Учитывая, что во всех реальных ситуациях контактный угол  $\theta < 180^\circ$ , из уравнения (13.10) следует, что работа образования ядер по гетерогенному механизму  $\Delta G_{кр, гет}$  всегда меньше работы образования  $\Delta G_{кр, гом}$ . При  $\theta = 0$  (условие полного смачивания)  $\Delta G_{кр, гет} = 0$ . Следовательно, механизм гетерогенной нуклеации радикально снижает величину энергетического барьера и нуклеация становится возможной при низких пересыщениях, не допускающих нуклеацию по гомогенному механизму.

Общий анализ формы зародышей, образующихся на выступах и в углублениях разной формы, провел Бэнков [12]. Им получены довольно громоздкие аналитические выражения, которые для плоской поверхности сводятся к уравнению Фольмера (13.9), а в целом подтверждают соотношение (13.8). При этом работа образования зародыша в тонких порах меньше, а на

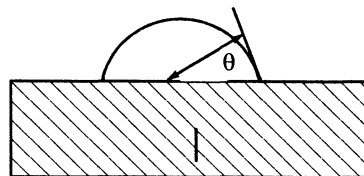


Рис. 13.4. Схема гетерогенного зародышеобразования (нуклеации) капли жидкости на плоской поверхности.



выступах — больше, чем на плоскости. С ростом кривизны поверхности эти различия усиливаются, в конических порах с закругленным дном  $G_{кр, гет}$  меньше, чем в цилиндрических порах с тем же радиусом кривизны дна, и т. д.

Таким образом, в узких порах термодинамические условия осаждения наиболее благоприятны и требуют наименьших пересыщений, на острых выступах наименее благоприятны, но остаются более выгодными, чем при гомогенном осаждении. В результате следует ожидать, что при осаждении в зонах контактов частиц носителя значения  $\Delta G_{кр, гет} \Rightarrow 0$  даже при величине контактного угла  $\theta > 90^\circ$ . По этой причине компоненты нанесенных катализаторов неадсорбционного типа при прочих равных условиях и  $\theta > 0$  в отсутствие диффузионных затруднений должны осаждаться преимущественно в порах минимального размера, в местах контактов частиц носителя и т. д.

### 13.5. ОСОБЕННОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Механизмы образования зародышей кристаллических фаз основаны на тех же физических представлениях, но здесь проявляется определенная специфика, обусловленная упорядоченной структурой кристаллов. Эта специфика наиболее ярко проявляется в условиях гетерогенной нуклеации на поверхности или в объеме ранее сформированной твердой фазы. Происходящие события удобно рассматривать как ситуации в системе Г/Х, где «хозяин» — объект, на котором формируются ядра новообразованной фазы.

Наиболее проста и изучена ситуация, когда «хозяин» — это поверхность кристаллов того же вещества. На рис. 13.5 показана схема осаждения, на которой основана классическая теория роста кристаллов по Косселю—Странскому (1927—1932) [4, 5].

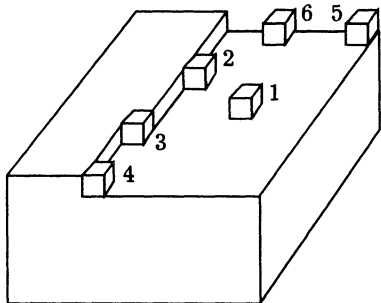


Рис. 13.5. Различные места осаждения элементов ионной решетки NaCl на грани куба, выделенные энергии  $\varphi_n$  при осаждении в местах типа  $n$  ( $n = 1 + 6$ , отн. ед.):  $\varphi_1 = 1,0$ ,  $\varphi_2 = 2,7$ ,  $\varphi_3 = 13,2$ ,  $\varphi_4 = 7,5$ ,  $\varphi_5 = 3,7$ ,  $\varphi_6 = 1,3$ .

Расчеты показывают, что наибольшая энергия выделяется при закреплении ионов в местах типа 3, поэтому эта ситуация должна реализоваться чаще остальных. Построение нового ряда начинается от края (положение 4), а заполнение новой плоскости — с положения 5. Разница энергий между положениями 4 и 5 (как и 4 и 3) может требовать некоторого локального пересыщения для зародышеобразования на грани или ребре, причем работа образования кругового двумерного зародыша на грани описывается уравнением типа (13.5), которое в двумерном варианте имеет вид

$$\Delta G_{кр}^2 = \pi a \sigma^2 v_B / \Delta \mu, \quad (13.11)$$

где  $a$  — толщина монослоя атомов. Та же схема применима и к другим типам решеток

и неполярным кристаллам, в последнем случае выполняется энергетическая последовательность  $\varphi_3 > \varphi_2 > \varphi_4 > \varphi_1 > \varphi_6 > \varphi_5$ . В свою очередь, последовательность заполнения разных граней растущего кристалла определяется правилом Гиббса—Вульфа (см. раздел 8.7). Таким образом, достаточно медленный (квазиравновесный) рост монокристаллов осуществляется путем последовательного наращивания монослоев на гранях, в результате эти грани передвигаются в направлении своих нормалей, оставаясь параллельными сами себе. Форма монокристалла, согласно правилу Гиббса—Вульфа, стремится к равновесной. Большие пересыщения нарушают этот сценарий, так как появляется возможность образования новых двумерных зародышей до завершения уже начатых плоскостей. В этом случае возможны образование различных фигур роста, в том числе в виде ступенчатых пирамид на гранях, накопление дефектов, образование двойниковых кристаллов из-за их срастания и т. д. Захват примесей дополнительно увеличивает число возможных искажений. В результате накапливаются дефекты по Шотки в виде незаполненных вакансий, дефекты по Френкелю в виде смещений атомов (ионов) в междоузлия, а также разнообразные дислокации и т. д. [4, 5].

Ситуация еще более усложняется при различии структурных характеристик «гостя» и «хозяина» (природы и размеров составляющих их атомов или ионов, типов упаковки и химических связей в решетках). Если «гость» — флюид, то он относительно легко «подстраивает» свою структуру под достаточно жестко заданную структуру «хозяина». Такая ситуация обычна для адсорбции на однородных поверхностях, где структура первых слоев адсорбата может быть специфична, а по мере удаления от поверхности приближается к структуре обычной жидкости. Но в случае кристаллических твердых фаз такая взаимная «подстройка» возможна в очень узких пределах и сопровождается упругой деформацией на границе раздела, распространяющейся в объеме сопредельных фаз. Энергия этой упругой деформации  $E_{упр}$  увеличивает работу образования зародыша  $\Delta G$  и входит как дополнительная составляющая в уравнения типа (13.1). Поэтому зародышеобразование фазы «гостя» локализуется на участках или центрах поверхности «хозяина», обеспечивающих максимальную совместимость  $\Gamma/X$  с минимальными значениями упругой деформации  $E_{упр}$ . Такими участками или центрами обычно являются поверхностные дефекты и дислокации (линейные дефекты).

Этот вывод подтверждается эффективностью использования так называемого метода декорирования (от латинск. decorare — украшать) [4, 13]. Декорирование — это распространенный в недавнем прошлом метод исследования реальной структуры поверхности твердых тел путем кристаллизации на этой поверхности золота, серебра, AgCl, PbS и многих других металлов, диэлектриков, коллоидных частиц, органических комплексов и т. д. Выбор вещества-декоратора основан, прежде всего, на отличии его электронной плотности от соответствующей плотности исследуемого материала, что обеспечивает контраст электронно-микроскопического изображения мест локализации декоратора. Дополнительные возможности связаны с варьированием заряда коллоидных

частиц или размера органических комплексов, сродства декоратора и исследуемого материала, условий нанесения и т. д. [13]. Но во всех этих случаях декорирующий компонент избирательно осаждается на активных центрах — дефектах структуры, и выявляет их реальное распределение. На рис. 13.6 приведены некоторые примеры применения этого метода (по данным [13]).

На фрагменте *a* кристаллы NaCl декорированы золотом. Структуры металлических золота и NaCl существенно различаются, и нанесенные частицы фиксируются преимущественно в местах сосредоточения дефектов поверхности, которые структурно более согласованы (когерентны) с Au. На поверхности свежего скола (фрагмент рисунка *a*) это ступени, около которых концентрируются частицы Au. Термическое травление (фрагмент *б*) выявило винтовые дислокации разного рода, которые также являются своеобразными якорями для фиксации нанесенных частиц. Распределение частиц палладия на поверхности слюды, полученной расщеплением в вакууме, более однородно (фрагмент *в*), что объясняется однородностью поверхности «хозяина».

Детальные исследования свойств твердофазных систем Г/Х являются одной из важных задач современной физики полупроводников и металлических покрытий [4] и связаны, в частности, с явлением эпитаксии. Термин эпитаксия — производное от греческих корней *epi* (над, сверху) и *taxis* (расположение) — означает ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого. В ранних исследованиях эпитаксии предполагалось, что возможность ориентированного роста полностью определяется структурным соответствием решеток «гостя» и «хозяина» (и эпитаксия невозможна, если параметры решеток отличаются более чем на 10—15 %). Но оказалось, что эпитаксия также зависит от температуры, скорости и других условий осаждения, и весьма существенно — от дефектности поверхности «хозяина». Установлено, что энергия  $E_{упр}$  пропорциональна модулю упругости «гостя» и параметрам, характеризующим структурную разупорядоченность «хозяина». В настоящее

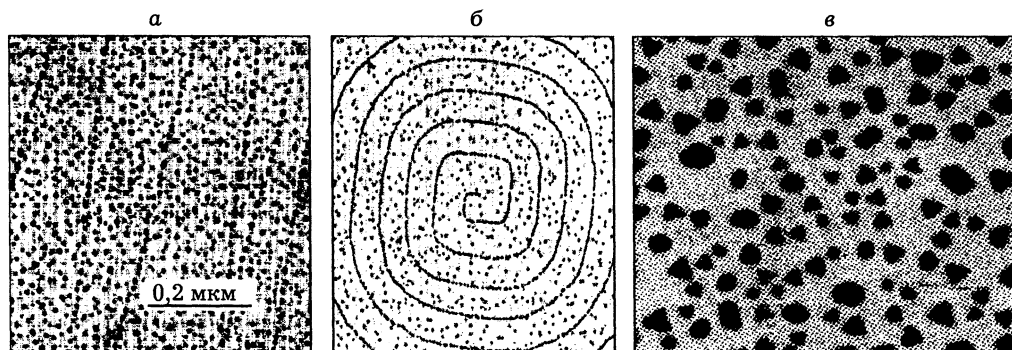


Рис. 13.6. Частицы металла на носителе:

*a* — золото на поверхности монокристалла NaCl, полученное напылением на свежий скол при 150 °С, *б* — то же после термического травления монокристалла NaCl при 500 °С, *в* — распределение частиц палладия, напыленных при 500 °С на чистую поверхность слюды (по [13]).

время при отсутствии достаточно полной теории эпитаксии существует вполне оправданная система оценок, основанная на использовании макроскопических представлений когезии—адгезии с учетом межатомных расстояний в решетке «хозяина» [4].

Для пояснения идеологической базы таких оценок вернемся к рис. 13.4, но пусть вместо капли на поверхности «хозяина» расположен кристаллический зародыш в виде прямоугольного параллелепипеда квадратного сечения со стороной  $L$  и высотой  $h$ . Образование такого зародыша изменяет термодинамический потенциал системы на

$$\Delta G = -(L^2 h / v_r) \Delta \mu + L^2 \Delta W + 4Lh\sigma_{гс}, \quad (13.11)$$

причем

$$\Delta W = \sigma_{гс} + \sigma_{гх} - \sigma_{хс} = W_{к} - W_{а}, \quad (13.11.1)$$

где индексы «г», «х» и «с» относятся к «гостю», «хозяину» и «среде» соответственно. В этом уравнении  $W_{к}$  и  $W_{а}$  — работы когезии и адгезии соответственно,  $W_{к}$  характеризует взаимодействие Г/Г, а  $W_{а}$  — взаимодействие Г/Х (см. раздел 8.1); условие  $\Delta W < 0$  соответствует сильной адгезии и полному смачиванию поверхности «хозяина» атомами «гостя», а условие  $\Delta W > 0$  — плохому или умеренному смачиванию. При идентичности свойств «гостя» и «хозяина»  $\Delta W = 0$ .

Минимизация поверхностной энергии при постоянстве объема зародыша  $L^2 h = \text{const}$  определяет его равновесную форму

$$h/L = \Delta W / W_{к} = 1 - W_{а} / W_{к}, \quad (13.12)$$

а минимизация  $\Delta G$  при сохранении равновесной формы определяет размеры критического зародыша  $L_{кр}$  и  $h_{кр}$  и работу его образования  $\Delta G_{кр}$ :

$$L_{кр} = 4v_r \sigma_{гс} / \Delta \mu; \quad h_{кр} = 2v_r \Delta W / \Delta \mu; \quad \Delta G_{кр} = 16v_r \sigma_{гс}^2 \Delta W / \Delta \mu^2. \quad (13.13)$$

Величина  $\Delta W$  может быть также выражена через значения энергии межатомных связей. В простейшем случае, когда кристаллы «гостя» и «хозяина» имеют простые кубические решетки с одинаковым межатомным расстоянием  $a$ , энергия взаимодействия между атомами «гостя» равна  $e_{гг}$ , а энергия адсорбционного взаимодействия Г/Х равна  $e_{гх}$ , можно записать в удовлетворительном приближении [4]

$$\Delta W = (e_{гг} - e_{гх}) / a^2. \quad (13.14)$$

Из полученных уравнений следует, что усиление адгезии снижает  $\Delta W$ , а следовательно,  $\Delta G_{кр}$  и требует меньшего пересыщения для начала нуклеации. Поэтому величина  $\Delta W$  может быть положена в основу классификации механизмов гетерогенной нуклеации и эпитаксии. В литературе предложено три характерных механизма образования и роста частиц или пленок «гостя», нанесенного на поверхность «хозяина».

*Механизм Франка—ван-дер-Мерве* (Frank—van der Merve, FM) действует при условии  $\Delta W < 0$  и предполагает послойный рост полимолекулярных (полиатомных) пленок. Этот механизм аналогичен обычной полимолекулярной адсорбции, где образование пленки «гостя» из-за высокой адгезии не требует пересыщения. В этом случае —  $v_r \Delta W / a \approx e_{гг}$  и  $e_{гх} < \Delta \mu < 0$ . Такой механизм реализуется, например, для пар изоструктурных металлов (Au/Ag, Fe/Au) и полупроводников с очень близкими параметрами решеток [14]. Атомы «гостя» в этом случае укладываются в решетку «хозяина» и надстраивают ее, образуя так называемый псевдоморфный слой. Межатомные расстояния в атомных сетках «гостя» и «хозяина», параллельных границе раздела, в точности одинаковы, т. е. пленка «гостя» либо сжата, либо растянута. Эта деформация в хорошем приближении определяется уравнениями теории упругости и величиной коэффициента Пуассона [14].

*Механизм Фольмера—Вебера* (Vollmer—Weber, VW), или *механизм роста островков*, выполняется при условии  $\Delta W \geq 0$ , когда взаимодействие Г/Г сильнее, чем Г/Х. В этом случае образуются кластеры (частицы), представляющие многослойные конгломераты адсорбированных атомов «гостя», для возникновения которых необходимо некоторое пересыщение. При этом большое значение имеет энергетическая неоднородность поверхности, способствующая появлению и росту частиц только на наиболее благоприятных центрах. Слабая адгезия уменьшает и эпитаксиальную ориентацию, допускает для одной и той же пары Г/Х сосуществование нескольких типов ориентации [4]. Такой механизм ярко проявляется при осаждении благородных металлов на поверхности щелочно-галлоидных кристаллов и других солей, поверхности оксидов и графита (см. рис. 13.6). Эпитаксия в таких системах часто улучшается не с уменьшением, а наоборот, с увеличением несоответствия решеток, которое характеризуют разницей значений параметров решетки  $\Delta a$ . Оказалось, что эпитаксия улучшается с уменьшением величины  $\zeta = 1 + \Delta a / a_x$ , где  $a_x$  — параметр решетки «хозяина». В свою очередь, параметр  $\zeta$  показывает, через какое число сопрягающихся сеток появляется достаточно точное противостояние атомов Г и Х [4]. В этом случае эпитаксия определяется только соответствием плотноупакованных плоскостей и их направлений.

*Механизм Странского—Крастанова* (Stransky—Krastanov, SK), или *механизм роста «слои плюс островки»*, является промежуточным между рассмотренными. Обычно этот механизм проявляется в условиях, когда для первого монослоя «гостя» выполняется условие хорошей адгезии,  $\Delta W < 0$ , но адгезия трехмерных частиц существенно слабее и подчиняется обратному условию  $\Delta W > 0$ . Такая ситуация возникает, например, при осаждении Ag или Au на грани (111)Si.

Образование кристаллов в объеме твердой фазы, перестраивающейся в результате термических или химических фазовых превращений [4], в первом приближении подчиняется рассмотренным закономерностям. Но здесь возникают дополнительные проблемы, связанные с характерными для таких фазовых превращений объемными изменениями.

### 13.6. ОБЪЕМНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Приготовление многих катализаторов, носителей, адсорбентов и других пористых тел связано с твердофазными топохимическими реакциями типа



или



где  $C$  — присоединяемый или удаляемый газообразный компонент. Типовые примеры реакции (13.15) — термическое разложение кристаллогидратов, гидроксидов и солей типа карбонатов, нитратов, оксалатов, восстановление оксидов металлов, сюда же можно отнести некоторые стадии получения активных углей и т. д. Реакции типа (13.15.1) происходят при окислении, карбонизации и во многих других процессах необратимого химического поглощения газов твердыми реагентами, а также при старении кристаллизующихся осадков (см. раздел 15.4).

Исследованию подобных реакций посвящена огромная литература, но основное внимание уделяется изучению кинетики и механизмов происходящих реакций, а одновременно происходящие текстурные изменения зачастую недооцениваются. Между тем, такие реакции могут сопровождаться радикальными изменениями текстуры, которые часто поддаются простейшим оценкам [3, 14]. Рассмотрим трансформации пористости и удельной поверхности при твердофазных превращениях типа  $A_{\text{ТВ}} \Rightarrow B_{\text{ТВ}}$ .

Истинный объем, занимаемый исходной фазой  $A$ , равен  $aV_1 = aM_1/\rho_1$ , где  $V_1$  — мольный объем фазы  $A$  с молекулярным весом  $M_1$  и плотностью  $\rho_1$  (в  $\text{г}/\text{см}^3$ ). Объем образующейся фазы  $B$  с молекулярным весом  $M_2$  и плотностью  $\rho_2$  равен  $V_2 = bM_2/\rho_2$ . Отношение объема образующейся фазы  $B$  к объему исходной фазы  $A$  определяется соотношением Пиллинга—Бедворта, которое было получено еще в 1923 г. в форме

$$\Delta_{\text{ПБ}} = bM_2\rho_1/aM_1\rho_2. \quad (13.16)$$

При  $\Delta_{\text{ПБ}} > 1$  объем продукта  $B$  больше исходного объема «материнской» фазы  $A$ , следовательно, фазовое превращение сопровождается увеличением объема твердой фазы, а при  $\Delta_{\text{ПБ}} < 1$  — уменьшением. Соотношение (13.16) выполняется и в ситуациях, осложненных образованием промежуточных продуктов. Несложно показать, что суммарное изменение объема в реакции  $aA_{\text{ТВ}} \Rightarrow bB_{\text{ТВ}} \Rightarrow cC_{\text{ТВ}} \Rightarrow dD_{\text{ТВ}}$  (где промежуточные газообразные продукты или реагенты не указаны) описывается соотношением  $\Delta_{\text{ПБ}} = \Delta_{\text{AD}} = \Delta_{\text{AB}}\Delta_{\text{BC}}\Delta_{\text{CD}}$ .

Рассмотрим реакцию  $2\text{Li} + 0,5\text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}$ . В этом случае  $M_1 = 6,94$ ,  $\rho_1 = 0,534 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $M_2 = 29,88$ ,  $\rho_2 = 2,013 \text{ г}/\text{см}^3$  и  $a/b = 2,0$ , в результате  $\Delta_{\text{ПБ}} = 0,571$ . При сохранении исходных внешних размеров частиц  $\text{Li}$  и полном превращении в образующемся оксиде появляется дополнительная пористость

$$\varepsilon = (1 - \Delta_{\text{ПБ}}). \quad (13.17)$$

Подобные пористые оксиды образуются при окислении всех щелочных и щелочно-земельных металлов. Но в реакции  $2\text{Al} + 1,5\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$  величина  $\Delta_{\text{ПВ}} = 1,54$ , в этом случае окисление приводит к увеличению объема твердой фазы с образованием плотной поверхностной пленки, защищающей металл от дальнейшего окисления. Окисление Fe и большинства других металлов также сопровождается увеличением объема, которое приводит к отслаиванию оксида вместо образования защитной пленки. Поэтому здесь необходимы другие меры защиты от коррозии.

Ситуации, когда  $\Delta_{\text{ПВ}} < 1$ , широко распространены при получении катализаторов. Такие превращения часто сопровождаются псевдоморфозой, при которой частицы продукта сохраняют внешние размеры и форму частиц исходной фазы (рис. 13.7).

Псевдоморфные превращения наиболее характерны при топотаксии [5], т. е. наличии когерентных соотношений между кристаллографическими характеристиками исходной и конечной фаз. Так, например, при фазовых превращениях гидроксидов и оксидов алюминия параметр решетки в наиболее плотно упакованном направлении остается почти постоянным: бемит ( $\text{AlOOH}$ ) — направление [100] — параметр решетки  $0,286 \text{ нм} \Rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [110] —  $0,281 \text{ нм} \Rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [110] —  $0,281 \text{ нм} \Rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [110] —  $0,28 + 0,26 \text{ нм}$ . Подобное ориентационное соответствие сохраняется при переходах  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \Rightarrow \text{MgO}$ ,  $\text{FeOOH} \Rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  и т. д. Такая ориентированная перестройка выгодна потому, что рост новой фазы на когерентных гранях материнской фазы устраняет или резко снижает работу нуклеации  $\Delta G_{\text{кр}}$ ; одновременно минимизируются перемещения атомов (ионов), а часть кислородного каркаса решетки вообще не перестраивается.

Молекулярный механизм псевдоморфных превращений гидроксид—оксид объясняется миграцией гидроксидных протонов из акцепторных зон, сохраняющих кислородный каркас, в донорные зоны, где протоны соединяются с OH-группами с выделением молекул воды, которые покидают каркас [5]. Ионы металла, теряющие кислородное окружение, диффундируют из этих донорных зон в акцепторные с заполнением соответствующих октаэдрических или тетраэдрических полостей между атомами кислорода. В результате донорные зоны превращаются в поры, акцепторные — в частицы новой фазы при сохранении морфологии исходной «материнской» фазы.

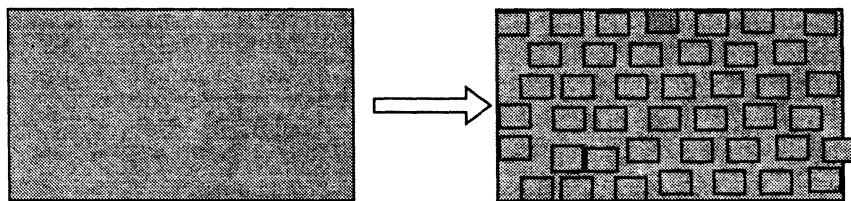


Рис. 13.7. Схема твердофазного псевдоморфного превращения при  $\Delta_{\text{ПВ}} < 1$ .

Перестройка также начинается с флуктуаций, и, например, при разложении гидроксидов возможен такой сценарий: сначала несколько протонов соединяются с ОН-группами с образованием молекулярной воды. Но мольный объем  $\text{H}_2\text{O}$  ( $18 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) существенно больше мольного объема гидроксильной воды. Эта разница объемов, а также высокая подвижность молекулярной воды, предшествующая ее испарению, могут приводить к деформации решетки «хозяина», облегчать диффузию ионов металла в акцепторные зоны и т. д. В результате можно ожидать, что после некоторого индукционного периода происходит самоускорение превращений в пределах некоторой области домена первичной частицы «хозяина». В грубом приближении такое превращение можно моделировать обвалом шеренги из поставленных вертикально в ряд костяшек домино, которые коллективно перестраиваются после легкого нажима, сохраняя взаимную ориентацию. При  $\Delta_{\text{пв}} < 1$  в пределах одной достаточно большой частицы исходной фазы может образоваться  $i$  частиц новой фазы (по одной частице в каждом домене). В результате такая частица исходной фазы А превращается в пористый агрегат из  $i$  частиц фазы В. Пористость такого агрегата в условиях идеальной псевдоморфозы определяется уравнением (13.17).

Далее можно определить степень превращения  $\alpha$  как

$$\alpha = (m_1 - m_\alpha)/(m_1 - m_2) = \Delta m_1/m_1 = \Delta m_2/m_2, \quad (13.18)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы исходной и конечной фаз при полном превращении,  $m_\alpha$  — масса продукта неполного превращения,  $\Delta m_1$  — убыль исходного компонента А,  $\Delta m_2$  — количество образовавшегося компонента В (все — в единицах массы). Пористость продукта  $\varepsilon(\alpha)$  при степени превращения  $\alpha$  определяется как

$$\varepsilon(\alpha) = \alpha \varepsilon_0 = \alpha(1 - \Delta_{\text{пв}}). \quad (13.19)$$

В условиях псевдоморфозы различия экспериментально измеренной пористости  $\varepsilon(\alpha)$  и расчетной свидетельствуют о проходящем одновременно спекании (дефицит пористости) или набухании (избыток пористости). Дефицит объема тонких пор между первичными частицами указывает на спекание в объеме образующегося агрегата, а дефицит суммарной пористости — на объемное спекание в пространстве всей гранулы (подробнее см. в [14]). Дополнительная информация может быть получена из анализа изменений удельной поверхности и распределения пор по размерам, которые при таких превращениях определяются значениями пористости  $\varepsilon$  и размером частиц исходной фазы А.

Действительно, для увеличения дисперсности необходимо, чтобы в пределах одной исходной частицы фазы А могло образоваться несколько частиц фазы В. При минимальном размере стабильных частиц 2—3 нм необходимо, чтобы размер частиц исходной фазы А существенно превосходил этот пороговый размер. Роль  $\varepsilon$  также может быть объяснена чисто геометрическими причинами. Размер пор  $d$ , образующихся при малых значениях  $\varepsilon$ , должен быть мал, так как



$$d \approx 0,6D\epsilon/(1 - \epsilon), \quad (13.20)$$

где  $D$  — средний размер образующихся частиц. Такие поры могут быть просто недоступны, а также легко спекаются. В свою очередь, при очень больших значениях  $\epsilon$  система становится механически нестабильной и легко разрушается. Анализ экспериментальных данных, приведенных в [15], показывает, что оптимальный размер значений  $\epsilon$ , приводящих к значительным изменениям удельной поверхности, ограничен диапазоном  $0,5 < \epsilon < 0,85$ .

Это следует из приведенного на рис. 13.8 графика относительных изменений удельной поверхности  $A_2/A_1$  в зависимости от  $\epsilon_0$  (здесь  $A_2$  и  $A_1$  — значения удельной поверхности продукта и исходного материала). График построен по экспериментальным данным [15]. Линией показаны

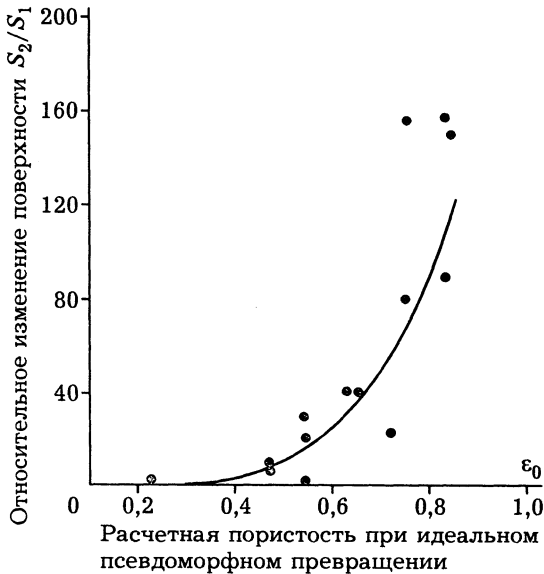


Рис. 13.8. Наблюдаемые относительные изменения поверхности  $A_2/A_1$  в зависимости от расчетной пористости  $\epsilon_0$ , соответствующей идеальному псевдоморфному превращению при разложении ряда гидроксидов, оксалатов и карбонатов до оксидов (по данным табл. 2.12 из [15]).

результаты расчета по корреляционному уравнению

$$A_2/A_1 = 1 + 250\epsilon_0^{4,57}. \quad (13.21)$$

Полученные уравнения объясняют, например, почему при разложении бемита ( $AlOOH$ ) удельная поверхность увеличивается всего в  $\approx 1,5$  раза: в этом случае расчетная величина  $\epsilon_0 = 0,227$  и весьма велика вероятность спекания или малой доступности образующихся тонких пор. При разложении гидроаргиллита или байерита  $[Al(OH)_3]$  с величиной  $\epsilon_0 \approx 0,65$  эти ограничения устраняются, соответственно, наблюдается рост удельной поверхности в 40—100 раз. В то же время при разложении  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , по данным одних авторов, удельная поверхность увеличивается в 100—150 раз, а по другим, — почти не меняется. Но в этом случае расчетная величина  $\epsilon_0 \approx 0,845$ , т. е. образуется рыхлая структура, стабильность которой зависит от многих факторов, в том числе от интенсивности выделения и отвода газообразных продуктов, степени спекания образующихся частиц, средней прочности контактов между ними и т. д. Поэтому в зависимости от условий термообработки такая структура может стабилизироваться — при этом следует ожидать заметный рост удельной поверхности или самоуплотнение после разрушения. Такое поведение

ние характерно для многих кристаллогидратов с большим количеством воды и, соответственно, большими объемными изменениями при разложении.

Для условий псевдоморфных превращений можно выразить все основные текстурные характеристики продукта в виде функций степени превращения  $\alpha$  [14]. Так, например, если допустить, что из одной частицы исходной фазы образуется  $i$  частиц продукта, то суммарное число  $N(\alpha)$  частиц фаз А и В при степени превращения  $\alpha$  определяется как

$$N(\alpha) = (1 - \alpha + i\alpha)N_{01}, \quad (13.22)$$

где  $N_{01}$  — начальное число частиц исходной фазы А. Величина удельной поверхности продукта  $A(\alpha)$  при степени превращения  $\alpha$  может рассматриваться как сумма вкладов поверхности оставшейся фазы А и новообразованной фазы В в виде

$$A(\alpha) = A_1Z_1 + A_1Z_2, \quad (13.23)$$

где  $Z_1 = (1 - \alpha)/(1 - X_0\alpha)$  — массовая доля фазы А и  $Z_2 = \alpha(1 - X_0)/(1 - X_0\alpha)$  — массовая доля фазы В в продукте,  $X_0 = 1 - bM_2/(aM_1)$  — изменение массы при полном превращении с теми же, что и в уравнении (13.16), обозначениями. Далее могут быть получены соотношения для зависимости средних размеров пор, кажущейся и истинной плотности от степени превращения и т. д. [14].

Высокодисперсные продукты псевдоморфных фазовых превращений, образующиеся из грубодисперсных при  $\Delta_{\text{пв}} < 1$  и разных значениях  $\alpha$ , — удобный объект для комплексных адсорбционных исследований, включающих измерения объема микропор, поверхности, объема и распределения мезопор и «внешней» поверхности, соответствующей поверхности исходного вещества [14].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992.
2. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984.
3. Дзисько В. А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1983.
4. Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др. Современная кристаллография. Т. III. М.: Наука, 1980.
5. Мейер К. Физико-химическая кристаллография, металлургия. М.: Металлургия, 1972.
6. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, Ленингр. отделение, 1975.
7. Ford I. J. // Phys. Rev. 1997. V. 56E. P. 2561.7.
8. Jolivet J.-P. Metal Oxide Chemistry and Synthesis. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.

9. *Schüth F., Unger K.*// Handbook of Heterogeneous Catalysis. V. 1. Weinheim: John Wiley & Sons, 1997. P. 72.
10. *Matijević E.*// Preparation of Catalysts II, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts/ Eds B. Delmon et al. Amsterdam: Elsevier, 1979. P. 555.
11. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
12. *Bankoff S. J.*// Trans. ASME. 1957. V. 79. P. 735.
13. *Дистлер Г. И., Власов В. П., Герасимов Ю. М. и др.* Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976.
14. *Фенелонов В. Б.*// Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. С. 795.
15. *Дзисько В. А., Карнаухов А. П., Тарасова Д. В.* Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1978.

---

## МЕХАНИЗМЫ АГРЕГАЦИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ И МАССООБМЕНА МЕЖДУ НИМИ

---

*Рассмотрены общие механизмы взаимодействия дисперсных частиц золей и основанные на них механизмы агрегации—деагрегации, характерные для процессов коагуляции и пептизации в жидких средах, механизмы массообмена между высокодисперсными частицами, приводящие к перекоагуляции, срастанию, коалесценции и спеканию, включая механизмы спекания нанесенных катализаторов*

Процессы осаждения, рассмотренные в предыдущей главе, могут приводить к образованию частиц золей, которые могут достаточно свободно перемещаться относительно друг друга или коагулировать, т. е. агрегироваться в связную пространственную систему частиц, образующих гель или осадок. В свою очередь, свежесаждаемые гели и осадки в некоторых ситуациях (например, при промывке водой на фильтре) могут самопроизвольно пептизироваться, т. е. полностью или частично переходить в золь, способный проходить через фильтр.

Обсудим механизмы агрегации—деагрегации, а далее — массообмен между частицами в высокодисперсных системах.

### 14.1. СТАБИЛИЗАЦИЯ И ДЕСТАБИЛИЗАЦИЯ (КОАГУЛЯЦИЯ) ЗОЛЕЙ

Исследования механизмов стабилизации и дестабилизации золей являются одной из ключевых задач коллоидной химии, описаны во многих учебниках и монографиях [1—6] и продолжают интенсивно развиваться [7—9]. В данном разделе ограничимся кратким, преимущественно качественным описанием причин стабилизации и дестабилизации золей.

#### 14.1.1. Силы притяжения между частицами

Возможность достаточно длительного существования стабильного золя или быстрой его коагуляции в гель определяется балансом сил притяжения и отталкивания между частицами. Наиболее универсальная составляющая сил притяжения основана на дисперсионном взаимодействии (см. раздел 1.5). Из-за эффекта аддитивности (все молекулы одной частицы взаимодействуют со всеми молекулами другой) силы такого взаимодействия между макроскопическими телами убывают с расстоянием гораздо медленнее, чем при взаимодействии пары молекул. Так, сила дисперсионного взаимодействия двух идентичных сферических частиц радиуса  $R$ , разделенных зазором шириной  $h < 10—100$  нм, определяется, по [8], уравнением  $F_{\text{дисп}}(h) = G_{\text{н}}R/(12h^2)$ , где

$G_H$  — постоянная Гамакера, которая зависит от свойств окружающей среды и материала дисперсных частиц (и уже обсуждалась в разделе 12.2, см. уравнение (12.6)). В случае двух параллельно расположенных пластин эта сила, отнесенная к единице площади поверхности, равна  $F_{\text{дисп}}(h) = G_H/(12\pi h^3)$ . При  $h > 10$ —100 нм, согласно макроскопической теории коллективных дисперсионных сил [10, 11], показатель степени при  $h$  увеличивается на единицу и более из-за так называемого эффекта запаздывания, который обусловлен конечной скоростью распространения электромагнитных волн.

Современные прямые измерения сил взаимодействия, основанные на полевой микроскопии (см. раздел 1.6), в целом подтверждают такую зависимость сил притяжения от расстояния  $h$ , хотя при малых  $h$  (до 1—2 нм) обнаружены аномалии, которые обсуждаются в конце раздела.

#### 14.1.2. Электростатическое взаимодействие

Важнейшая составляющая сил отталкивания обусловлена электростатическим зарядом, обычно возникающим на поверхности частиц золя (рис. 14.1).

Существует много причин, приводящих к образованию таких заряженных оболочек. Так, дисперсные частицы AgI в водных растворах заряжаются отрицательно из-за большей растворимости иона  $\text{Ag}^+$ , на поверхности оксидов и гидроксидов из-за их амфотерности при взаимодействии с водой могут возникать отрицательные ( $-\text{MO}^-$ ) или положительные ( $-\text{MOH}_2^+$ ) заряды и т. д. Ионы, которые находятся непосредственно на поверхности частиц, называются потенциалоопределяющими (в примере на рис. 14.1 они имеют отрицательный заряд).

На этой заряженной поверхности происходит адсорбция ионов противоположного заряда (противоионов), а также ориентированных полярных и других молекул. В результате на поверхности образуется двойной электрический слой (ДЭС), обладающий свойствами электрического конденсатора, называемый

слоем Штерна—Гельмгольца. Электрические заряды в этом слое скомпенсированы не полностью из-за разного заряда или размера взаимодействующих ионов, внедрения в этот слой незаряженных прочно адсорбированных молекул и т. д. Полная нейтрализация заряда происходит лишь на некотором расстоянии от ее поверхности, в пределах диффузионного слоя Гуи—Чепмена. Снижение электростатического потенциала  $\psi$  в зависимости от расстояния  $h$  от плоской поверхности в упрощенном виде описывается уравнением  $\psi = \psi^0 \times \exp(-h/k_D)$ , где  $\psi^0$  — потенциал поверхности,  $k_D$  — параметр, который обычно отождествляют с толщиной диффузионной части ДЭС и называют параметром Дебая. Величина  $k_D$  пропорциональна соотношению

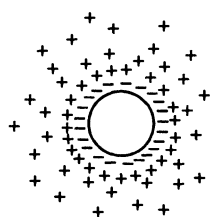
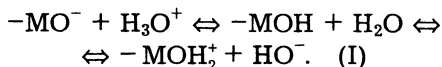


Рис. 14.1. Схема ионно-сольватной атмосферы (оболочки) вокруг заряженной части золя в растворе электролита.

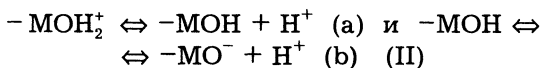
$(\sum Z_i^2 C_i)^{-1/2}$ , где  $Z_i$  — заряды противоионов,  $C_i$  — их концентрации, т. е.  $k_D$  убывает с ростом  $Z_i$  и  $C_i$ .

Структура ионно-сольватной оболочки схематично показана на рис. 14.2 для плоской границы раздела фаз. Наиболее прочно связанная часть этой оболочки перемещается вместе с частицами, граница проходит по поверхности скольжения, которая располагается в диффузионной зоне. Положение этой границы зависит от скорости движения, вязкости среды, природы и концентрации адсорбированных компонентов и т. д. Пересечение поверхности скольжения с кривой снижения электростатического потенциала определяет величину электрокинетического или  $\zeta$ -потенциала, т. е. заряд поверхности мицеллы, включающей частицу и прочно связанную с ней часть ионно-сольватной оболочки. Этот заряд обычно определяют по электрофоретической подвижности частиц в растворе между двумя электродами. Значение pH, соответствующее нулевому заряду и потере связанной части оболочки, называют *изоэлектрической точкой* (ИЭТ или  $pH_{ИЭТ}$ ).

При исследованиях амфотерных гидроксидов наряду с  $pH_{ИЭТ}$  используется величина  $pH_{ТНЗ}$ , соответствующая точке нулевого заряда поверхности (ТНЗ). Эта величина определяется потенциометрическим титрованием и характеризует кислотно-основное равновесие на поверхности. В отсутствие инородных специфически сорбирующихся ионов, замещающих потенциалопределяющие, это равновесие может быть представлено общей схемой взаимодействия поверхностных гидроксильных групп с водой:



Выражая сродство к протону модельными реакциями



с константами равновесия  $K_a = [-\text{МОН}] \times [\text{H}^+] / [-\text{МОН}_2^+]$  и  $K_b = [-\text{МО}^-] [\text{H}^+] / [-\text{МОН}]$ , можно определить значение  $pH_{ТНЗ}$ , при котором  $[-\text{МОН}_2^+] = [-\text{МО}^-]$ , а  $K_a K_b = [\text{H}^+]^2$ . В результате  $pH_{ТНЗ} = (1/2)(pK_a + pK_b)$  и, например, для оксидов и гидроксидов магния изменяется в диапазоне 12,0—12,5, цинка 8,0—9,5, алюминия 6,5—10,0, титана 3,5—

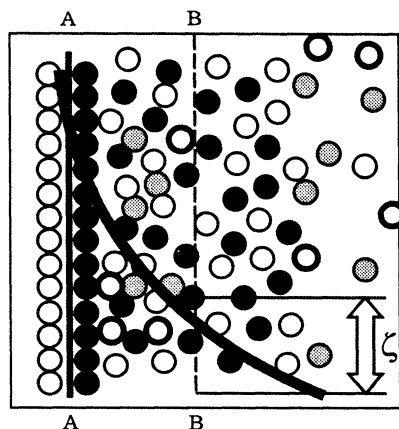


Рис. 14.2. Схема строения ионно-сольватной атмосферы у плоской границы заряженной частицы, шары разного цвета — ионы с разным зарядом.

AA — граница твердого тела, соответствующая внутренней части слоя Штерна—Гельмгольца, шары слева от AA — потенциалопределяющие ионы, связанные с каркасом частицы, справа — противоионы, дальше вправо — слой Гуи—Чепмена, линия BB — граница скольжения, кривая жирная линия — снижение электростатического потенциала, величина  $\zeta$ -потенциала выделена стрелкой.

6,5 и  $\text{SiO}_2 \sim 2-3$ . Соответственно, при  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  поверхность имеет положительный, а при  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  — отрицательный заряд. При отсутствии других потенциалопределяющих ионов, внедрение которых изменяет это равновесие,  $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} = \text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ , но специфическая адсорбция инородных анионов смещает  $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$  в кислотную, а  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  — в щелочную область. Внедрение катионов приводит к противоположным изменениям.

Обобщенные критерии агрегации—деагрегации коллоидных систем в растворах электролитов обоснованы теорией Дерягина—Ландау—Фервея—Овербека (ДЛФО) [1—7]. В классическом варианте эта теория учитывала лишь рассмотренные выше дисперсионные силы притяжения и электростатические — отталкивания. Позже введен ряд дополнительных составляющих взаимодействия, в частности, осмотическое давление, обусловленное повышенной концентрацией ионов в промежутках между частицами, которое приводит к появлению дополнительных сил отталкивания. Непосредственному контакту частиц препятствуют и оболочки из прочно адсорбированных молекул (так называемый стерический фактор устойчивости).

Согласно этой теории, частицы, удаленные на большие расстояния, должны притягиваться, так как их заряд в этом случае полностью скомпенсирован зарядом ионно-сольватной оболочки. При их сближении возникает

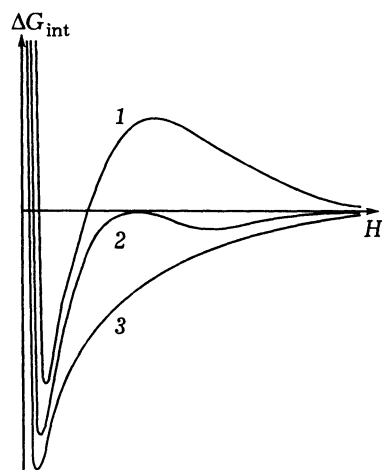


Рис. 14.3. Типичная зависимость суммарного потенциала взаимодействия  $\Delta G$  двух частиц золь с одноименными электростатическими зарядами от расстояния между ними, которое здесь обозначено как  $h$ : кривые 1, 2, 3 соответствуют увеличению концентрации электролита.

более сложная ситуация, связанная с величиной сил взаимодействия и их разной зависимостью от расстояния между частицами (степенной для дисперсионных сил и экспоненциальной — для электростатических) и величиной этих сил. При сближении до некоторого расстояния  $h$ , соответствующего перекрыванию ионных атмосфер, происходит деформация ДЭС с локальными изменениями плотности зарядов как в диффузионном слое, так и в слое Штерна—Гельмгольца. При достаточно больших значениях электростатического потенциала  $\psi_0$  и толщины ДЭС  $k_D$ , которые связаны с видом, концентрацией и зарядом противоионов и рядом других учитываемых теорией ДЛФО факторов, в этой области может преобладать отталкивание, хотя при дальнейшем уменьшении расстояния может опять преобладать притяжение.

На рис. 14.3 показана типичная расчетная зависимость суммарного потенциала взаимодействия пары одноименно заряженных частиц от расстояния  $h$  между ними при разных концентрациях электролита. Этот потенциал, который можно рассматривать как

своеобразную макроскопическую версию потенциала Леннард-Джонса, может иметь неглубокий «дальний» и более глубокий «ближний» минимумы, разделенные электростатическим барьером отталкивания. В ситуации (1) при малой концентрации электролита глубина второго минимума исчезающе мала ( $\leq k_B T$ , где  $k_B$  — константа Больцмана), а высота барьера велика ( $\gg k_B T$ ), частицы не могут преодолеть барьер и расходятся без взаимодействия. Это случай агрегативно устойчивой системы — образования стабильного золя при оптимальной для такой стабилизации концентрации электролита. Ситуация (2) обычно возникает при некотором увеличении концентрации электролита, приводящей к росту содержания всех типов ионов в ионно-солевой оболочке, уменьшению толщины диффузионного слоя, величины  $\zeta$ -потенциала и некоторому росту глубины второго (дальнего) минимума. Если в этом случае глубина второго минимума  $> k_B T$ , то возможна агрегация на основе дальнего взаимодействия с фиксацией частиц на расстоянии порядка  $10^2$  нм. Глубина вторичного минимума, как и барьера, в ситуации (2) обычно мала  $\sim 1 + 10 k_B T$ , такие агрегаты легко распадаются, но при достаточной кинетической энергии могут преодолевать барьер с переходом к необратимой коагуляции.

Ситуация (3) соответствует дальнейшему увеличению концентрации электролита, когда величина  $\zeta$ -потенциала мала или даже изменяет знак заряда из-за нарастающей адсорбции противоионов вблизи слоя Штерна. Этот эффект усиливается при введении многозарядных ионов типа  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и др., способных адсорбироваться в сверхстехиометрических по заряду количествах. В этой ситуации при отсутствии энергетического барьера или малой его величине частицы сближаются до возможного наименьшего расстояния, причем, по теории ДЛФО, критическая концентрация противоионов пропорциональна  $1/Z^6$ , где  $Z$  — их заряд. Малое расстояние между частицами повышает вероятность их непосредственного контакта с образованием агрегатов геля, которые сначала связаны преимущественно ван-дер-ваальсовскими силами (стадия обратимой коагуляции) с дальнейшим образованием химических связей и переходом к необратимой коагуляции.

На стадии обратимой коагуляции промывка свежесажденного геля водой может приводить к его диспергированию, т. е. пептизации в золь. Такая пептизация хорошо известна из практики аналитической химии, где исходный гелевидный осадок в ходе промывки начинает проходить через фильтр. Этот эффект обычно связан со снижением концентрации электролита (переход от кривой (3) на рис. 14.3 к кривой (1)) и обычно усиливается при нагревании. Возможна пептизация и при введении электролита, также объясняемая изменением условий равновесия сил притяжения и отталкивания между первичными частицами геля. Такая пептизация используется для диспергирования аморфного или слабо окристаллизованного гидроксида алюминия в золь псевдобемита путем введения малых добавок  $HCl$  или  $HNO_3$ . Айлер [15] описал получение золь  $SiO_2$  путем обработки свежесажденных гелей аммиаком с последующим нагреванием системы без испарения воды вплоть до полного перехода геля в золь и т. д.



Таким образом, условия коагуляции коллоидных систем определяются сложным набором факторов, который включает поверхностные свойства частиц и их взаимодействие с дисперсионной средой, вид и содержание электролита и других сильно сорбирующихся компонентов, диэлектрические характеристики среды, концентрацию дисперсного материала, температуру среды и т. д. В специально подобранных условиях коллоидные материалы могут сохранять стабильность годами, так, например, в Королевском институте в Лондоне до сих пор хранятся золи золота, стабилизированные в оптимальных условиях еще Фарадеем. Однако флуктуации энергии и броуновское движение обычно приводят через то или иное время к коагуляции. Коагуляция при малой высоте энергетического барьера обычно происходит быстро, а повышение этого барьера способствует медленной коагуляции.

### 14.1.3. О кинетике коагуляции

Кинетика быстрой коагуляции, при которой каждое столкновение частиц или их агрегатов приводит к их объединению, описывается уравнением Смолуховского

$$dn_{\Sigma} / d\tau = -kn_{\Sigma}^2, \quad (14.1)$$

где  $n_{\Sigma}$  — суммарное число частиц и агрегатов всех размеров,  $\tau$  — время,  $k$  — константа скорости. Интегрирование этого уравнения дает

$$n_{\Sigma} = n_0 / (1 + kn_0\tau) = n_0 / (1 + \tau/\tau_k), \quad (14.2)$$

где  $n_0$  — начальное число частиц в системе,  $\tau_k = 1/(kn_0)$  — так называемое «время коагуляции», за которое число агрегатов убывает вдвое, причем  $\tau_k = 3\eta / (8n_0K_B T)$ , где  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды. Быстрая коагуляция обычно приводит к образованию рыхлых фрактальных агрегатов типа показанных на рис. 11.8, б.

Медленная коагуляция происходит при условии взаимодействия частиц на расстояниях, превышающих их удвоенный радиус, и связана с преодолением энергетического барьера отталкивания между частицами. Кинетика такой коагуляции описывается более громоздкими уравнениями, например, в рамках теории Н. А. Фукса [12], из которой следует, что в первом приближении скорость такой коагуляции ниже скорости быстрой коагуляции в  $W$  раз, где  $W = (1/2)(r/k_D)\exp(U/k_B T)$ ,  $r$  — радиус частиц и  $U$  — высота энергетического барьера. Такая коагуляция обычно приводит к образованию плотных агрегатов.

Теория ДЛФО удовлетворительно описывает основной массив известных экспериментальных данных, хотя известны и факты, не объясняемые этой теорией. Появление новых методик и техники непосредственных измерений сил взаимодействия между частицами на основе микроскопии атомных сил (см. раздел 1.6) позволило проверить основные положения ДЛФО, а также обнаружить ряд новых эффектов межчастичного взаимодействия на малых

расстояниях. Кратко обсудим некоторые новые результаты, которые в последнее время интенсивно исследуются и обсуждаются в литературе. Наиболее интересные связаны с группой сил, проявляющихся в водных растворах, которые называют силами гидратации. Это силы гидрофобного притяжения и гидрофильного отталкивания.

#### 14.1.4. Гидрофобно/гидрофильное взаимодействие

Силы гидрофобного притяжения экспериментально обнаружены в водных дисперсиях частиц с углеводородной поверхностью и очень малыми значениями константы взаимодействия Гамакера  $G_H$ . В диапазоне расстояний 0+10 нм энергия такого взаимодействия  $E_{гф}$  определяется выражением [8]

$$E_{гф} = -2\sigma_i e^{-h/\lambda_i}, \quad (14.3)$$

где  $\sigma_i$  — межфазное поверхностное натяжение (обычно  $10 + 50$  мДж/м<sup>2</sup>) и  $\lambda_i$  — константа с типичными значениями  $1 + 2$  нм. На расстояниях  $h < 10$  нм эти силы мало зависят от типа и концентрации электролита, влияние которых начинает проявляться лишь при  $h > 10$  нм, где происходит более монотонное, чем предписываемое теорией ДЛФО, снижение энергии взаимодействия. Оказалось, что силы гидрофобного притяжения по величине и дальности действия могут превосходить обычное ван-дер-ваальсовское взаимодействие.

Общепризнанная теория этого явления пока отсутствует, одна из наиболее популярных версий объяснения основана на следующем [8, 13]. Межмолекулярное взаимодействие в воде в основном определяется водородными связями и взаимодействием ее диполей с полярными центрами. Но на границе с идеально гидрофобной поверхностью без полярных центров такие взаимодействия отсутствуют. В результате молекулы воды, примыкающие к такой поверхности, находятся в неестественных для них условиях с повышенным химическим потенциалом, и это возмущенное состояние устраняется только на некотором удалении от поверхности. На рис. 14.4 показаны ситуации при малых и больших расстояниях между частицами, заимствованные из [13], где авторы приписывают все возмущения локальному разрушению решетки водородных связей в воде, считая их определяющими.

Согласно [13], если расстояние между гидро-

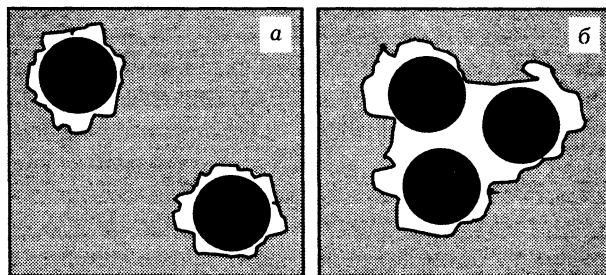


Рис. 14.4. Схема локальной структуры решетки водородных связей возле малых гидрофобных сфер.

а — сферы находятся на большом, б — малом расстоянии друг от друга; нарушенная решетка Н-связей выделена белым цветом.

фобными частицами больше некоторой пороговой величины  $h_{кр}$ , то возмущение локализуется только в ближайших окрестностях частицы (см. рис. 14.4, а); но при расстоянии  $h < h_{кр}$  может распространяться на всю область между частицами (см. рис. 14.4, б) и приводит к самопроизвольному их сближению. Величина  $h_{кр} \approx 2\sigma/(n_1(\mu_1 - \mu_2))$ , где  $\sigma$  — межфазовое поверхностное натяжение,  $n_1$  — среднее число молекул в единице объема жидкости,  $(\mu_1 - \mu_2)$  — разница химических потенциалов между двумя состояниями жидкой фазы, которую авторы [13] отождествляют с состояниями жидкости и пара. Далее используется идеология подхода DFT (см. раздел 7.5), которая приводит к достаточно разумному описанию поведения таких систем.

В противоположных ситуациях — при гидрофильности поверхности — проявляются силы гидрофильного отталкивания. Последние также описываются уравнением типа (14.3), но уже с положительным знаком правой части. Вместо  $2\sigma_i$  обычно пишется  $E_0$  с величиной от 3 до 30 мДж/м<sup>2</sup>, которая зависит от гидрофильности поверхности, величина  $\lambda$  для 1 : 1 (т. е. однозарядных) электролитов обычно изменяется в диапазоне  $\approx 0,6 + 1,1$  нм, снижаясь с ростом  $E_0$ . Экспериментальные исследования показали, что в сильно разбавленных растворах электролитов ( $M_{1:1} \leq 10^{-5}$ ) гидрофильное взаимодействие соответствует теории ДЛФО. Однако при повышенных концентрациях, специфичных для каждой соли, проявляется дополнительный рост сил отталкивания. Эффективность действия катионов нарастает в ряду  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Li^+ \sim Na^+ > K^+ > Cs^+$ , который соответствует снижению энергии гидратации соответствующих ионов. В [14] на основе наблюдаемого ряда эффективности действия катионов причина гидрофильного отталкивания объяснена тем, что при адсорбции катионов неизбежна их частичная дегидратация, сопровождаемая некоторым повышением свободной энергии (или снижения энтропии). Чем выше энергия гидратации иона, тем, соответственно, больше и этот рост свободной энергии, что позволяет интерпретировать полученный ряд относительного влияния разных катионов. Одновременно происходят и изменения структуры раствора. В целом пока не совсем понятно, можно ли сопоставлять гидратационные и гидрофобные силы с обычными сольватационными и структурными факторами, хотя эффект гидрофильного отталкивания можно объяснить нехваткой молекулярной воды в зазоре и возникновением осмотического давления, которое описывалось в приложениях к теории ДЛФО.

Кроме того, в экспериментальных исследованиях сил взаимодействия между полярными поверхностями, разделенными чистыми жидкостями, на расстояниях  $h < 1,5$  нм обнаружены осцилляции величины сил взаимодействия [8]. Эти осцилляции объяснены тем, что в ограниченном пространстве зазора молекулы жидкости самопроизвольно периодически формируют энергетически или энтропийно наиболее благоприятные структуры, а затем перестраиваются в менее благоприятные. Первым соответствует минимум свободной энергии, частицы в этот момент притягиваются, вторым — максимум свободной энергии, частицы в этот момент отталкиваются. Этот эффект является общим и характерен для всех простых жидкостей, размещенных в ограни-

ченном пространстве между двумя гладкими поверхностями, как плоскими, так и искривленными, причем амплитуда осцилляций пропорциональна размеру молекул. Например, средняя амплитуда осцилляций в воде  $0,25 \pm \pm 0,03$  нм очень близка размеру молекул воды [8].

Обнаруженные эффекты имеют большое значение как для теории, так и для практики. Так, коагуляцию коллоидных систем обычно проводят в соответствии с теорией ДЛФО путем повышения концентрации электролита, полагая, что этот прием усиливает экранировку собственного заряда частиц и ослабляет их взаимное отталкивание (см. рис. 14.3). Обнаруженное гидрофильное отталкивание объясняет наблюдаемые ситуации, выпадающие из этого правила, когда повышение концентрации электролита приводит не к коагуляции, а к стабилизации дисперсии. Этот же эффект объясняет легкость набухания слоистых систем, например, глин, при получении пилларированных катализаторов. В совокупности гидрофобно/гидрофильные эффекты, которые формально учитывались теорией ДЛФО как структурная составляющая, важны не только для понимания и управления стабильностью коллоидов, но и для решения многих задач адгезии, реологии, механической прочности и т. д. Особо интересны силы гидрофобного притяжения, объясняющие многие свойства протеинов, адгезионные и мембранные биологические процессы.

## 14.2. МЕХАНИЗМЫ МАССООБМЕНА МЕЖДУ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

### 14.2.1. Переконденсация и срастание

В системах типа т/ж, включая золи, гидрогели, осадки и увлажненные ксерогели, наличие некоторой растворимости твердой фазы может приводить к массообмену между дисперсными частицами или участками поверхности с разной кривизной. Этот массообмен предопределяет многие особенности формирования и изменения текстуры соответствующих пористых материалов.

Рассмотрим две сферические частицы золя разного размера с радиусами  $R_1 < R_2$ . Пусть эти частицы находятся в дисперсионной среде и окружены ионно-сольватными оболочками (рис. 14.5).

Равновесная растворимость частиц  $C$  связана с их размером  $R_i$  уравнением Кельвина—Фрейндлиха:

$$C = C_0 \exp[+2\sigma V_m / (R_i RT)] \approx C_0 [1 + 2\sigma V_m / (R_i RT)], \quad (14.4)$$

где знак (+) соответствует положительной (выпуклой) кривизне поверхности частиц,  $\sigma$  и  $V_m$  — поверхностное натяжение и мольный объем соответственно,  $R_i$  — радиус частиц,  $C_0$  — равновесная растворимость макроскопических частиц того же состава. При  $R_2 > R_1$  частицы меньшего размера имеют большую растворимость и возникает градиент концентраций, приводящий к переносу вещества в виде растворимых низкомолекулярных комплексов (НМК) от малых к большим частицам, в пределе — вплоть до полного растворения малых частиц с соответствующим ростом больших частиц. Такой перенос становится

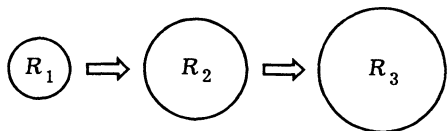


Рис. 14.5. Схема процесса переконденсации — переноса вещества от малых к большим частицам.

особенно существенным в гидротермальных условиях обработки, где повышение температуры приводит к росту равновесных значений растворимости  $C_0$ . В общем случае переход НМК в раствор связан с процессом растворения, перенос через раствор — с диффузией, а осаждение — с поликонденсацией на поверхности твердой фазы.

Тот же механизм следует и из сопоставления значений избыточных химических потенциалов  $\mu_i$ , обусловленных кривизной поверхности. Учитывая, что для частиц радиуса  $R_i$

$$\mu_i = \mu_0 + 2\sigma V_m/R_i, \quad (14.5)$$

несложно показать, что разница химических потенциалов  $\Delta\mu_{2,1}$  между частицами 2 и 1 (т. е. потенциал переноса или его движущая сила) равна

$$\Delta\mu_{2,1} = \mu_2 - \mu_1 = -2\sigma V_m(R_2 - R_1)/(R_1 R_2). \quad (14.6)$$

В ходе переноса происходит рост  $\Delta\mu_{2,1}$  за счет увеличения размера  $R_2$  и уменьшения размера  $R_1$ . Этот механизм переноса, часто называемый *механизмом переконденсации* или *оствальдовским созревaniem*, широко используется в литературе для описания процессов старения различных дисперсий типа т/ж, т/г, ж/ж, т/ж и г/ж, например, переконденсации частиц пара в тумане или облаке, частиц золя  $\text{SiO}_2$  и других.

Этот механизм действуют и в системах из большого числа индивидуальных дисперсных частиц, которые не связаны в пространственные структуры и свободно участвуют в броуновском движении, например, в золях. Переконденсация в этом случае приводит к росту размера и уменьшению числа частиц золя за счет полного растворения частиц минимальных размеров без изменения их формы. В таких системах формируется некоторый средний размер  $R_{\text{ср}}$ , который подчиняется условию: частицы размера  $R > R_{\text{ср}}$  растут, а размера  $R < R_{\text{ср}}$  растворяются. Из баланса системы следует, что этот средний размер растет со временем по асимптотическому закону [16, 17]

$$R_{\text{ср}} = (4\chi D\tau/9)^{1/3}, \quad (14.7)$$

где  $\chi = 2\sigma V_m C_0/T$ ,  $D$  — коэффициент диффузии НМК в растворе,  $\tau$  — время. Число частиц в единице объема убывает со временем по закону  $N(\tau) = 0,5Q/(D\chi\tau)$ , где  $Q$  — полное содержание компонентов твердой фазы (в виде частиц и в растворенной форме) в единице объема коллоидной системы. Из этих уравнений следует, что в асимптотической области число частиц убывает обратно пропорционально времени, а средний размер — пропорционально кубу времени. Однако рассмотренный механизм переконденсации может действовать лишь при отсутствии непосредственных контактов между индивидуальными частицами.

Рассмотрим ситуации, возникающие при непосредственном контакте двух дисперсных частиц, для простоты — сферических (рис. 14.6). В зоне контакта образуется область с отрицательной кривизной поверхности. Химический потенциал поверхности в зоне контакта

$$\mu_{12} = \mu_0 - 2\sigma V_m/R_{12}, \quad (14.8)$$

где  $R_{12}$  — отрицательный радиус кривизны в зоне контакта, что создает условия для преимущественного переноса НМК с поверхности выпуклых частиц любого размера в вогнутую зону контакта между частицами. Так, при контакте частиц с размерами  $R_1$  и  $R_2$  при  $R_2 > R_1$  и радиусе кривизны в зоне контакта  $R_{1,2}$ , выражения для потенциалов переноса от частиц 2 и 1 в зону контакта 1,2, а также переноса от частицы 1 к частице 2 запишутся в виде системы уравнений:

$$\Delta\mu_{(2\rightarrow 1,2)} = -2\sigma V_m(1/R_{1,2} - 1/R_2); \Delta\mu_{(1\rightarrow 1,2)} = -2\sigma V_m(1/R_{1,2} - 1/R_1) \quad (14.9)$$

и

$$\Delta\mu_{(1\rightarrow 2)} = -2\sigma V_m(1/R_1 - 1/R_2),$$

причем абсолютные значения  $\Delta\mu_{(2\rightarrow 1,2)} \geq \Delta\mu_{(1\rightarrow 1,2)} \gg \Delta\mu_{(1\rightarrow 2)}$ . В результате в системе контактирующих частиц вместо переноса НМК от малых частиц к большим, т. е. механизма перекоанденсации, действует механизм срастания частиц (или зарастания контактов, образования фазовых контактов), обусловленный переносом НМК в места их контактов.

По мере зарастания отрицательная кривизна зоны контакта убывает вплоть до образования поверхности с нулевой кривизной (катеноида). Поэтому движущая сила и скорость такого переноса также убывают, хотя действие этого механизма будет продолжаться и после образования поверхности с нулевой и, далее, положительной кривизной из-за сохраняющейся разницы кривизны разных участков поверхности. Перенос в такой модельной системе из двух частиц прекратится только после образования одной частицы с одинаковой кривизной всех участков поверхности, т. е. полного срастания исходных частиц.

Те же механизмы действуют и в системах из большого числа контактирующих частиц. Но здесь следует выделить особенности срастания на стадии гидрогеля и ксерогеля (высушенного геля).

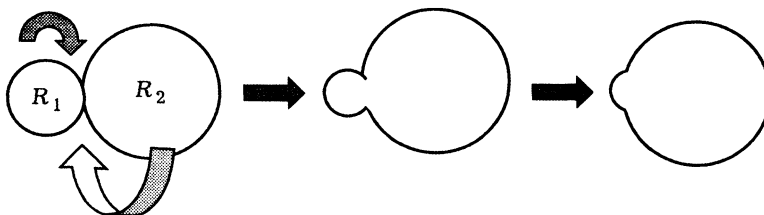


Рис. 14.6. Последовательные стадии срастания пары контактирующих частиц.

### 14.2.2. Особенности срастания на стадии гидрогеля

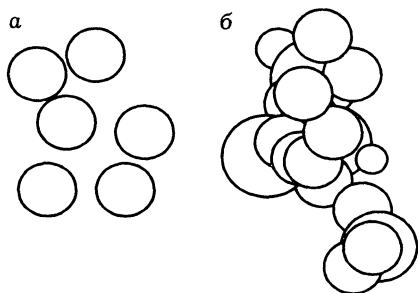


Рис. 14.7. Форма жестко связанных агрегатов из аморфных частиц, образующихся в результате переноса по механизму переконденсации (а) и срастания (б).

Гидрогели обычно образуются в виде системы из рыхло упакованных частиц с координационным числом упаковки  $n \leq 3$ . Частицы первоначально разделены защитными ионно-сольватными оболочками и связаны лишь коагуляционными (т. е., например, ван-дер-ваальсовскими) контактами, поэтому на обратимой стадии коагуляции возможна пептизация геля в золь. Но при старении геля из-за флуктуаций происходит прорыв защитных оболочек, возникают непосредственные точечные (атомные) контакты между отдельными частицами, что и приводит в действие механизм срастания с образованием химических (фазовых) связей между частицами. Вероятность появления точечных контактов зависит от высоты энергетического барьера, разделяющего частицы, т. е. от состава среды, температуры, концентрации золя и т. д. Действие механизма срастания сначала приводит к образованию отдельных агрегатов с прочными фазовыми контактами. Но в пределе возможно образование единого жестко связанного, но рыхлого каркаса, охватывающего весь объем исходного гидрогеля. Это соответствует переходу от обратимой (физической) к необратимой (химической) коагуляции или переходу от коагуляционных к конденсационным структурам.

В обычно рыхло упакованных гидрогелях с  $n \leq 3$  растущие в соседних местах контактов «мениски зарастания» при координационном числе упаковки  $n \leq 3$  не перекрываются (см. разделы 9.1.1 и 9.1.3). Поэтому скорость зарастания контактов по мере снижения кривизны поверхности в зоне контакта непрерывно снижается, но одновременно увеличивается прочность агрегатов. В результате в объеме гидрогеля возможно образование жестко связанных агрегатов сложной формы (рис. 14.7), которые при последующей сушке (см. следующую главу) препятствуют уплотнению каркаса геля.

В результате рассмотренные массообменные процессы на стадиях золя и гидрогеля приводят к снижению поверхности получаемых из них ксерогелей, но оказывают разное влияние на формирование пористости.

### 14.2.3. Особенности срастания на стадии ксерогеля

В ксерогелях жесткая структура каркаса уже сформирована, кроме того, для них характерна и относительно плотная упаковка частиц. Среднее координационное число упаковки  $n$  обычно больше 3, но локальные значения  $n$

могут существенно различаться. Гидротермальная обработка ксерогеля также приводит в действие механизм срастания, но в этом случае можно выделить два характерных этапа. На первом происходит срастание контактов, сопровождающееся снижением скорости переноса НМК, подобно рассмотренному выше для рыхло упакованных гидрогелей. Но на втором этапе начинается смыкание растущих у мест контактов «менисков зарастания» и возникают конфигурации, подобные описанным в разделе 9.1.3 для необратимой капиллярной конденсации в глобулярных системах. В результате смыкания «менисков зарастания» также образуются многогорлые сфероидальные полости, заполнение которых сопровождается ростом отрицательной кривизны поверхности (см. рис. 9.7 и 9.8). В капиллярной конденсации это соответствует спонтанному заполнению полостей, а в рассматриваемой ситуации приводит к нарастающему увеличению движущей силы и, соответственно, скорости переноса вплоть до заполнения полостей минимального размера.

В квазиравновесных условиях, реализуемых при низкой суммарной скорости переноса, последовательность заполнения таких полостей может быть аналогичной последовательности их заполнения при капиллярной конденсации. Отличительная особенность рассматриваемого процесса связана с ограниченной скоростью образования и транспорта НМК. Дефицит НМК может приводить к конкуренции между «потребителями». В результате возможен перенос НМК не только с выпуклой поверхности, но и из близко расположенных участков с относительно рыхлой начальной упаковкой частиц в участки с более плотной их упаковкой (или, соответственно, из крупных полостей с меньшей кривизной поверхности в полости меньшего размера с большей кривизной поверхности). Этот перенос также сопровождается увеличением разности химических потенциалов, так как кривизна поверхности участков-доноров убывает, а участков-акцепторов — увеличивается. Увеличение начальных различий локальной плотности упаковки должно способствовать интенсификации такого типа переноса НМК, а в ходе переноса эти различия только усиливаются. В пределе возможно полное растворение рыхло упакованных участков и зарастание более плотно упакованных.

Существенно, что такой перенос сопровождается только перераспределением твердой фазы в пористом пространстве ксерогеля без его деформации. Соответственно, снижение поверхности ксерогеля в гидротермальных условиях обработки происходит без изменения суммарной пористости, хотя и сопровождается увеличением среднего размера пор.

Другая отличительная особенность второй стадии зарастания при гидротермальной обработке ксерогелей связана с возможным образованием ультрамикропор из-за неплотной упаковки осажденных НМК в ограниченном пространстве полостей малого размера. В простейшем случае эта неплотная упаковка НМК может быть обусловлена стеночным эффектом (см. раздел 10.4.2). Рыхлой упаковке НМК в тонких порах (т. е. в наиболее плотно упакованных участках текстуры ксерогеля) способствуют также низкая скорость диффузии и высокая скорость поликонденсации НМК, повышающие вероят-



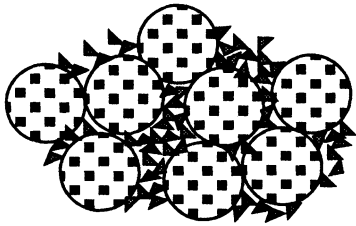


Рис. 14.8. Схема рыхлой упаковки НМК (показаны треугольниками) в местах контактов и в полостях между плотно упакованными частицами малого размера (показаны заливкой с ромбами).

ность образования рыхлых структур. Возникающая ситуация схематично показана на рис. 14.8 и экспериментально подтверждается, например, при гидротермальном спекании силикагелей.

Действие рассмотренных механизмов массообмена и их роль в формировании текстуры проиллюстрировано в главе 15 на примере силикагелей, являющихся ксерогелями аморфных коллоидных форм кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ). Перейдем теперь к механизмам текстурных трансформаций при спекании, не осложненном фазовыми превращениями.

### 14.3. МЕХАНИЗМЫ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕКСТУРЫ ПРИ СПЕКАНИИ

Рассмотрим в общем виде механизмы процессов, происходящих при термообработке некристаллизующихся ксерогелей с аморфной структурой. Начнем с условий высокотемпературного спекания вблизи температур плавления твердой фазы, когда система частично приобретает жидкоподобные свойства.

В системах с маловязкой жидкоподобной дисперсной фазой, которая в общем случае может быть названа флюидом, т.е. системах типа ж/ж, г/ж или ж/г, контакт «частиц» флюида сопровождается их слиянием по механизму коалесценции. Действие этого механизма показано на рис. 14.9, б.

В соответствии с законом Лапласа в изолированных выпуклых частицах флюида радиуса  $R_i$  гидростатическое давление выше окружающего на  $\Delta P = 2\sigma/R_i$ . Поэтому в частицах с радиусами  $R_2 > R_1$  существует разное гидростатическое давление, но массообмен при отсутствии контакта между этими частицами возможен только за счет испарения или растворения в дисперсионную среду. Непосредственный контакт таких частиц приводит к появлению поверхности с отрицательной кривизной  $R_{12}$  в зоне контакта, где давление по тому же закону Лапласа ниже окружающего на  $\Delta P = 2\sigma/R_{12}$ . В результате в контактирующих частиц-флюидах возникает разница гидростатических давлений. Эта разница  $\Delta P$  между центральной частью частицы 2 и зоной контакта с кривизной  $2/R_{12}$  равна

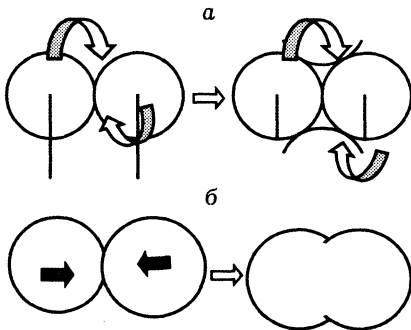


Рис. 14.9. Схема процессов спекания по механизму поверхностной диффузии (а) и объемного спекания (коалесценции) (б).

$$\Delta P_{2,12} = P_0 + 2\sigma/R_2 - P_0 + 2\sigma/R_{12} = 2\sigma[1/R_2 + 1/R_{12}]. \quad (14.10)$$

Аналогичные выражения можно записать для переноса из частицы 1 в зону контакта 12 ( $\Delta P_{1,12}$ ) и от частицы 1 к частице 2 ( $\Delta P_{1,2}$ ). При этом  $\Delta P_{1,12} > \Delta P_{2,12} \gg \Delta P_{1,2}$ . В результате определяющим является перенос флюида из частиц 1 и 2 в зону их контакта 12 вплоть до образования одной сферической частицы эквивалентного объема. Скорость такого переноса зависит от вязкости флюида  $\eta$ , давления и т. д. Например, при контакте двух мыльных пузырей или капель маловязкой жидкости соответствующие трансформации происходят почти мгновенно, но значительно растягиваются во времени, например, при контакте двух твердых частиц вблизи их температуры плавления.

Механизм коалесценции жидкоподобных частиц с большой вязкостью  $\eta$  часто называют *механизмом объемного вязкого течения* [18]. При очень большой вязкости перенос может осуществляться не по объему частиц, а по их поверхности, где из-за ослабленного межмолекулярного взаимодействия вязкость ниже объемной. Такой режим называют *поверхностно-диффузионным* или режимом *поверхностного течения* (см. рис. 14.9, а) [18]. Разница этих режимов — в их разном влиянии на геометрические характеристики.

В режиме объемного течения перенос охватывает всю частицу, в результате центры коалесцирующих частиц сближаются, в пределе сливаясь в один центр, а в режиме поверхностного течения центры частиц не смещаются. Это наиболее ярко проявляется при коалесценции системы соприкасающихся частиц, где векторная сумма сил, действующих на каждую частицу, направлена в сторону с наибольшим числом контактов с соседями. Несложно показать, что с ростом числа контактов (т. е. координационного числа упаковки частиц) интенсивность коалесценции по любому из рассматриваемых механизмов повышается. Режим объемного течения приводит к сближению и слиянию частиц в плотно упакованных участках и разрыхлению рыхло упакованных участков той же системы. В итоге происходит снижение суммарного объема пор с одновременным их перераспределением. В свою очередь, при спекании в режиме поверхностного течения (диффузии) центры частиц не сближаются, и перераспределение пор может проходить при неизменном их суммарном объеме.

Объемное течение в твердых фазах начинается вблизи температуры плавления  $T_{пл}$ . Однако из-за избыточной поверхностной энергии величина  $T_{пл}$  зависит от размеров частиц, кривизны их поверхности. Соответствующий размерный эффект выражается уравнением Дж. Томсона (см. уравнение (8.20) в разделе 8.5), которое перепишем здесь в виде

$$T_{пл}(R_i) = T_{пл,0}[1 - 2\sigma M/(\lambda \rho_t R_i)], \quad (14.11)$$

где  $T_{пл}(R_i)$  и  $T_{пл,0}$  — температура плавления частиц с кривизной  $2/R_i$  и макроскопического тела с плоской поверхностью,  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе кристалл/расплав,  $M$  и  $\rho_t$  — молекулярный вес и плотность твердой фазы соответственно,  $\lambda$  — скрытая теплота ее плавления. Экспериментальные

подтверждения уравнения (14.11) приведены, например, в [18] на примерах низкотемпературного плавления малых частиц золота, серебра, меди, никеля и железа. Это же уравнение является основой метода термопорометрии, используемого для измерения распределения пор по размерам (см. в разделе 8.8).

В литературе часто встречается эмпирическое правило Таммана, согласно которому спекание по поверхностно-диффузионному механизму начинается при температуре  $T_n$ , которая ниже обычной температуры плавления  $T_{пл,0}$  массивного материала. Это обусловлено дефектностью приповерхностных слоев твердого тела, убывающей по мере удаления от поверхности и существенно зависящей от условий приготовления, содержания примесей, вида граней и т. д. Температура  $T_n$  («температура Таммана») связана с  $T_{пл,0}$  эмпирическим соотношением  $T_n \approx \beta T_{пл,0}$  (в градусах Кельвина), где  $\beta \approx 0,3 + 0,4$  для металлов,  $\approx 0,6$  для оксидов и  $\approx 0,8-0,9$  для органических соединений [19]. Эти значения получены опытным путем, в том числе — путем исследования скорости зарастания царапин, нанесенных на поверхность исследуемого материала [18, 19].

Но на естественный вопрос, возникающий при сопоставлении уравнения (14.11) и температуры Таммана, — какую же температуру использовать при расчете «температуры Таммана» — однозначного ответа нет. Дело, по-видимому, в дополнительном влиянии микропримесей, разнообразных дефектов на поверхности и в объеме, которые в экспериментальных работах разных авторов различались. С этим и связано различие эмпирических коэффициентов Таммана  $\beta$ , получаемых в разных работах. Утверждение о том, что уменьшение размера частиц может существенно снижать  $T_n$ , справедливо в любом случае, но реальная величина  $T_n$  зависит от множества дополнительных трудно учитываемых факторов, включая, кроме перечисленных, и особенности взаимодействия компонентов с носителем в случае нанесенных катализаторов. Экспериментально подтверждено и утверждение, что спекание твердых тел начинается с поверхностно-диффузионного переноса или течения (область низкотемпературного спекания) при  $T \ll T_{пл,0}$ , где сначала происходит срастание частиц в местах контактов без смещения центров при постоянном суммарном объеме пор. При дальнейшем повышении температуры и  $T < T_{пл,0}$  начинается спекание по механизму объемного течения (область

Таблица 14.1

*Характерные изменения текстуры при термообработке  
(рост  $\Uparrow$ , снижение  $\Downarrow$ , const — практически без изменений)*

A	$V_{\Sigma}$	D	Механизм переноса
$\Downarrow$	const	$\Uparrow$	Зарастание мест контактов или поверхностно-диффузионный перенос
$\Downarrow$	$\Downarrow$	$\Downarrow\Uparrow$	Коалесценция по механизму объемного вязкого течения
$\Downarrow$	$\Downarrow$	const	Локальная объемная коалесценция отдельных участков
$\Downarrow$	$\Uparrow$	$\Uparrow$	Зарастание мест контактов в гидрогеле до его перевода в ксерогель
$\Downarrow$	$\Downarrow$	$\Uparrow$	Комбинированный механизм перекоалесценции-зарастания в гидрогеле до перевода в ксерогель

высокотемпературного спекания), где происходит снижение суммарного объема пор с преимущественным уменьшением пор минимального размера, соответствующих наиболее плотно упакованным участкам.

В табл. 14.1 приведены сводка характерных изменений удельной поверхности  $A$ , суммарного объема пор  $V_{\Sigma}$  и среднего размера пор  $d \approx 2V_{\Sigma}/A$ , происходящих при термообработке без фазовых превращений, и наиболее вероятные механизмы происходящих процессов. Эти характерные изменения текстурных параметров позволяют оценивать и выявлять лимитирующие механизмы переноса. Так, увеличение удельной поверхности, как правило, свидетельствует о наличии фазовых превращений (другие возможные причины — механическое диспергирование или пептизация).

#### 14.4. МЕХАНИЗМЫ СПЕКАНИЯ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Рассмотренные выше элементарные механизмы формирования и изменения текстуры в основном определяют и спекание активных компонентов нанесенных катализаторов. Такие катализаторы могут быть отнесены к дисперсным системам типа т/т, с носителем в роли дисперсионной среды. Основные механизмы переноса при спекании таких систем показаны на рис. 14.10, для двух частиц металла с размерами  $R_2 > R_1$ . Эта система обладает избыточной поверхностной энергией, кроме того, частицы металла разного размера имеют разные значения химического потенциала.

Механизм 1 чисто химический — осуществим при условии образования более стабильных фаз и определяется разностью стандартных химических потенциалов исходных и конечных их форм и диффузионной подвижностью. Механизм 2 может быть реализован при условии ограниченной растворимости нанесенного компонента в носителе. Остановимся более подробно на механизмах 3—5.

Механизм 3 реализуется в так называемых химических газотранспортных реакциях, происходящих при образовании летучих в условиях термообработки галогенидов, карбониллов и некоторых других соединений [19—21]. Поясним суть таких транс-

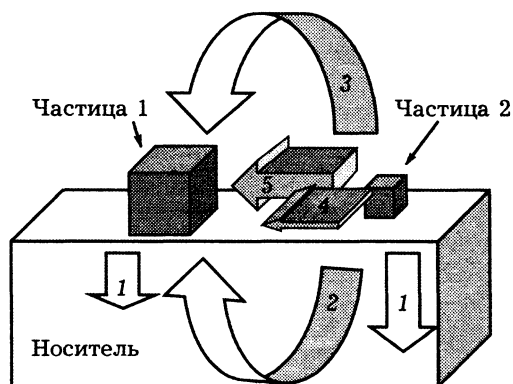
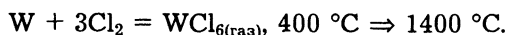


Рис. 14.10. Схема механизмов переноса при спекании частиц нанесенных катализаторов:

1 — перенос в объеме носителя; 2—5 — перенос от малых частиц к большим (2 — через объем носителя, 3 — через газовую фазу, 4 — по поверхности носителя в виде отдельных атомов, 5 — по поверхности носителя в виде частиц).

портных реакций на примере их возможного осуществления в лампах накаливания с вольфрамовой нитью. Если в такой лампе повысить рабочую температуру нити до 2800 °С, то поверхность стеклянной колбы покрывается темным налетом испарившегося вольфрама. Но если в эту лампу ввести небольшое количество хлора, брома или йода, то осажденный на стенках колбы вольфрам образует галогенид  $W\Gamma_6$ , летучий при 300 + 400 °С, который разлагается на нити накаливания, возвращая испарившийся металл и выделяя свободный хлор для повторного участия в транспортной реакции. Схема происходящей в данном случае химической транспортной реакции может быть представлена в виде



Эта реакция идет слева направо при 400 °С на стенке колбы и в обратном направлении — при 1400 °С на нити накаливания, хлор играет роль транспортирующего агента или своеобразного «катализатора». При этом наиболее интенсивное испарение металла обычно происходит в зоне, где нить имеет минимальную толщину, образовавшуюся в результате заводского дефекта при изготовлении. В этой зоне температура нити максимальна, но именно здесь максимальна и скорость разложения летучих галогенидов. В результате нить «самозалечивается» и может работать очень долго, но для работы такой лампочки требуется небезопасно высокая температура стеклянной колбы.

Многочисленные примеры таких транспортных реакций, анализ их термодинамических и кинетических особенностей, моделирование, перспективы использования для получения катализаторов, полупроводников и т. д. обсуждаются, например, в монографии Г. Шефера [20], обзоре [21] и т. д. При температурах до 500 + 700 °С заметной летучестью обладают галогениды и оксогоалогениды, а также органические соединения многих металлов, включая Pt, Cr, Ni, Ti, Bi, карбонилы Ni летучи уже при 45 + 50 °С. Ряд таких транспортных реакций уже используется в приготовлении катализаторов методом CVD (Chemical Vapor Deposition).

Образование таких летучих соединений может приводить и к переконденсации металла от малых частиц к большим путем диффузии через газовую фазу или по поверхности носителя. При наличии больших термических градиентов возможно осуществление и полного транспортного цикла с многократным участием галогена или другого транспортирующего агента. Поэтому термическое разложение, например,  $H_2PtCl_6$ , часто используемой при приготовлении нанесенных платиновых катализаторов, и сопровождающееся образованием на промежуточных стадиях летучих хлоридов  $PtCl_x$ , может приводить не только к интенсивному спеканию Pt, но даже и полному ее выносу за пределы зерна катализатора, что зафиксировано, например, для системы  $H_2PtCl_6/SiO_2$  в работах Полторака и Боронина.

Возможность переноса нанесенного компонента в виде частиц или НМК по поверхности носителя определяется интенсивностью взаимодействия компонент—носитель, которая зависит от внешней среды, температуры, размера частиц компонента, энергетического и геометрического рельефа поверхности

носителя и т. д. Очевидно, что при прочих равных условиях вероятность миграции частиц, как и вообще склонность к спеканию по всем механизмам, убывает с увеличением размера частиц. Обычно полагают, что мигрировать по поверхности способны частицы с размерами не более 5 нм.

Важнейшее значение имеет интенсивность взаимодействия нанесенный компонент/носитель (или Г/Х). Известно, что из-за ограниченного по интенсивности взаимодействия металлы осаждаются на поверхности оксидных катализаторов в виде отдельных частиц или кластеров. Но обработка при повышенных температурах в окислительной среде интенсифицирует взаимодействие вплоть до растекания окисленного металла по поверхности носителя с дальнейшей возможностью диффузии в объем носителя, приводящей к образованию соединений или твердых растворов. Аналогично, оксиды в восстановительных средах могут растекаться по металлическому носителю.

В удовлетворительном приближении эти эффекты могут быть описаны через рассмотренные в разделе 13.5 соотношения между когезией  $W_k$  и адгезией  $W_a$ . Действительно, при  $W_a/W_k \geq 1,0$  образование поверхностей раздела металл/пар и металл/носитель вместо поверхности носитель/пар снижает свободную энергию системы. Поэтому высокая адгезия нанесенного компонента способствует его «растеканию» или, по крайней мере, отрыву атомов компонента от частиц с повышением вероятности переконденсации по поверхностно-диффузионному механизму. Поэтому для стабилизации дисперсности нанесенного компонента необходимо уменьшать значения отношения  $W_a/W_k$ . В свою очередь, чрезмерно слабое взаимодействие компонент/носитель, когда  $W_a/W_k \rightarrow 0$ , могло бы ускорять спекание по механизму миграции частиц. Но величина адгезии не может быть нулевой, и, как уже отмечалось, минимальные значения  $W_a/W_k$ , найденные при исследовании различных систем типа ж/т, превышают 0,06. Оптимальные значения  $W_a/W_k$ , обеспечивающие стабилизацию дисперсного состава нанесенного компонента, находятся, по-видимому, вблизи значения  $W_a/W_k \approx 0,5$ .

В литературе по нанесенным катализаторам обсуждается уравнение, которое Рукенштейн (1987 г.) предложил в качестве критерия, определяющего преимущественное существование нанесенного компонента в виде пленки или в виде кластеров:

$$h/R_{\min} = 1 - \cos\theta = 2(1 - W_a/W_k), \quad (14.12)$$

где  $R_{\min}$  — минимальный радиус капли, соответствующий состоянию термодинамической стабильности,  $h$  — равновесная толщина пленки,  $\theta$  — контактный угол смачивания. Это уравнение применимо только для относительно толстых пленок, условие  $W_a/W_k \geq 1,0$  соответствует образованию пленки, а  $W_a/W_k < 1,0$  — существованию кластеров-капель. В области малых заполнений поверхности носителя компонентом (и, соответственно, возможного существования только очень тонких пленок) вводится дополнительный параметр  $\alpha$ , пропорциональный разнице прочности связей Г/Х и Г/Г. В таких ситуациях уравнение (14.12) преобразуется в

$$3h/R_k = 1 - \cos\theta + \alpha/(h^2\sigma_{\text{мп}}), \quad (14.12.1)$$

где  $\sigma_{\text{мп}}$  — поверхностное натяжение на границе металл—пар.

Если взаимодействие  $\Gamma/\Gamma > \Gamma/X$ , то  $\alpha < 1,0$  и правая часть уравнения может иметь отрицательные значения. Такие ситуации, по Рукенштейну, более благоприятны для образования кластеров, а положительные значения правой части уравнения соответствуют образованию пленки. В итоге эти уравнения также сводятся к контролирующей роли соотношения  $W_a/W_k$ .

В результате соотношение  $W_a/W_k$  позволяет оценивать различные ситуации. Так, окисление нанесенного на оксид металла во всех случаях повышает химическое сродство металл—носитель, особенно при окислении поверхности частицы металла, непосредственно контактирующей с носителем. Действительно, в этом случае структура обеих поверхностей образована ионами кислорода (ионизация атомов металла дополнительно уменьшает их размер), что способствует росту адгезии (в пределе — до полного растекания при  $W_a/W_k > 1,0$ ). В свою очередь, восстановительная обработка снижает адгезию, трансформирует растекшуюся пленку в отдельные кластеры металла. Эти общие механизмы объясняют известный эффект редиспергирования, т. е. повышения дисперсности нанесенного (грубодисперсного) металла путем чередования окислительной и восстановительной термообработок. Этот эффект, многократно подтвержденный для Pt, Ir, Rh и многих других металлических нанесенных катализаторов, дополнительно усиливается при введении паров галогенов и других компонентов, способствующих химическим транспортным реакциям как по газовой фазе, так и на поверхности носителя (кроме того, редиспергирование также может быть связано с фазовыми трансформациями оксид—металл, сопровождающимися уменьшением объема нанесенной фазы по соотношению Пиллинга—Бедворта).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986.
2. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973.
3. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1974.
4. Щужкин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 1992.
5. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982.
6. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975.
7. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988.
8. Israelachvili J. N., Berman A. D. // Handbook of Micro/Nano Tribology/ Sec. ed. Bh. Bhushan. London: CRC Press, 1999. P. 371.

9. *Jolivet J.-P.* Metal Oxide Chemistry and Synthesis. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.
10. *Лифшиц Е. М.*// Докл. АН СССР. 1954. Т. 97. С. 643.
11. *Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.*// ЖЭТФ. 1959. Т. 37. С. 229.
12. *Фукс Н. А.* Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
13. *Lum K., Chandler D., Weeks J. D.*// J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 4570.
14. *Pashley R. M.*// J. Colloid Interf. Sci. 1980. V. 80. P. 153; 1981. V. 83. P. 531.
15. *Айлер Р.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982.
16. *Тодес О. М.*// Журн. физич. химии. 1950. Т. 20. С. 629.
17. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, Ленингр. отделение, 1975.
18. *Гегузин Я. Е.* Физика спекания. М.: Наука, 1984.
19. *Мейер К.* Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия, 1972.
20. *Шефер Г.* Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964.
21. *Overbury S. H., Bertrand P. A., Somorjai G. A.*// Chem. Rev. 1975. V. 75. P. 547.



---

## МЕХАНИЗМЫ И СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ СИСТЕМ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДАМИ ОСАЖДЕНИЯ

---

*На примере силикагелей рассмотрены фундаментальные механизмы и стадии формирования текстуры однокомпонентных некристаллизующихся пористых систем, получаемых методами осаждения из водных растворов, и более кратко — некоторые особенности формирования кристаллизующихся систем*

Эта глава посвящена фундаментальным физико-химическим механизмам и стадиям формирования текстуры систем, получаемых методом осаждения из растворов. Метод осаждения является основой получения многих пористых материалов, синтез которых можно представить следующей общей схемой [1]: подготовка и смешение растворов → осаждение с образованием дисперсной системы типа т/ж в виде золя, геля или осадка → старение полученной системы т/ж → промывка геля или осадка → сушка → термообработка. Каждая из этих стадий может определяться специфическим набором химических процессов и структурно-морфологических изменений. Ограничимся анализом факторов, определяющих формирование текстуры конечного продукта. Сначала рассмотрим основные принципы формирования текстуры на примере силикагелей, эволюция которых проще формирования кристаллизующихся систем, так как после стадии золеобразования обычно не осложнена фазовыми превращениями, а в заключительном разделе — некоторые особенности формирования кристаллизующихся осадков.

### 15.1. ФОРМИРОВАНИЕ ТЕКСТУРЫ СИЛИКАГЕЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЗОЛЬ—ГЕЛЬ-МЕТОДОМ

#### 15.1.1. Стадия образования и коагуляции золя

Золи  $\text{SiO}_2$  обычно образуются при смешении силиката натрия с серной кислотой, нуклеация сопровождается химическими процессами нейтрализации и гидролиза, олигомеризации и полимеризации образующихся НМК, а после необходимого для преодоления барьера зародышеобразования пересыщения приводит к формированию непористых сферических глобул. Химическая сторона этих процессов, несмотря на многочисленные многолетние исследования, изучена далеко недостаточно [1—9]. Так, остаются дискуссионными причины высокой стабильности зольей  $\text{SiO}_2$  при  $\text{pH} \sim 2$ , соответствующих  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ , а при незначительном содержании электролита — и в области  $\text{pH} 7—10$ , которая одновременно соответствует области быстрой коагуляции

при больших концентрациях электролита, образующихся при смешении силиката с кислотой [2, 3].

Существенно, что размер глобул золя  $\text{SiO}_2$  на всех последующих стадиях может только расти с той или иной скоростью по механизмам переоконденсации и срастания на стадиях золя и геля, и механизмам спекания на стадии ксерогеля. Поэтому стадия образования золя  $\text{SiO}_2$  является важнейшей в формировании поверхности, так как именно размер свежеполученного золя определяет верхнюю предельную величину поверхности конечного продукта — высушенного силикагеля (ксерогеля).

Минимальный размер глобул свежеполученного золя  $\text{SiO}_2$  обычно изменяется в пределах  $3 + 4$  нм, что соответствует удельной поверхности силикагеля  $900 + 700 \text{ м}^2/\text{г}$ . Однако Доллимор и Хилл [9] получили силикагели с размером частиц  $\approx 1$  нм, который, по-видимому, соответствует предельной дисперсности. Синтез таких силикагелей выполнен в условиях, предельно препятствующих переносу растворимых низкомолекулярных форм: осаждение золя, коагуляция и промывка геля проводились при температуре  $8^\circ\text{C}$  с последующей сублимационной сушкой.

Стабилизированный при pH 8 + 10 золь может не коагулировать месяцами. Такой золь может быть сконцентрирован путем кипячения вплоть до принудительной коагуляции при объемной доле твердой фазы, соответствующей образованию плотной случайной упаковки глобул с ионно-сольватными оболочками толщиной  $1 + 2$  нм [7]. Стабильность таких зольей позволяет регулировать их размер, например, путем осаждения кремневой кислоты или введения более высокодисперсного золя вплоть до значений  $\sim 10^4$  нм, определяемых потерей седиментационной устойчивости [2].

### 15.1.2. Старение гидрогеля

Старение полученного гидрогеля, особенно в гидротермальных условиях, создаваемых в автоклавах, где жидкофазное состояние дисперсионной среды может сохраняться при нагревании вплоть до критической температуры, оказывает существенное влияние на текстуру конечного ксерогеля.

Для иллюстрации на рис. 15.1 показаны изменения объема пор  $V_{\Sigma}$  и удельной поверхности  $A$  ксерогелей  $\text{SiO}_2$  (силикагелей), которые на стадии гидрогеля обрабатывались в гидротермальных условиях при  $T$  до  $573 \text{ K}$  (результаты нашего анализа [7] данных Неймарка и Чертова [8]). Повышение температуры интенсифицирует образование точечных контактов с их переходом в фазовые контакты и срастанием первичных глобул в цепочечные и более сложные рыхлые, но прочные кластеры — агрегаты, не разрушающиеся при сушке. В результате с ростом температуры и длительности обработки происходят согласованное снижение поверхности и рост пористости. Предел роста пористости ограничен образованием жесткой пространственной сетки из сросшихся глобул во всем объеме исходного гидрогеля.

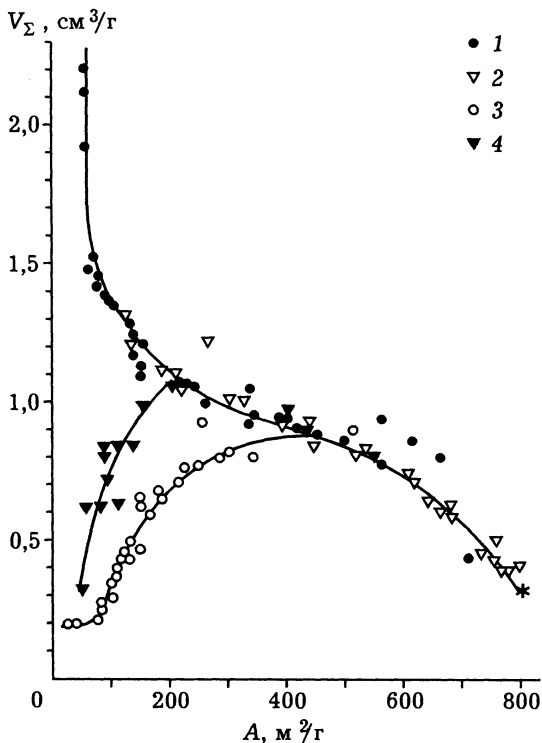


Рис. 15.1. Влияние гидротермальной обработки гидрогелей  $\text{SiO}_2$  на значения удельного объема пор  $V_\Sigma$  и удельной поверхности  $A$ :

1 — обработка в кислой среде, 2, 4 — обработка в нейтральной среде, 3 — в щелочной среде; обработка в условиях 1, 2 не приводила к пептизации геля, в условиях 3, 4 — происходила частичная пептизация (графики построены по данным [8]).

куполообразный вид и сначала совпадает с характерной для кислой среды, но затем, в области начала пептизации, резко от нее отклоняется. Причина — в одновременном действии механизмов переконденсации и зарастания. Этот суммарный механизм включает массообмен между кластерами — перенос из рыхлоупакованных в плотноупакованные агрегаты с предельным зарастанием последних вплоть до практически непористых макрочастиц сфероидальной формы. Здесь при растворении рыхлых кластеров в первую очередь удаляются все выступы и участки с положительной кривизной поверхности (т. е. с повышенной равновесной растворимостью), в результате такие кластеры трансформируются в крупные сфероидальные частицы (см. рис. 14.6). Их форма способствует более плотной упаковке при сушке, что объясняет уменьшение объема пор  $V_\Sigma$  ксерогеля при продолжающемся уменьшении по-

Но такая ситуация характерна лишь для гидротермальной обработки гидрогелей в слабокислых растворах (в данном случае — при  $\text{pH} \sim 1$ ; точки типа 1 на рисунке). В щелочных средах (в данном случае — при  $\text{pH} \sim 11$ ; точки типа 3) растворимость  $\text{SiO}_2$  повышается, и характерные для старения процессы происходят более интенсивно. Кроме того, в этом случае при повышении температуры происходит пептизация части геля с образованием отдельных кластеров из уже сросшихся глобул. Такая пептизация может быть вызвана усилением электростатического отталкивания из-за адсорбции катионов, а также растворением участков с наиболее рыхлой упаковкой глобул при сохранении кластеров с более плотной упаковкой из сросшихся глобул.

Такая пептизация радикально изменяет свойства гидрогеля и получаемого из него ксерогеля. Зависимость  $V_\Sigma$  от  $A$  в этом случае имеет

верхности. Минимальная пористость ксерогелей  $\varepsilon$ , полученных в [8] после такой обработки, равна 0,32. Это несколько ниже значений, характерных для случайных упаковок монодисперсных глобул ( $\varepsilon = 0,36 + 0,40$ ), и объясняется более плотной упаковкой частиц разных размеров (см. рис. 9.10), которые образовались, соответственно, из плотных и рыхлых исходных кластеров.

Данные, полученные при старении в нейтральной среде, дополнительно иллюстрируют еще одну особенность гидротермального старения гидрогелей и осадков, связанную с количеством жидкой фазы, которая остается в автоклаве после частичного испарения. Точки типа 4 получены при большом количестве жидкости. В этом случае текстурные трансформации соответствуют действию рассмотренного выше комбинированного механизма переконденсации-зарастания с пептизацией, хотя начинаются в гораздо более жестких условиях, чем при старении в щелочной среде. Точки типа 2 получены при малом содержании жидкой фазы, которая могла оставаться только в виде полимолекулярной пленки на поверхности глобул и в местах их контактов. В этих условиях из-за недостаточного объема жидкости пептизация невозможна и действует лишь механизм зарастания контактов с переносом НМК по поверхности глобул.

Предельное увеличение объема пор из-за срастания глобул в рыхлых гидрогелях, как уже отмечалось выше, ограничено моментом образования жесткого каркаса из сросшихся глобул во всем объеме гидрогеля. Такой жесткий каркас уже не способен уплотняться при сушке. Соответственно, предельный объем пор ксерогеля равен объему промежутков между глобулами  $\text{SiO}_2$  в исходном гидрогеле. Если выразить этот объем в  $\text{см}^3/\text{г SiO}_2$ , то он равен [7]

$$V_0 = X_{\text{ж}} / ((1 - X_{\text{ж}})\rho_{\text{ж}}) = (1 - X_{\text{т}}) / (X_{\text{т}}\rho_{\text{ж}}) = W_0 / \rho_{\text{ж}}, \quad (15.1)$$

где  $X_{\text{ж}}$  и  $X_{\text{т}}$  (в г/г геля) — весовая доля жидкой и твердой фаз соответственно во влажном геле,  $W_0$  — влажность геля с размерностью г жидкости/г  $\text{SiO}_2$ . Предельная пористость  $\varepsilon_{\text{max}}$  такого ксерогеля равна

$$\varepsilon_{\text{max}} = V_0\rho_{\text{т}} / (1 + V_0\rho_{\text{т}}) = X_{\text{ж}} / [1 - C_{\text{т}}(1 - \rho_{\text{т}}/\rho_{\text{ж}})], \quad (15.2)$$

где  $\rho_{\text{ж}}$  и  $\rho_{\text{т}}$  — плотность жидкой и твердой фаз соответственно. Расчетные параметры  $V_0$  и  $\varepsilon_{\text{max}}$  определяют предельно возможные значения удельного объема пор и пористости, которые могут быть реализованы при сушке гидрогеля. Рассмотрим механизмы формирования текстуры ксерогеля при сушке гидрогеля более подробно.

### 15.1.3. Формирование текстуры силикагеля при сушке гидрогеля

В главе 12 были рассмотрены механизмы процессов сушки в системах с жесткой структурой. Процессы при сушке гидрогелей дополнительно осложнены деформацией структуры гидрогеля под действием капиллярных сил, сопровождающей его превращение в ксерогель. Схема процессов формирования текстуры ксерогеля при сушке гидрогеля показана на рис. 15.2. Здесь

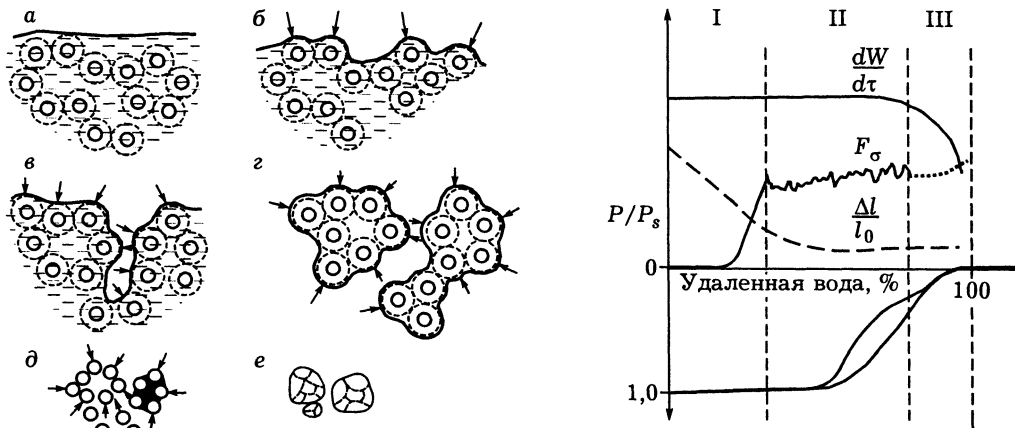


Рис. 15.2. Схема типовых процессов, происходящих при сушке гидрогелей:

*a—d* — последовательные стадии образования и перемещения фронта менисков жидкой дисперсионной среды, стрелками показано направление действия капиллярных сил, двойные кружки — глобулы  $\text{SiO}_2$  с ионно-сольватными оболочками, *e* — стадия высокотемпературного спекания; графики внизу: абсцисса — доля удаленной влаги (в % от начального содержания), I, II, III — характерные стадии сушки,  $dW/d\tau$  — скорость сушки,  $F_\sigma$  — величина капиллярных сил,  $\Delta l/l_0$  — относительные изменения линейного размера гранулы гидрогеля,  $P/P_s$  — изменения равновесного давления паров воды (цит. по [7]).

можно выделить те же три характерные стадии: стадию I до прорыва фронта испарения в объем зерна, стадию II перемещения этого фронта в объеме зерна, и стадию III, когда жидкофазные домены сохраняются только у мест контактов первичных частиц [7]. Рассмотрим чуть подробнее особенности, обусловленные пластичностью скелета гидрогеля.

**Стадия I.** На этой стадии между находящимися в приповерхностном слое глобулами  $\text{SiO}_2$  образуются мениски жидкой фазы (рис. 15.3). При величине контактного угла смачивания  $\theta < 90^\circ$  на каждую частицу, находящуюся между вогнутыми менисками, действует капиллярное давление  $\Delta P_{\text{ж}}$ , стремящееся «вдавить» ее в объем геля. То же давление одновременно действует и на жидкую фазу, стремясь перенести ее в направлении, противоположном смещению частиц. Величина силы  $F_\sigma$ , действующей на частицы (в литературе такие силы часто называют силами капиллярной контракции — от лат. *contractio* — стягивание, сжатие), определяется уравнением

$$F_\sigma \approx \Delta P_{\text{ж}} A_S + 2\pi r \sigma, \quad (15.3)$$

где  $A_S$  — площадь сечения глобулы, проведенного через периметр смачивания. Первый член в правой части этого уравнения соответствует капиллярному давлению, которое обусловлено кривизной поверхности жидкости, а второй — действием поверхностных сил, приложенных к периметру смачивания (для грубых оценок может быть принят равным  $2\pi r$ ). Величина силы  $F_\sigma$  достигает предельных значений  $F_{\sigma, \text{max}}$  к концу I стадии, когда мениск

тигает предельных значений  $F_{\sigma, \max}$  к концу I стадии, когда мениск минимального размера  $r_{\min}$  проходит через «окно» между соседними глобулами.

Действие сил капиллярной контракции приводит к всестороннему сжатию гранулы и уплотнению слоя глобул или агрегатов, примыкающих к ее внешней поверхности, с соответствующим ростом  $F_{\sigma, \max}$ . Одновременно уплотнение приповерхностного слоя увеличивает его сопротивляемость дальнейшим деформациям. В режиме быстрой сушки здесь возможны специфические ситуации, их рассмотрим чуть позже. А пока для создания цельной картины всех стадий остановимся на формировании структуры ксерогеля в режиме медленной сушки, когда механические напряжения, возникающие на границе испарения, передаются в объем зерна и приводят к постепенному уплотнению каркаса гидрогеля. В таком режиме на стадии I происходит самосогласованное перемещение фронта испарения и постепенно уплотняющегося приповерхностного слоя (рис. 15.2, б).

На рис. 15.2 стадии I соответствуют позиции *a* и *б*, на рисунке также схематично показаны типовые изменения скорости сушки  $dW/dt$ , относительных размеров гранул  $\Delta l/l_0$  (где  $l_0$  — начальный размер), равновесного давления пара  $P/P_0$  и величины капиллярных сил  $F_{\sigma}$  в ходе этой и последующих стадий. На стадии I происходит основное снижение линейных размеров  $\Delta l/l_0$  и объема гранулы гидрогеля. Объемная усадка  $f_V$  при сушке определяется соотношением

$$f_V = 1 - V_{\Sigma}/V_0 = 1 - (1 - \Delta l/l_0)^3, \quad (15.4)$$

где  $V_{\Sigma}$  и  $V_0$  — удельный объем пор в ксерогеле и гидрогеле, последний рассчитывается по уравнению (15.1).

По [1—3], обычные гидрогели  $\text{SiO}_2$  могут содержать от 1—2 до 30—40 об.% твердой фазы, что соответствует значениям  $V_0$  в диапазоне 45,0—0,7 см<sup>3</sup>/г  $\text{SiO}_2$ . Поэтому, например, при  $V_{\Sigma} = 0,7$  см<sup>3</sup>/г  $\text{SiO}_2$  объемная усадка при сушке предельно разбавленных гидрогелей может достигать значений  $f_V = 0,98$ , что соответствует линейной усадке  $\Delta l/l_0 = 0,75$ , т. е. уменьшению размера гранулы гидрогеля в 4 раза. В то же время усадка предельно плотных гидрогелей, полученных, например, концентрационной коагуляцией стабилизированных зольей, может быть незначительной.

Основная усадка при сушке происходит на стадии I, когда капиллярные силы приложены к внешней поверхности зерна гидрогеля. Поэтому именно стадия I определяет суммарную пористость конечного продукта — ксерогеля, которая может изменяться от значений, соответствующих пористости исход-

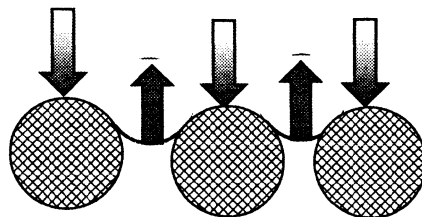


Рис. 15.3. Схема действия капиллярных (контракционных) сил на глобулы гидрогеля (стрелки направлены вниз) и на жидкую фазу (стрелки направлены вверх), жидкая фаза находится в нижней части рисунка.

ного гидрогеля, до величин, характерных для плотной случайной упаковки соответствующих частиц или агрегатов. Исходное значение  $V_0$  предопределяет верхнюю границу возможных изменений объема пор, а нижний предел зависит от формы и размеров жестко связанных агрегатов в исходном гидрогеле, т.е. от степени его структурированности.

Уплотнение каркаса гидрогеля на этой стадии способствует росту величины капиллярных сил  $F_\sigma$  до  $F_{\sigma, \max}$  (рис. 15.2). Но когда сопротивление каркаса гидрогеля превысит предельную величину капиллярного давления, фронт испарения прорывается в объем гидрогеля и начинается II стадия сушки, в ходе которой фронт испарения и действия капиллярных сил перемещается уже в объеме зерна.

Стадия II. В начале этой стадии (позиция б на рис. 15.2) зерно гидрогеля еще представляет один жидкостной домен с фрактальной внешней поверхностью, который постепенно дробится на все большее число доменов убывающего размера (позиции в и г). Капиллярные силы теперь приложены уже к внешней поверхности таких доменов. Если действие этих сил на стадии I не привело к предельному уплотнению каркаса, то в начале стадии II возможна небольшая суммарная усадка, но более характерно уплотнение доменов (см. позицию г), которое может приводить к изменению распределения пор по размерам [7] без изменения сформированной на стадии I суммарной пористости.

Соответственно, стадия II сушки гидрогелей может быть определяющей в формировании распределения пор по размерам. В ходе этой стадии с помощью специальных средств измерения наблюдаются характерные зигзагообразные изменения капиллярного давления и капиллярных сил  $F_\sigma$  (см. нижнюю часть рис. 15.2), обусловленные прыжковым механизмом переноса жидкости по Хайнесу (см. рис. 12.3). Квазиравновесное давление пара в зонах испарения приближается к соответствующему десорбционной ветви капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах адсорбции воды для получаемого ксерогеля. Увеличение диффузионного сопротивления по отводу выделяющихся паров воды может приводить к снижению скорости сушки  $dW/dt$ , что соответствует второму периоду сушки в классической теории. Концом этой стадии можно считать момент, когда жидкая фаза остается только у мест контактов первичных частиц геля и на их поверхности.

На стадии сушки III завершается разрушение ионно-сольватных оболочек на поверхности первичных глобул с соответствующим принудительным образованием непосредственных точечных контактов между ними, и осаждаются все растворенные компоненты. Одновременно на этой же стадии обычно достигается максимальная температура сушки. Совокупность этих факторов интенсифицирует действие механизма зарастания мест контактов, а поэтому влияет на величину удельной поверхности получаемого ксерогеля. Экспериментальные исследования [7] подтверждают, что именно на стадии III происходит основное снижение удельной поверхности  $\Delta A = A_r - A_{кс}$ , связанное с процессами при сушке (здесь  $A_r$  и  $A_{кс}$  — значения удельной поверх-

ности гидро- и ксерогеля  $\text{SiO}_2$  соответственно, отнесенные к единице массы  $\text{SiO}_2$ ).

В обычных условиях получения силикагелей по реакции  $\text{NaSiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  величина  $\Delta A$  определяется содержанием щелочи и температурой, а отмывка от щелочи и сушка при  $20^\circ\text{C}$  позволяют полностью сохранить поверхность исходного гидрогеля [7]. Действие щелочных примесей устраняется и при замене воды на жидкость с очень низкой растворимостью  $\text{SiO}_2$  и щелочи, например, ацетон. Соответственно, влияние стадии предварительной промывки гидрогеля на текстурные характеристики ксерогеля в основном связано с созданием интермицеллярной среды, в которой далее осуществляется сушка.

При прокалке возможны дополнительное снижение удельной поверхности и изменения пористости, определяемые механизмами спекания. Эти процессы ускоряются в присутствии щелочных примесей, влаги, с ростом дисперсности и плотности упаковки глобул силикагеля и т. д. Как показано в [10], эквивалентные количества лития, натрия, калия, рубидия и цезия приводят к практически одинаковому снижению поверхности аэросила, пропорциональному г-экв. введенной добавки. В щелочных формах снижение поверхности наблюдается даже при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$ , а в соответствующих солевых формах — при температурах выше  $400\text{--}450^\circ\text{C}$ .

Это обсуждение в наибольшей степени относится к медленному режиму сушки гидрогеля. Проведем некоторые оценки более общих возможных ситуаций. Для этого введем параметр  $\tau_p$  — характерное время релаксации напряжений в каркасе геля, возникающих под действием капиллярных сил, которое в первом приближении пропорционально вязкости геля, и параметр  $\tau_1$  — характерное время действия капиллярных сил при сушке, равный продолжительности соответствующей стадии сушки.

В условиях, когда  $\tau_p/\tau_1 \ll 1$ , деформации распространяются на весь объем гранулы. Это способствует предельному ее уплотнению и обычно соответствует условиям медленной сушки. В противоположной крайней ситуации при  $\tau_p/\tau_1 \gg 1$  деформируется только приповерхностный слой гранулы ограниченной толщины. В этом случае система может «не успевать» перестраиваться, деформации в объеме могут отсутствовать, а поведение гидрогеля и последовательность процессов в ходе сушки аналогичны их последовательности в режиме быстрой сушки в жесткой матрице. Такие условия способствуют сохранению исходной пористости гидрогеля. На практике ситуация  $\tau_p/\tau_1 \gg 1$  может быть также реализована при полном устранении действия капиллярных сил при сушке, когда  $\tau_1 = 0$ . Такие условия создаются в методе сушки по Кистлеру (см. в [2]), который исключил действие капиллярных сил путем замены воды в гидрогеле на эфир с последующим нагревом в автоклаве при температуре выше критической для эфира (режим так называемой сверхкритической сушки). Это приводит к спонтанному испарению жидкости, в результате образуются ксерогели с пористостью, близкой пористости исходного гидрогеля. Действие капиллярных сил при сушке существенно снижается и при введении ПАВ, уменьшающих поверхностное натяжение жид-



кой фазы, что также приводит к соответствующему росту пористости ксерогеля [2, 8].

Между этими крайними ситуациями возможно множество промежуточных. Вязкость приповерхностного слоя геля по мере уплотнения резко увеличивается вплоть до перехода в состояние упругого пористого тела в момент образования плотной случайной упаковки глобул. Здесь при  $\tau_p/\tau_1 > 1$  возможны ситуации почти предельного уплотнения приповерхностного слоя при минимальных изменениях в центральной части зерна. В таких условиях возможен прорыв фронта испарения через уплотненный пористый приповерхностный слой с дальнейшим развитием нескольких вариантов возможных ситуаций, действительно наблюдаемых на практике (рис. 15.4).

Образование *амфорообразных* или *полых* гранул (см. рис. 15.4, а) за счет локального прорыва фронта испарения по какому-то участку в объеме гранулы. Появление трехфазной границы т/ж/п в объеме гранулы инициирует действие капиллярных сил, которые могут расширять образующуюся полость, уплотняя ее стенки (механизм уплотнения, характерный для II стадии сушки).

Образование *слоистых* гранул (см. рис. 15.4, б). Объясняется возобновлением условий I стадии, но уже не на поверхности, а в объеме гранулы. Уплотненная пористая оболочка увеличивает диффузионное сопротивление, т. е. снижает скорость испарения, и величина соотношения  $\tau_p/\tau_1$  снижается, в пределе — до соответствующей режиму  $\tau_p/\tau_1 \ll 1$ . В результате возможно образование нескольких уплотненных слоев, чередующихся с рыхлыми промежуточками — результатом уплотнения отдельных слоев.

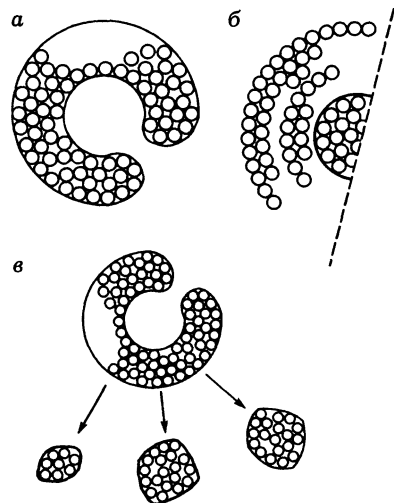


Рис. 15.4. Сушка с образованием амфорообразных (а) и слоистых (б) гранул и с разрушением гранул (в).

Образование *полых* гранул или *полное* их разрушение (см. рис. 15.4, в). Может быть связано с перегревом гранул после образования относительно плотной приповерхностной корки с большим диффузионным сопротивлением, снижающим скорость испарения. В результате перегрева до температур, приводящих к спонтанному вскипанию растворителя, повышение давления может приводить к полному разрушению гранул с жесткой структурой или прорыву пара с образованием крупного кратера (т. е. амфороподобных гранул) в системах с достаточно пластичным приповерхностным слоем. В последнем случае повышение внутреннего давления до прорыва может приводить к искажению формы гранул. При этом ситуации типа а характерны для однородных, а типа в — неоднородных систем.

В итоге пределы уплотнения и другие особенности процессов I стадии сушки существенно зависят от режима сушки, размера гранул, их структуры и исходного состава. Но суммарный объем пор конечного продукта — ксерогеля в любом случае (кроме ситуации полного разрушения) формируется именно на I стадии сушки, когда капиллярные силы приложены именно к внешней поверхности гранул.

Приведенные на рис. 15.2—15.4 принципиальные схемы качественно описывают характерные механизмы и стадии формирования структуры при сушке любых высокодисперсных гелей и влажных осадков, а не только гелей  $\text{SiO}_2$ .

#### 15.1.4. Суммарная схема формирования текстуры силикагелей золь—гель-методом

Общая схема формирования поверхности и пористости силикагелей показана на рис. 15.5. Формирование поверхности  $A$  начинается на стадии образования золя, где размер глобул  $D_0$  задает предельную величину поверхности ксерогеля в соответствии с уравнением  $A_0 = 6/(\rho D_0)$ . Но лишь в исключительных случаях эта предельная величина сохраняется вплоть до стадий высокотемпературного спекания (график 1), гораздо чаще старение золя и геля сопровождаются уменьшением поверхности (график 2).

В свою очередь, формирование пористости начинается после образования трехмерного каркаса геля на стадии коагуляции. Объем геля  $V_0$ , заполненный жидкой фазой, определяет предельно возможный объем пор ксерогеля, который описывается уравнением (15.1) и

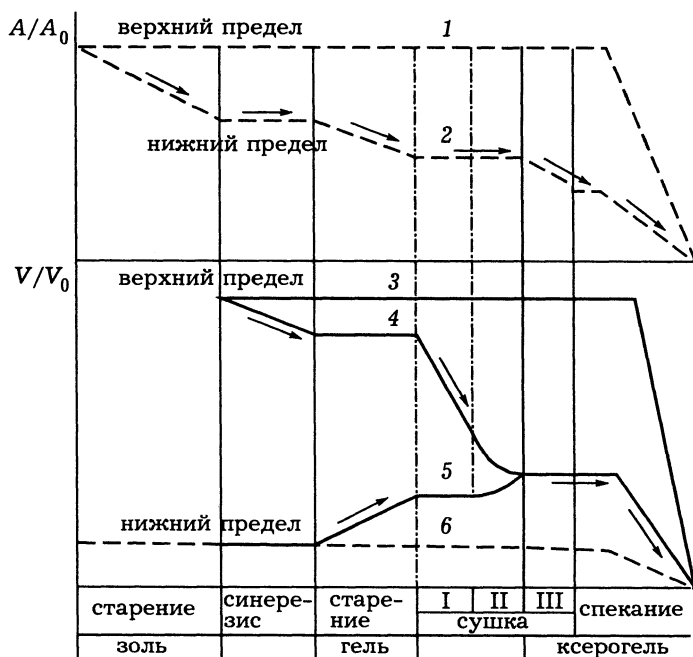


Рис. 15.5. Схема формирования удельной поверхности  $A/A_0$  (графики 1 и 2) и удельного объема пор  $V/V_0$  (графики 3—6).

$A_0$  и  $V_0$  — предельные начальные значения удельной поверхности и объема пор. Ост. поясн. см. в тексте.

может быть реализован только при отсутствии объемной усадки на всех последующих стадиях. Изменения этого предельного объема отражают графики 3 (отсутствие объемной усадки) и 4 (наличие усадки). Минимальный объем пор, который может быть достигнут в условиях предельной усадки, определяется плотной случайной упаковкой частиц или жестких агрегатов, образовавшихся в результате срастания первичных частиц на всех предыдущих стадиях. Последний задает нижний предел возможных изменений пористости. На рис. 15.5 график 6 отражает ситуации, когда первичные частицы срастаются только на стадии глубокого спекания, а график 5 — ситуации срастания при старении гидрогеля и при его сушке.

Между уже рассмотренными ранее стадиями старения золя и геля на рис. 15.5 схематично показан эффект стадии синерезиса. *Синерезис* — это самопроизвольное уплотнение геля в ходе его старения с выделением части дисперсионной среды, например, из-за потери фазовой устойчивости дисперсионной системы. Такое самоуплотнение с разделением геля на две фазы — более плотный гель и избыток дисперсионной среды, характерно для многих относительно малоконцентрированных гелей. Подобный эффект имеет место, например, при самопроизвольном разделении сквашенного молока на творог и сыворотку, выделении воды из созревшего мясного студня или сыра и т. д. Общая причина синерезиса — в перегруппировке системы в более стабильное состояние в связи с переходом от коагуляции во втором к коагуляции в первом минимуме потенциала взаимодействия (см. рис. 14.3) с более плотной упаковкой частиц (и большим числом связей между ними). Такое самоуплотнение можно рассматривать как фазовый переход с изменением агрегатного состояния и, соответственно, плотности, внутренней энергии и энтропии. Степень объемной усадки зависит от плотности исходного геля, вида и содержания электролита, температуры и т. д., а по [11] — и от размеров образца геля. С увеличением размера усадка обычно убывает, что объясняется увеличением сопротивления, возникающего при «выпрессовке» жидкости из геля. Предельная усадка соответствует образованию плотной случайной упаковки соответствующих первичных частиц — глобул или жестко связанных агрегатов, покрытых ионно-соляватными оболочками. Наличие этих оболочек обуславливает возможность некоторой дальнейшей объемной усадки при сушке.

Синерезис снижает верхний предел изменений пористости конечного ксерогеля, но непосредственно не влияет на величину поверхности и нижний предел изменения пористости. Однако сближение первичных частиц повышает вероятность их контакта и, соответственно, срастания при старении геля.

Наиболее типовой является ситуация на графиках 2 (формирование поверхности) и 4 и 5 (формирование объема пор) (см. рис. 15.5). Удельная поверхность снижается на стадиях старения золя и геля, а также на стадии сушки III и при высокотемпературном спекании. Пределы формирования объема пор закладываются на стадии образования геля, верхний предел снижается в результате синерезиса и на I стадии сушки, нижний предел — при старении и на II стадии сушки. Эти пределы сливаются к концу стадии II

сушки, когда формирование пористости в основном завершается. Гипотетический нижний предел изменений пористости по линии 6 может быть реализован при отсутствии переноса  $\text{SiO}_2$  и срастании глобул на всех стадиях и предельно плотной их упаковке на I стадии сушки. Аналогично, верхний предел изменений пористости (график 3) реализуется при отсутствии синерезиса и усадки при сушке.

Мы рассмотрели полную схему формирования текстуры силикагеля золь—гель-методом, когда отдельные стадии могут быть разделены во времени и в пространстве. На практике используется и другой метод, в котором стадии образования и старения золя и геля происходят одновременно в одном реакторе в режиме растянутого во времени введения реагентов без пространственно-временного разделения стадий. Это метод получения силикагелей через коагели [1]. Подобная методология широко используется для синтеза оксидов Al, Fe, Cr, Ti, Sn, Sb и т.д., и многих других би- и поликомпонентных систем, в большинстве случаев — кристаллизующихся. Процессы формирования соответствующих гелей или осадков могут проводиться при изменяющихся или поддерживаемых постоянными значениях pH осаждения с периодическим или непрерывным отводом осадка из реактора. Но в этих процессах много химической специфики, индивидуальной для разных систем и маскирующей более общие физико-химические механизмы. Поэтому формирование силикагелей этим методом можно рассматривать как процесс в более простой модельной системе, не осложненный, например, фазовыми превращениями.

## 15.2. ФОРМИРОВАНИЕ ТЕКСТУРЫ СИЛИКАГЕЛЕЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ЧЕРЕЗ КОАГЕЛИ

Получение силикагелей и  $\text{SiO}_2$ -содержащих систем через коагели основано на взаимодействии силиката натрия с легко гидролизующимися солями металлов ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  и др.), аммонийными солями сильных кислот или кислотами в присутствии коагулятора [1, 12]. Осаждение коагеля может проводиться в периодическом или непрерывном режиме. В периодическом режиме осаждения компонент А вводится в раствор компонента В. Этот способ является наиболее простым, но может приводить к существенно разным условиям в начале и конце осаждения (переменные значения pH и концентрации компонентов) и, соответственно, неоднородности коагеля. Наиболее гомогенные условия достигаются при введении силиката в раствор осадителя, который вводится в реактор первым, так как в этом случае осаждающий агент всегда присутствует в большом избытке. Однородность продукта повышается в условиях периодического осаждения при постоянном pH, что реализуется при введении силиката и кислоты в раствор аммонийной соли, который одновременно служит буфером, и интенсивном перемешивании. Однако и в этом случае, несмотря на постоянное соотношение между силикатом и осаждающим компонентом, изменяется концентрация не осаждающихся ионов. Такие ионы могут окклюдироваться коагелем в разных количествах, кроме того, его первые и последние порции подвергаются разной продолжительности старения.

Эти проблемы в основном устраняются в непрерывном режиме осаждения при постоянных значениях всех параметров (включая pH, T и т. д.) с непрерывным отводом коагеля (рис. 15.6). Реализация такого режима ужесточает требования по контролю над параметрами процесса, поэтому он редко используется в лабораторной практике, но довольно широко применяется в промышленных и полупромышленных установках. В частности, на этом режиме основано осаждение гидрооксида алюминия в процессе Байера — основном источнике получения каталитически активного оксида алюминия [1, 11].

Коагели, получаемые рассмотренными методами, обычно не подвергают дополнительному старению, их отмывают, в ряде случаев проводят пластификацию путем механической обработки, далее формуют и сушат. Механизмы формирования на стадии сушки аналогичны описанным ранее, но формирование на стадии осаждения имеет ряд особенностей. Рассмотрим их.

При синтезе силикагелей через коагели образующиеся при гидролизе силиката НМК  $\text{SiO}_2$  могут расходоваться на образование: новых глобул золя (1), рост ранее образовавшихся по механизму переконденсации (2) или на за­растание контактов между глобулами геля (3). Аналогично, новообразующиеся глобулы золя могут формировать новые агрегаты (4) или присоединяться к уже имеющимся (5). Расход НМК по каждому из указанных механизмов 1—3 определяется уравнениями типа

$$q_i = D_i S_i (\Delta\mu_i) / L_i, \quad (15.5)$$

где  $q_i$  — расход НМК в единицу времени,  $D_i$  — коэффициент диффузии НМК в растворе,  $S_i$  — площадь сферы действия массообмена (или массообменного домена),  $L_i$  — средний путь диффузии,  $\Delta\mu_i$  — разница химических потенциалов, определяющая движущую силу переноса по механизму  $i$ . Из приведенного ранее анализа механизмов переноса НМК следует, что

$$\Delta\mu_3 \gg \Delta\mu_2 \gg \Delta\mu_1. \quad (15.6)$$

Образование новых агрегатов также связано с преодолением некоторого активационного барьера [13], поэтому

$$\Delta\mu_5 > \Delta\mu_4. \quad (15.7)$$

В [12, 14] исследованы силикагели, полученные через коагели в режиме непрерывного осаждения со сравнительно мало интенсивным (I) и интенсивным (II) массообменом. В режиме I pH осаждения ~6, температура 303 К, использованы малая скорость перемешивания и большая скорость отвода коагеля из реактора. В режиме

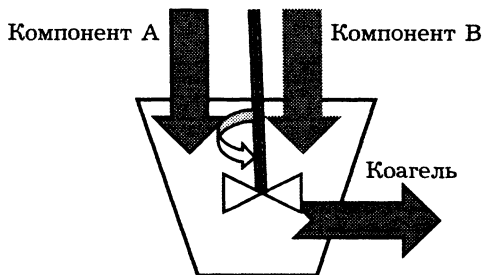


Рис. 15.6. Принципиальная схема осаждения коагеля  $\text{SiO}_2$  в непрерывном режиме путем одновременного сливания растворов жидкого стекла (А) и осадителя (В) и отвода образующегося коагеля.

II осаждение проводили при pH  $\sim 7$  и 345 К, т. е. в условиях, способствующих росту растворимости  $C_0$ , при большой скорости перемешивания и малой скорости отвода коагеля. В результате в режиме I получены рыхлые, но однородные гели, которые после отмывки и механического уплотнения дали силикагели с характеристиками, близкими обычным силикагелям, полученным золь—гель-методом при умеренном старении золя и геля ( $A = 300\text{—}700 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\Sigma} = 0,5\text{—}2,0 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Гели, полученные в режиме II, состоят из прочных агрегатов разного размера, практически не разрушающихся при механической пластификации. Полученные из них ксерогели имеют разнородно-пористую структуру с заметным объемом микропор, которые доступны для молекул воды, но менее доступны для аргона, азота и  $\text{CCl}_4$ . В типичных примерах размер прочных агрегатов  $10^2 + 10^3 \text{ нм}$ ,  $A_{\text{H}_2\text{O}} = 300 + 400 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $A_{\text{Ar}} = 20 + 40 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $A_{\text{CCl}_4} = 15 + 30 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Особенности текстуры гелей, полученных в режиме I, можно объяснить локализацией массообменных процессов в малых доменах с размерами порядка размеров капель вводимых реагентов, в которых и проходят характерные для золь—гель-метода последовательные стадии образования и старения золя и геля. В то же время условия интенсивного массообмена в режиме II приводят к возникновению обмена в объеме всего реактора. В этом случае неравенства (15.6) и (15.7) определяют соотношение между скоростями потребления НМК в виде

$$q_3 > q_2 > q_1 \text{ и } q_5 > q_4. \quad (15.8)$$

В результате значительная часть НМК расходуется на зарастание контактов между глобулами ( $q_3$ ) в уже образовавшихся агрегатах ( $q_5$ ), меньшая часть расходуется на рост глобул ( $q_2$ ) и еще меньшая — на зародышеобразование ( $q_1$ ). Аналогично, образующиеся глобулы расходуются преимущественно на рост уже имеющих, а не на образование новых агрегатов. Механизм возникновения аномальных для силикагелей ультрамикропор объяснен схемой, показанной на рис. 13.9. Таким образом, режим I смещен в сторону локального, а режим II — глобального равновесия. Схема строения коагелей, получаемых в таких режимах, показана на рис. 15.7.

Таким образом, переход от режима I к режиму II реализуется при интенсификации массообмена (т. е. с повышением температуры и интенсивности смещения) и снижении скорости отвода коагеля из реактора. Можно ожидать, что повышение концентрации реагирующих компонентов и, соответственно, сте-

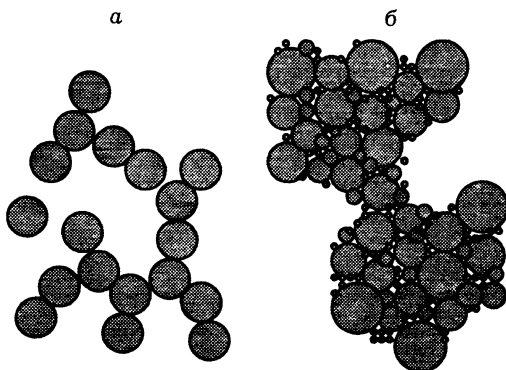


Рис. 15.7. Особенности текстуры ксерогелей, осажденных в режиме I (а) и II (б).

пени локального пересыщения также благоприятно для получения структур, характерных для режима II, что обусловлено соотношением (15.8).

Схема подобного непрерывного или периодического осаждения широко используется в лабораторном и промышленном синтезе многих кристаллизующихся осадков, например, гидроксида алюминия и многокомпонентных композиций [1]. Во всех этих случаях наряду со спецификой происходящих химических взаимодействий существенную роль играют и рассмотренные механизмы массообмена, и, например, тип и скорость вращения мешалки могут оказывать решающее влияние на свойства получаемого продукта

### 15.3. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КСЕРОГЕЛЕЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ АЛКОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

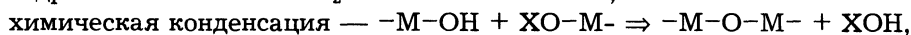
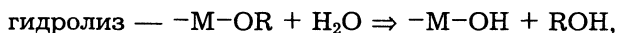
Кратко обсудим модные последние пару десятилетий на Западе золь—гель-процесс получения осажденных оксидных систем путем гидролиза растворов алкоксидов металлов, например, тетраэтоксиртосиликата (ТЕОС) в этаноле [15]. Преимущества этого метода — в использовании высокочистых исходных компонентов, легкости осуществления гомогенного режима осаждения в контролируемых условиях и введения дополнительных компонентов, удобстве реализации режима сверхкритической сушки по Кистлеру [16] (см. ниже). Очевидными недостатками являются повышенная стоимость реагентов, пожароопасность, неизбежный захват некоторого количества органики и специфические проблемы, которые могут возникнуть в связи с использованием этанола (или другого спирта) в качестве растворителя.

Синтез пористых материалов этим методом осуществляется по общей схеме процессов осаждения [1, 15] и включает стадии: а) подготовки раствора путем смешения алкоксида с органическим растворителем; б) осаждения геля при введении дозированных количеств воды и кислоты или основания для гидролиза и конденсации; в) старения геля; г) его сушки в обычных условиях для образования ксерогеля или в сверхкритических для образования аэрогеля. Критическими параметрами для направленного формирования текстуры конечного продукта, по [15, 17], являются значения рН осаждения, мольное соотношение  $h_{wa}$  вода/алкоксид, температура и химическая активность выбранного алкоксида, хотя в этот перечень, по-видимому, следует добавить концентрацию алкоксида и интенсивность смешения при нейтрализации.

По [17], осаждение ТЕОС при низких значениях рН и  $h_{wa}$  ( $pH \leq 2,5$  и  $h_{wa} \leq 4$ , требуемых по стехиометрии) приводит к образованию прозрачного геля, который после сушки дает микропористый ксерогель с удельной поверхностью  $800 + 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Изотерма адсорбции азота при 77 К на силикагеле, полученном в таких условиях в [17], явно относится к типу 1 по классификации БДДТ (см. рис. 4.1), не имеет гистерезиса и свидетельствует об образовании пор с размерами до 2 нм и объемом  $0,43 \text{ см}^3/\text{г}$  (расчетная пористость  $\varepsilon = 0,47$ ). Однако гидролиз в щелочной среде с избытком воды дает сильно агрегированные гели, которые меньше уплотняются при сушке и образуют

ксерогели с существенно меньшей удельной поверхностью и большей пористостью. В приведенном в [17] типичном примере ксерогель, осажденный из ТЕОС при рН 9, показал после сушки удельную поверхность  $270 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор  $0,65 \text{ см}^3/\text{г}$  ( $\epsilon = 0,59$ ) при их среднем размере около 10 нм. Изотерма адсорбции азота с характерной петлей гистерезиса типа H1 может быть отнесена к типу IV по классификации БДДТ (см. рис. 4.1).

Наблюдаемое влияние рН среды на формирование структуры конечного продукта объясняется, по [15], соотношением между скоростью реакции гидролиза, приводящей к образованию НМК, и скоростью реакции поликонденсации, приводящей к связыванию НМК. В упрощенном виде эти реакции описываются схемами:



где M — атом металла, R — алкильная группа, а X — это  $\text{H}^+$  или R (если  $\text{X} = \text{H}^+$ , то продуктом является вода).

На рис. 15.8 показано соотношение между скоростями этих реакций в зависимости от рН по [15]. В кислой среде скорость гидролиза очень велика, хотя и несколько снижается благодаря дефициту воды. Поэтому уже на начальной стадии взаимодействия происходит пересыщение раствора по НМК. Скорость химической конденсации недостаточна для полного связывания НМК, в результате происходит их поликонденсация в частицы по механизму гомогенного зародышеобразования, в объеме которых продолжается химическая конденсация. Это приводит к образованию высокодисперсного рыхлого геля, который легко уплотняется под действием капиллярных сил при сушке. Действие механизма срастания контактов в этом случае проявляется слабо именно из-за высокой скорости гидролиза, приводящей к выделению основной массы НМК на начальной стадии взаимодействия.

В щелочных условиях скорость конденсации выше скорости гидролиза, несмотря на вводимый избыток воды. Здесь образование НМК растянуто во времени, что способствует осаждению НМК в местах контактов между уже образовавшимися частицами, и, соответственно, снижению поверхности и формированию жестко связанных агрегатов, плохо поддающихся деформациям при сушке. Поэтому многие особенности формирования структуры гидрогеля из ТЕОС в щелочной среде аналогичны осаждению гелей через коагелы в непрерывном или периодическом режиме с интенсивным массообменом, здесь критическими факторами могут быть тип и скорость вращения мешалки, температура и т. д.

Гидролиз и конденсация проходят по схеме реакций нуклеофильного замещения,

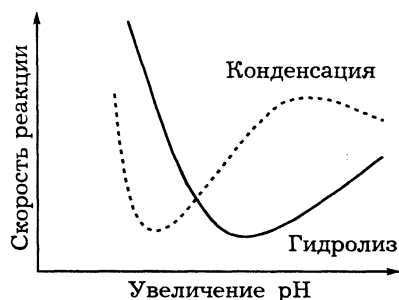


Рис. 15.8. Условная схема соотношения между скоростями гидролиза ТЕОС и поликонденсации НМК в зависимости от рН при комнатной температуре (по [15]).



где активность используемого алкоксида зависит от координационного числа и частичного положительного заряда атома металла. Например, ТЕОС с его малым положительным частичным зарядом на атоме кремния является при сравнении со многими другими алкоксидами наименее активным [15]. В общем случае увеличение размера алкильных групп, связанных с атомом металла, должно снижать активность предшественника, как в реакции гидролиза, так и конденсации. Этот фактор, наряду с другими, также позволяет направленно регулировать свойства конечного продукта. Важнейшими факторами являются мольное соотношение  $h_{wa}$ , температура и вид растворителя. Процессы, происходящие при старении, синерезисе и сушке, идентичны рассмотренным выше.

Несколько слов о режимах сверхкритической сушки. Кистлер в своей пионерной работе [16] заменил основную часть воды в гидрогеле *n*-пропиловым спиртом, который имеет низкое поверхностное натяжение и полностью испаряется при комнатной температуре. После сушки такого геля в автоклаве при температуре выше критической температуры спирта получены аэрогели, содержащие до 0,02 г  $\text{SiO}_2/\text{см}^3$ , в виде очень легких, прозрачных, слегка опалесцирующих веществ. Как показал М. Маршал, получивший в 1942 г. первый американский патент на этот способ синтеза аэрогелей, такая сушка исключает действие капиллярных сил и позволяет почти полностью сохранить структуру исходного геля.

Аэрогели из алкоксидов металлов впервые описал, по-видимому, Тейшнер (1991 г.). Сейчас метод осаждения через алкоксиды, в том числе с использование сверхкритической сушки, широко используется для получения многих оксидных одно- и многокомпонентных фаз и композиций.

#### 15.4. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ВЕЩЕСТВ

Важнейшая отличительная особенность формирования кристаллизующихся систем связана с фазовыми превращениями, которые в общем случае возможны на любой из стадий, включая стадии старения золя или геля (осадка), сушки и прокаливания.

В группе хорошо растворимых и легко кристаллизующихся соединений (к которой Дзисько [1] относит гидроксиды Sn(II), Mg(II), Cd(II) и оксиды Sb(III)) предшествующие кристаллизации процессы завершаются преимущественно в растворе. Пересыщение раствора приводит к осаждению кристаллических частиц с дальнейшим развитием процессов переконденсации и срастания. Дополнительные эффекты, влияющие на формирование текстуры, могут быть связаны с рассмотренной ниже ориентированной агрегацией окристаллизованных частиц в маточной среде и превращениями при трансформации гидроксидов в оксиды при термообработке.

Гораздо сложнее ситуация при осаждении малорастворимых гидроксидов, к которым относятся, например, гидроксиды  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , гидратиро-

ванные оксиды  $Sb^{5+}$  и  $Sn^{4+}$  [1]. Здесь при осаждении сначала обычно образуется рыхлый грубодисперсный осадок из продуктов неполного гидролиза захваченными компонентами раствора (рис. 15.9, а). При старении такого осадка в объеме частиц продолжаются реакции гидролиза и упорядочивания структуры с образованием зародышей кристаллической фазы, который сопровождается выделением воды, части захваченных примесей и ростом плотности фазы, кристаллизующейся в объеме исходных аморфных частиц (рис. 15.9, б). На некотором этапе старения в маточном растворе наблюдается распад исходных аморфных частиц в более или менее окристаллизованные частицы (рис. 15.9, в), которые затем снова ориентированно агрегируются (рис. 15.9, г).

Соответствующие химические процессы часто сложны, индивидуальны и недостаточно изучены, но наблюдаемые структурные превращения могут быть объяснены на основе известных общих представлений. Так, переход б можно объяснить как результат твердофазного превращения со значительным снижением истинного объема твердой фазы продукта. Расчетные значения коэффициента Пиллинга—Бедворта  $\Delta_{ПБ}$  в этих случаях могут достигать значений 0,1 + 0,2 и менее (что соответствует пористости  $\epsilon > 0,8 + 0,9$ ). Поэтому такие высокопористые агрегаты самопроизвольно диспергируются на отдельные кристаллические частицы (см. рис. 15.9, в).

Самопроизвольную ориентированную агрегацию образовавшихся частиц, особенно с выраженной анизотропией формы, в достаточно общем случае можно объяснить, по Онзагеру [18, 19], энтропийным эффектом. Этот эффект следует из анализа изменений свободной энергии в модельной системе, составленной из  $N$  жестких стержневидных частиц, которые отталкиваются при непосредственном контакте. Изменения энтропии  $\Delta S$  в этом случае могут быть представлены двумя составляющими. Первая составляющая ( $\Delta S_1$ ) увеличивается с ростом числа вариантов произвольной ориентации частиц и пропорциональна их концентрации  $N$ , так как определяется ориентацией индивидуальных частиц вне зависимости от ориентации соседей. Вторая ( $\Delta S_2$ ) связана с возможностью малых локальных смещений, изменяющих число вариантов упаковки. Эта составляющая возрастает при параллельной упаковке

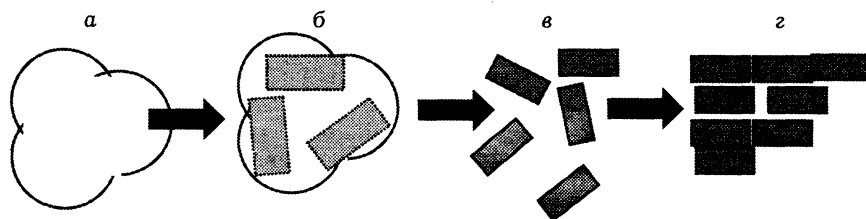


Рис. 15.9. Схема трансформаций кристаллизующегося осадка:

а — агрегат свежеосажденного аморфного осадка; б — начало формирования окристаллизованных частиц в объеме частиц осадка; в — распад исходного осадка на окристаллизованные частицы; г — ориентированная агрегация кристаллических частиц.

частиц и пропорциональна их объемной концентрации  $N$  в виде  $\sim N^n$ , где  $n \geq 2,0$ , так как зависит от взаимной ориентации пар, троек и т. д. частиц. Поэтому при  $N \rightarrow 1,0$  определяющим является эффект разориентации ( $\Delta S_1$ ), а при больших значениях  $N$  доминирует эффект ориентированной агрегации ( $\Delta S_2$ ). Этот самопроизвольный эффект легко демонстрируется попытками уложить спички в коробку достаточно больших размеров, где они самопроизвольно ориентируются параллельно, образуя множество вариантов из-за сохранения возможности малых смещений по оси частиц. В реальных золях и осадках, частицы которых могут рассматриваться как индивидуальные кинетические единицы, этот эффект может приводить к самопроизвольному расслаиванию дисперсной системы на две квазифазы. Одна из них построена в виде довольно плотной упаковки взаимоориентированных частиц, которые в пределе могут образовать квазикристаллический порядок, а вторая образует разупорядоченный золь низкой концентрации.

Онзагер также показал, что скорость перехода хаос—порядок в системе из достаточно длинных стержней имеет первый порядок по  $N$  и пропорциональна отношению  $D/L$ , где  $D$  и  $L$  — диаметр и длина стержней соответственно. Эта фундаментальная идея многократно подтверждалась экспериментально на самых разных системах — от неорганических осадков до упаковки ДНК или вирусов, а также в численных экспериментах, основанных на молекулярной динамике, методе Монте-Карло, DFT и т. д. [19]. Кроме того, в кристаллизующихся осадках в присутствии электролита частицы неизотропной формы обычно образуют макродиполи, ориентированные по оси частицы. Этот эффект дополнительно усиливает ориентированную агрегацию. Существуют и другие интерпретации эффекта самопроизвольной упорядоченной агрегации частиц как анизотропной, так и изотропной (например, сферической) формы, основанные, например, на снижении свободной энергии за счет максимального насыщения дальнедействующих сил ван-дер-ваальсовского взаимодействия.

В качестве типичных примеров на рис. 15.10 и 15.11 показана полученная в [20] схема трансформаций продукта осаждения алюминия из соли азотно-кислого алюминия в условиях старения в маточном растворе  $T = 473$  К. Данные на рис. 15.10 получены в условиях осаждения при pH 6. В этом случае сначала образуется аморфный осадок из плотно упакованных агрегатов первичных частиц (ПЧ) малого размера (фрагмент *a*). Через 6 ч старения

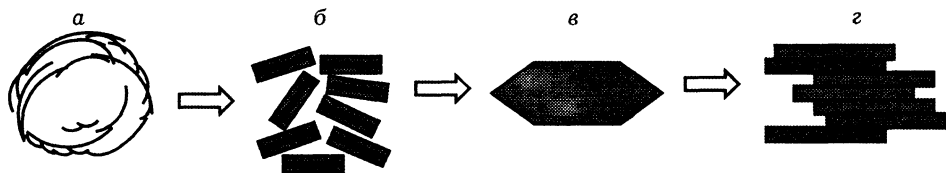


Рис. 15.10. Схема формирования структуры и текстуры гидроксида алюминия, осажденного при pH 6 и 473 К (по [20]).

Поясн. см. в тексте.

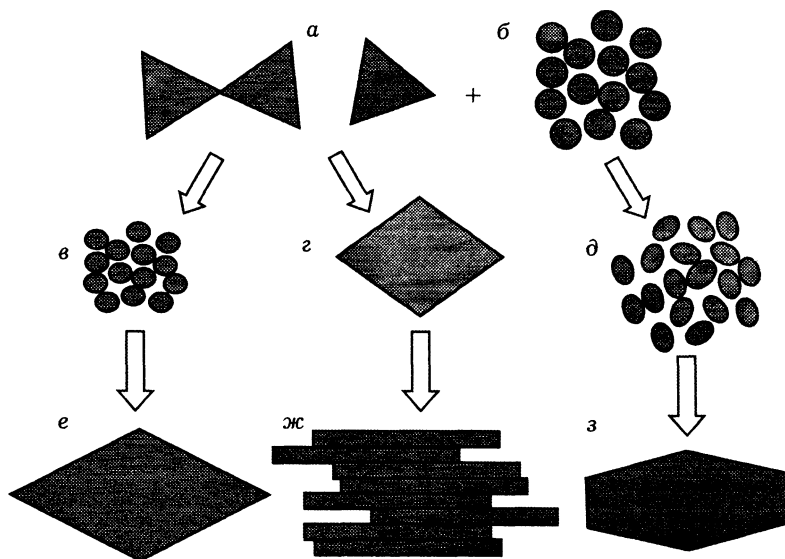


Рис. 15.11. Схема формирования структуры и текстуры гидроксида алюминия, осажденного при pH 10,5 и 473 К.

Поясн. см. в тексте.

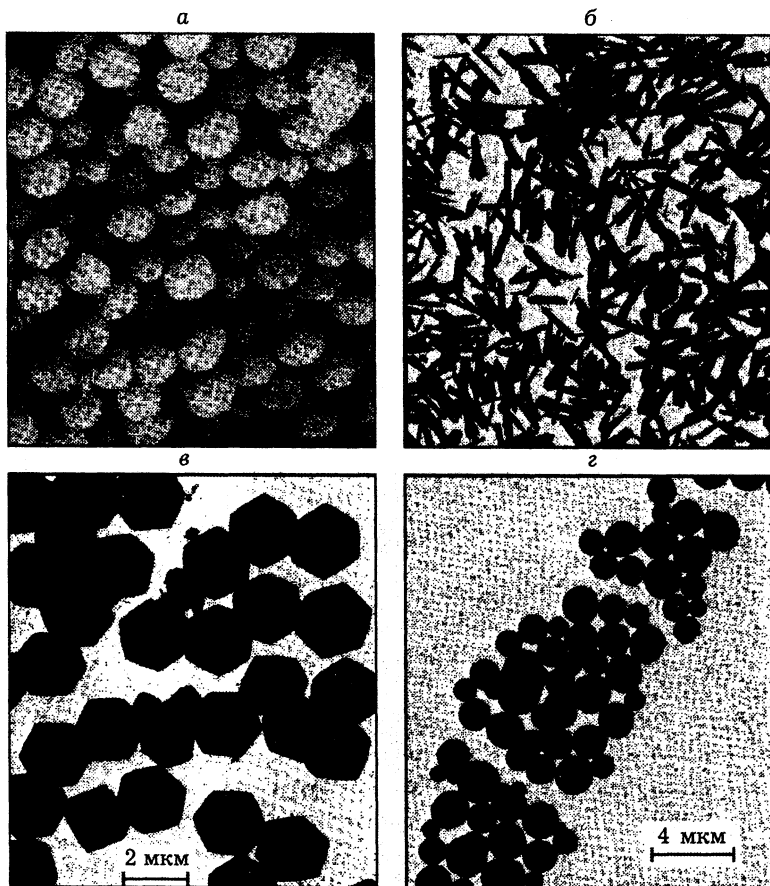
(фрагмент б) этот аморфный осадок трансформируется в псевдобемит состава  $Al_2O_3 \cdot 1,4H_2O$  в виде фибрилл длиной  $\sim 10 + 20$  мкм, которые построены из двойных «игл» бемита. Длина каждой иглы  $\sim 20 + 100$  нм, расстояние между ними  $\sim 1,2$  нм, и они составлены из ПЧ размером  $\sim 1,2 + 1,5$  нм.

Через 12 ч старения (фрагмент в) фибриллы рассыпаются и формируются характерные для бемита тонкие пластины длиной  $20 + 200$  нм и шириной  $10 + 20$  нм. Их толщина соответствует размеру «игл»  $\sim 1,2$  нм. При дальнейшем старении (более 24 ч) эти пластины взаимоориентируются в агрегаты типа показанных на фрагменте г.

На рис. 15.11 показана построенная по данным тех же авторов схема трансформаций продуктов осаждения той же исходной соли при pH 10,5.

Изменение pH радикально изменяет структуру и морфологию продукта осаждения. В этом случае свежий осадок состоит из смеси двух фаз, каждая из которых имеет собственный путь характерных трансформаций. Одна из этих фаз — байерит с характерной морфологией соматоидов (похожи на песочные часы) и пластин (фрагмент а). Вторая фаза ( $\sim 35\%$  состава) — агрегаты из ПЧ размером  $\sim 1,3$  нм и структурой псевдобемита (фрагмент б).

Рассмотрим сначала судьбу байерита. Через 6 ч старения байерит, который в этих условиях нестабилен, трансформируется в бемит (фрагменты в и г) в виде ПЧ размером  $\sim 3$  нм и ромбических пластин с размерами  $25 + 50$  нм. При дальнейшем старении эти ПЧ самоорганизуются в крупные пластины бемита размером  $25 + 200$  нм (фрагмент е) и агрегаты типа пока-



**Рис. 15.12.** Морфология осадков, полученных осаждением и старением растворов солей  $\text{Fe}^{3+}$ :

*а* — гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), осаждение  $\text{FeCl}_3$  в  $\text{HCl}$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; *б* —  $\beta\text{-FeOOH}$  (в тех же условиях при других концентрациях реагентов); *в* —  $\text{Fe}_3(\text{OH})_5(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , осаждение из  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  при  $98\text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; *г* —  $\text{FePO}_4$ , осаждение  $\text{FeCl}_3$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

занных на фрагменте *ж*. Часть пластин образует неупорядоченные агрегаты в виде друз. Первичные частицы псевдобемита в этих условиях (фрагменты *б* и *д*) сначала приобретают несколько удлиненную форму (фрагмент *д*), а затем самоорганизуются в усеченные ромбоэдрические пластины (фрагмент *з*) с размерами до  $100 + 500\text{ нм}$ .

Фазовое превращение байерита в бемит при  $473\text{ К}$  происходит быстро, для того чтобы растянуть события во времени, исследовалось старение системы того же состава при  $373\text{ К}$ . Именно такая «замедленная» съемка позволила выделить более надежно два параллельных пути трансформации байерита с самодиспергированием образующихся в начале осаждения крупных кри-

сталлов на первичные частицы размером  $3 + 4$  нм и последующей их реагрегацией в частицы с морфологией бемита.

Дальнейшие превращения на стадиях сушки и термообработки рассмотрены ранее, а прерывание стадии старения на разных этапах формирования текстуры или изменения условий синтеза позволяют направленно регулировать мезо- и макротекстуру конечного продукта в широком диапазоне.

В общем случае морфология кристаллизующихся осажденных систем существенно зависит от химических процессов, происходящих на всех стадиях, включая процессы в растворе, при осаждении, старении осадка и его дальнейшей обработке, причем небольшие изменения pH, концентрации, состава и температуры могут приводить к драматическим изменениям структуры и текстуры конечного продукта. В качестве иллюстрации влияния условий синтеза на рис. 15.12 показана морфология систем, полученных осаждением и старением растворов солей  $Fe^{3+}$  в присутствии разных анионов [21]. Поэтому формирование текстуры кристаллизующихся систем существенно сложнее формирования силикагелей. В то же время анализ механизмов формирования силикагелей, не осложненных фазовыми превращениями, позволяет в «чистом виде» определять, например, условия формирования супрамолекулярной структуры при сушке, роль процессов переноса на различных стадиях и т. д.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дзисько В. А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1983.
2. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982.
3. Оккерсе К.// Структура и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 233.
4. Высоцкий З. З., Стражеско Д. Н.// Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наук. думка, 1972. С. 36.
5. Swaddle T. W., Salerno J., Tregloan P. A.// Chem. Soc. Rev. 1995. V. 24. P. 319.
6. Zhao X. S., Lu C. Q.(Max), Millar G. J.// Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 2075.
7. Фенелонов В. Б., Тарасова Д. В., Гаврилов В. Ю.// Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 480; 1978. Т. 19. С. 222.
8. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наук. думка, 1973.
9. Dollimore D., Hill G. R.// J. Appl. Chem. 1962. V. 12. P. 445.
10. Бажан О. В., Фенелонов В. Б., Тарасова Д. В., Кустова Г. Н.// Коллоидн. журн. 1979. Т. 41. С. 1043.
11. Schüth F., Unger K.// Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: Wiley & Sons, 1997. P. 72.
12. Симонова Л. Г., Фенелонов В. Б., Дзисько В. А. и др.// Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 138.

13. Русанов А. И., Кунн Ф. М., Щекин А. К.// Коллоидн. журн. 2000. Т. 62. С. 199, 204.
14. Фенелонов В. Б., Симонова Л. Г., Гаврилов В. Ю., Дзисько В. А.// Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 444.
15. Ко Е. I.// Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: Wiley & Sons, 1997. P. 86.
16. Kistler S. S.// Nature. 1931. V. 127. P. 741.
17. Handy B., Walther K. L., Wokaun A., Baiker A.// Preparation of Catalysts V. Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 239.
18. Onzager L.// Ann. N. Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. P. 627.
19. Gelbert W. M., Ben-Shaul A.// J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13169.
20. Krivoruchko O. P., Zolotovskii B. P., Plyasova L. M. et al.// React. Kinet. Catal. Letter. 1982. V. 21. P. 103.
21. Matijević E.// Preparation of Catalysts II, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts// Eds. B. Delmon et al. Amsterdam: Elsevier, 1979. P. 555.

---

## ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

---

*Рассмотрены особенности структуры углерода и основные традиционные и нетрадиционные способы получения пористых углеродных материалов из различных твердых, газообразных и жидких углеродсодержащих предшественников, механизмы развития текстуры при введении или удалении углеродсодержащих и других компонентов*

### 16.1. ВВЕДЕНИЕ

Пористые углеродные материалы (ПУМ) выделяются среди других материалов многообразием источников исходного сырья, богатством возможных морфологий, а также диапазоном использования в качестве адсорбентов, коагулянтов, ионообменников, материалов для пористых и непористых электродов, наполнителей пластмасс, резинотехнических изделий, других композитов и т. д. Именно с ПУМ связано открытие явления адсорбции (из газов — Ф. Фонтана (1773) и К. Шееле (1780) и из жидкостей — Е. Ловиц (1785)), происхождение термина *адсорбция* (Х. Кайзер (1881)) и т. д. А начало их интуитивного использования в качестве адсорбентов для медицинских целей теряется в глубочайшей древности.

Ключ к пониманию многих особенностей ПУМ, специфики их морфологии и генезиса — в особенностях связей между углеродными атомами.

### 16.2. СТРУКТУРА ФАЗ УГЛЕРОДА И ПУМ

В основном состоянии атом углерода имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^2$  с двумя неспаренными электронами. Но соединения двухвалентного углерода, кроме CO, редки. Гораздо характернее образование 4-ковалентных связей путем *гибридизации*  $2p$  и  $2s$  электронов в виде  $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$ -форм. При этом  $sp^3$ -гибридизация дает четыре эквивалентных  $\sigma$ -связи с тетраэдрическим взаимным расположением (т. е. трехмерные или 3D-структуры), при  $sp^2$ -гибридизации образуется одна  $\pi$ -связь и три  $\sigma$ -связи, все они располагаются в одной плоскости (2D-структуры), при  $sp$ -гибридизации образуются две  $\pi$ - и две  $\sigma$ -связи, располагающиеся на одной линии (1D-структуры). Соответственно, Полинг [1] предлагает моделировать четырехвалентный углерод тетраэдрами, которые при  $sp^3$ -гибридизации связаны общими вершинами, при  $sp^2$  — ребрами и при  $sp$  — гранями. Типичные примеры  $sp^3$ -формы углерода: алмаз, метан и другие насыщенные углеводороды;  $sp^2$ -формы: графит, этилен,



бензол, *sp*-формы: ацетилен, карбины, образованные линейными цепями полиинового ( $-C \equiv C - C \equiv C-$ ) или кумуленового ( $=C=C=C=C=$ ) типа, недоокись углерода ( $O=C=C=C=O$ ) [2] и др.

В ряду  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$  снижается длина и увеличивается энергия связи C/C, но  $sp^2$ -гибридная форма выделяется характерным образованием стабильных плоских 6-членных циклов-гексагонов с сопряженными  $\pi$ -связями. Размер одного гексагона, определенный как диаметр окружности, проведенной через центры атомов углерода, равен 0,28 нм, а образованные из них циклы способны конденсироваться в многоядерные олигомеры (графены), для которых характерна дополнительная энергия резонанса по Полингу или энергия делокализации электронов по Хюккелю, возрастающая с числом циклов (гексагонов). Именно поэтому естественные структурные трансформации углеводородов в инертных средах направлены, в конечном итоге, на формирование плоских графенов, которые самопроизвольно ориентируются в пачки, образуя графит или домены с графитовой структурой [3].

Углеродсодержащие материалы принято делить на графитизируемые и неграфитизируемые. Это разделение основано на способности первых переходить в графит при  $2000 + 3000$  °С, в то время как неграфитизируемые материалы при этих температурах еще не полностью очищаются от примесей, дефектов, прочно связанных функциональных групп и т. д., препятствующих образованию плоских графенов достаточно большого размера. (Отметим, что по температуре плавления —  $3850 \pm 50$  °С — графит превосходит все известные материалы, температура его кипения — около 4200 °С.)

На рис. 16.1 показана идеальная структура графита и менее регулярная турбостратная структура. Последняя может быть получена из графитовой, если его плоские слой-графены развернуть под произвольным углом вокруг нормали к плоскости и ввести некоторое количество дефектов (термин турбо-

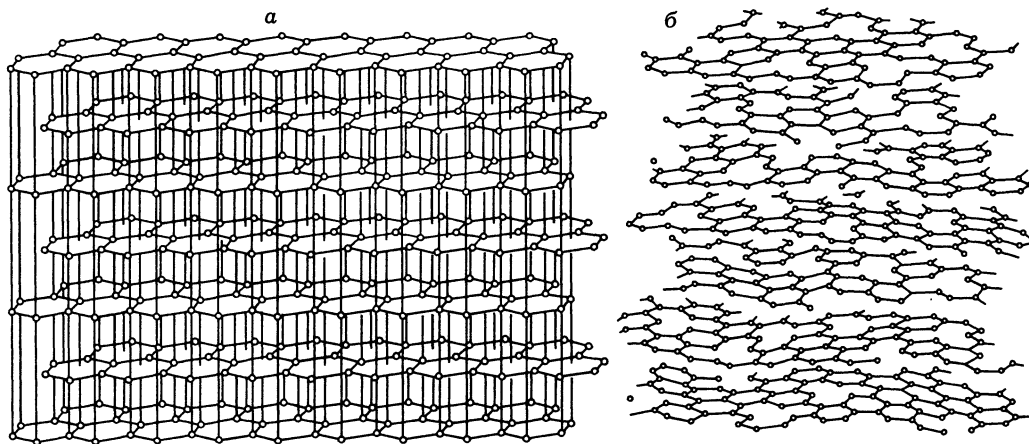


Рис. 16.1. Структура графита (а) и графитоподобного турбостратного углерода (б).

стратный — от лат. turbo (вихрь, закручивать) + stratum (слой), т. е. закрученная структура). К важнейшим структурным характеристикам турбостратных углеродных материалов относятся межплоскостное расстояние  $d_{002}$ , истинная плотность  $\rho$ , доля упорядоченной фазы  $g$  (степень графитизации), а также параметры  $L_A$  и  $L_C$ , характеризующие средние размеры упорядоченных зон. Эти размеры могут рассматриваться как высота ( $L_C$ ) и диаметр ( $L_A$ ) модельной цилиндрической упорядоченной области. Величина  $d_{002}$  (определяемая по положению рефлекса (100)) для графита равна 0,336 нм, а в турбостратных структурах увеличивается — в пределе до 0,344 нм. Увеличение межплоскостного расстояния приводит к снижению плотности  $\rho$ . Поэтому плотность турбостратного углерода  $\rho_{тс}$  ниже плотности графита  $\rho_r = 2,267 \text{ г/см}^3$  и определяется как  $\rho_{тс} = 0,762/d_{002, тс}$ , что следует из условия  $\rho_i d_{002, i} = \rho_r d_{002, r} = \text{const}$ . Величина  $L_A$  характеризует средний размер упорядоченной области в плоскости, параллельной базисной, а  $L_C$  — в перпендикулярном ей направлении.

Обычно  $L_C \leq L_A \leq 2L_C$ . Эти области часто видны, например, на электронно-микроскопических снимках типа показанных на рис. 16.2, а в виде своеобразных дактилоскопических узоров, где слегка искривленные линии соответствуют проекциям базисных плоскостей. Эти упорядоченные области, в свою очередь, могут рассматриваться как первичные структурные группы (ПСГ), из которых построена частица ПУМ, причем между ПСГ могут находиться пустоты-поры или менее организованная фаза углерода, не дающая рефлексов.

Макротекстуру наиболее дезорганизованных ПУМ часто представляют моделью «мятого комка бумаги», состоящего из отдельных клочков, на которых «нарисованы» дефектные слои гексагонов (рис. 16.2, б). Такую модель использовал, например, Стекли [4] для качественного описания текстуры активных углей, преимущественно из относительно «молодых» каменных углей, торфа и т. д. В ПУМ, полученных из растительного сырья, тканей и т. д., макротекстура обычно сохраняет явные следы предшественника. Мезо- и микротекстура ПУМ образована зазорами соответствующих размеров между ПСГ и их вторичными образованиями, причем микропоры во многих случаях соответствуют щелям между турбостратными графенами. Поэтому микропоры в ПУМ часто имеют характерную щелевидную морфологию (см. далее рис. 16.4).

Поверхность ПУМ в основном представлена элементарными базисной грани графита. Это

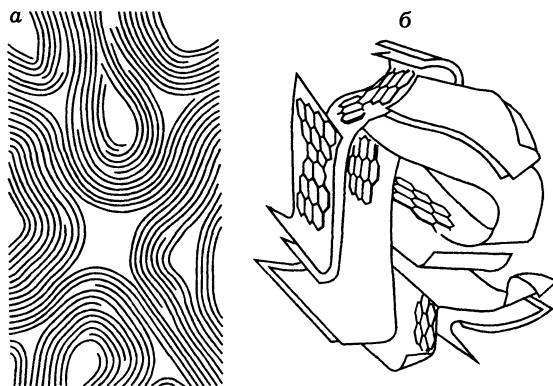


Рис. 16.2. Структура пористых углеродных материалов, моделируемых «пучком мятых лент» (а); «комком мятой бумаги» (б).

следует из прецизионных экспериментальных данных Абрахамсона [5], полученных на сколах графита в глубоком вакууме, и проведенных им же теоретических оценок. По [5], свободная поверхностная энергия  $\sigma$  базисной грани  $\sim 0,135$  Дж/м<sup>2</sup> и в  $\sim 35$  раз меньше значений  $\sigma$  для «торцевых» (часто называемых призматическими) граней, для которых среднее значение  $\sigma \sim 4,8$  Дж/м<sup>2</sup>. Многочисленные более поздние определения значений  $\sigma$  разными методами на разных ПУМ и сажах обычно дают значения  $\sigma$  в диапазоне  $0,05 + 0,07$  Дж/м<sup>2</sup> и меньше, что обусловлено недостаточной очисткой поверхности, но в любом случае эти значения ближе к значениям  $\sigma$  именно для базисной грани. К таким же выводам привели недавние комплексные исследования поверхности каталитического волокнистого углерода (см. далее раздел 16.5), согласно которым элементы, которым могут быть приписаны свойства торцевых граней, занимают не более 1—2 % суммарной доступной поверхности, остальная часть соответствует элементам базисной грани.

Но именно эта малая часть поверхности с существенно повышенной свободной энергией в основном и определяет химическую активность ПУМ, например, в прочных формах хемосорбции, газификации в присутствии газообразных окислителей, многие каталитические эффекты, фиксацию компонентов нанесенных катализаторов и т. д. На этих же участках размещаются характерные поверхностные функциональные группы: фенольная  $\Gamma$ -ОН, карбонильная  $\Gamma=O$ , карбоксильная  $\Gamma-CO(OH)$ , эфирная  $\Gamma-CO-OR$ , различные лактонные группировки и т. д., где  $\Gamma$  — ароматический гексагон,  $R$  — органический радикал. Эти группы обеспечивают ионообменные свойства, служат активными центрами для адсорбции полярных компонентов и т. д. (более подробно см. в [3]).

Перейдем теперь к способам получения ПУМ.

### 16.3. ТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПУМ ИЗ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

Ассортимент углеродсодержащих материалов, которые могут быть использованы для получения ПУМ, широк. В промышленном производстве ПУМ используются каменные и бурые угли, торф, древесина, скорлупа орехов (прекрасные ПУМ получают из кокосовой скорлупы!), полимеры, нефть- и коксохимические пеки, но описано получение ПУМ и из пекарских дрожжей, споропеллина (оболочки спор и пыльцы), многочисленных сельскохозяйственных отходов, например, жмыха, перспективны микропористые ПУМ из скорлупы кедрового ореха и т. д. Особый интерес представляет получение ПУМ из различных углеродсодержащих отходов, потенциально способных загрязнять окружающую среду, и перерабатывать их в ПУМ, используемые для защиты окружающей среды. Здесь интерес представляют и не очень качественные, но дешевые ПУМ, полученные из дешевого сырья по упрощенной технологии, которые могут сжигаться после одноразового использования (что дешевле их регенерации). Сырьем для таких ПУМ является, например, кора,

лигнин, засоренные опилки и другие отходы, которые в огромных количествах накапливаются в производстве целлюлозы, при деревопереработке и т. д.

Основы современных традиционных технологий получения ПУМ из твердых углеродсодержащих предшественников изложены в двух патентах Р. В. Острийко (1900—1901), работавшего в Австрии и Германии, они базируются на так называемой физической или химической активации [3, 4].

### 16.3.1. Стадия коксования при получении ПУМ методом «физической активации»

Типовая схема этого метода включает стадии подготовки сырья (его сепарацию, дробление, сушку и др.), коксование (термообработку без доступа окислителя с получением полукокса при 773—823 К и кокса при 773—1173 К), формовку с введением углеродсодержащего связующего (каменноугольный или нефтяной пек, смолы, отходы полимерного производства с достаточно низкой температурой размягчения), сушку и термообработку гранул, активацию (термообработка в присутствии окислителя при 973—1273 К).

Мы не будем подробно останавливаться на крайне сложной и не до конца понятной химии пиролитических процессов при коксовании. В конечном итоге основная задача этой стадии — удалить легколетучие компоненты, максимально повысить удельное содержание углерода, создать пористый материал с достаточно большой поверхностью и пористостью, равномерно распределенной по всему объему, которые необходимы для эффективной последующей активации (газификации). Отметим лишь, что общий термодинамический анализ пиролиза углеродсодержащих [6] позволяет выделить три основные группы процессов и механизмов: а) реакции крекинга и дегидрогенизации неароматических молекул; б) циклизации углеводородных цепей с  $n \geq 6$  в ароматику с отрывом побочных цепей; в) поликонденсации ароматики в более стабильные полиядерные арены. В совокупности — это реакции расщепления (деструкции) и синтеза с рекомбинацией (консолидацией), в итоге приводящие к накоплению плоских образований из гексагонов — предшественников графенов. Одновременно эти реакции сопровождаются выделением побочных газообразных продуктов, захватывающих часть углерода.

Выход кокса  $\beta_k$  (определяемый как отношение оставшегося углерода к исходному) зависит от технологического режима коксования, дисперсности исходного материала и т. д., но ключевыми параметрами являются состав и структура исходного материала. В общем случае выход кокса может изменяться в широких пределах: от значений  $\beta_k = 0,25 + 0,30$ , характерных для коксов из древесины и целлюлозы, до  $\beta_k = 0,50 + 0,70$  для коксов из многих каменных углей. Хотя, например, при коксовании фенолформальдегидных смол  $\beta_k \sim 0,50$ , нейлона —  $\sim 0,10$ , полиэтилена —  $\sim 0,0$ , в то же время смесь 90 % полиэтилена с поливинилхлоридом позволяет повысить выход до  $\beta_k \sim 0,3$  и т. д. (см. в [3]).

По особенностям поведения при коксовании углеродсодержащие материалы (УМ) делят на термопластичные (ТПУМ) и термореактивные (ТРУМ).

В обоих случаях коксование сопровождается выделением газообразных продуктов пиролиза, но ТПУМ в некотором температурном диапазоне размягчаются, а затем снова отвердевают, что является следствием преобладания сначала реакций деструкции, а затем консолидации. В пределе такая пластификация может переводить весь материал в вязкотекучее состояние. Если такие ТПУМ в момент пластификации содержат много плоских полиароматических фрагментов — зародышей графенов, то ожигание способствует самопроизвольной параллельной ориентации таких фрагментов в локальные области (домены), приобретающие структуру мезофазы.

Схема образования мезофазы показана на рис. 16.3. В исходном состоянии *a* углеродный материал состоит из разупорядоченных зародышей графенов, между которыми размещены различные функциональные группы и углеводородные радикалы. Эти дополнительные группы, как и непосредственные мостиковые связи между графенами, исполняют роль «стопоров» или «замков».

В ходе пиролиза эти «замки» разрываются, частично преобразуясь в низкомолекулярные фрагменты (см. рис. 16.3, б), которые до момента удаления из межслоевого пространства в виде газа играют роль своеобразной смазки («шариков в шарикоподшипнике»), обеспечивая скольжение и переориентацию графенов, способствуя их росту и образованию ориентированных доменов постепенно увеличивающихся размеров. Этим и объясняется проявление термопластичности и последующий переход к коксам с турбостратной структурой после полного удаления (газификации) «смазки» и отверждения системы (см. рис. 16.3, в).

Именно отсутствием «смазки» объясняется непластичность антрацитов, где уже в исходном состоянии много графенов, но мало «смазки», дополнительное введение которой и в этом случае приводит к пластификации с образованием мезофазы. Коксы из торфа и слишком «молодых» каменных углей также непластичны — они слишком разупорядочены, много «смазки», но мало графенов или их

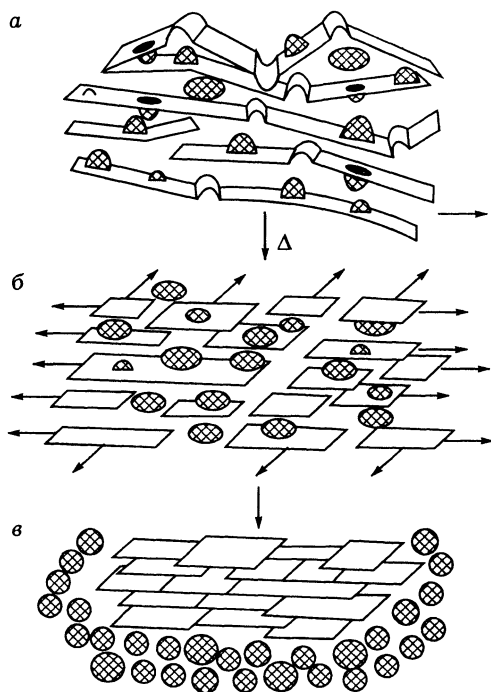


Рис. 16.3. Схема текстурных трансформаций коксующихся углей при пиролизе по Спиро [3]:

Плоские фрагменты — полиароматические графены, выступы — алифатические радикалы и функциональные группы, штриховкой выделены свободные низкомолекулярные фрагменты; *a*—*в* — последовательные стадии пиролиза. Поясн. см. в тексте.

близких предшественников. Однако, и их можно пластифицировать, смешивая, например, с антрацитами и другими «старыми» по метаморфизму углями.

Подобные углеродные мезофазы могут быть выделены методами селективного растворения, например, из нефтяных и каменноугольных пеков, образующихся из соответствующих смол и состоящих из многоядерных ароматических и гетероциклических соединений переменного состава. Они широко используются для получения высокопрочных углеродных волокон — основы углерод-углеродных и других композитов. Такие волокна получают путем экструзии горячей вязкой мезофазы через фильеры с дополнительной вытяжкой, способствующей лучшей ориентации графенов вдоль оси волокна, далее такие ориентированные волокна относительно легко графитизируются. Другой распространенный способ получения углеродных волокон с мезофазовой структурой основан на карбонизации предварительно сформированных волокон из вискозы (продукт первичной переработки целлюлозы) или полиакрилнитрила. При этом вискоза практически не проявляет термопластичности, а мезофазовая ориентация исходных макромолекул обеспечивается за счет введения растворителя («смазки») с последующим его удалением после экструзионной формовки с вытяжкой.

Последнее время такие мезофазные волокна широко используются и для получения микропористых ПУМ путем их дополнительной активации. Однако неуправляемая пластификация УМ обычно вредна, так как образование вязкопластичной массы с одновременной газификацией способствуют исчезновению исходной пористости, образованию только крупных макропор и кратеров — следов от выделившихся пузырьков газа. Такие коксы имеют малую удельную поверхность (десятки  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и, соответственно, низкую активность при последующей газификации (активации). По этим причинам ТПУМ в традиционных технологиях получения ПУМ использовались крайней ограниченно, явное предпочтение отдавалось ТРУМ. Но современные технологии преодолевают этот недостаток. Термопластичность регулируется введением добавок или проведением термоокислительных обработок, приводящих к дополнительной сшивке фрагментов за счет образования эфирных  $\text{—O—}$  и других «связок» при контролируемой обработке кислородом воздуха. Возможно и удаление химически более активной неорганизованной низкомолекулярной фазы методами экстракции или газификации. Эти ухищрения связаны с тем, что системы с упорядоченной мезофазой перспективны для производства углеродных молекулярных сит (УМС) и других микропористых ПУМ [3].

Традиционные технологии ПУМ для задач газоочистки базируются на использовании ТРУМ с жестко «сшитым» исходным 3D-каркасом, при пиролизе которого преобладают механизмы консолидации. Здесь удаление малых фрагментов твердой фазы уже на начальном этапе термообработки сопровождается развитием микропористости, что позволяет использовать многие такие коксы в качестве УМС без дополнительной активации. В типичных случаях их удельная поверхность достигает нескольких сотен  $\text{м}^2/\text{г}$ , объем —  $0,12 + 0,15 \text{ см}^3/\text{г}$  с явным проявлением молекулярно-ситовых эффектов. Эти

эффекты проявляются, например, в том, что объем и поверхность, доступные для азота при 77 К, гораздо меньше доступных для  $\text{CO}_2$  при 273 + 293 К, что указывает на образование пор размером ~0,4 нм, возникающих, например, при удалении одного дефектного графенового слоя из «пачки» графенов. Наиболее эффективные УМС получены на основе коксов из поливинилиденхлорида (ПВХД), полихлорвинила (ПХВ), сарана (сополимера ПВХД и ПХВ), фенолформальдегидных и фуриловых смол и т. д. [3].

Термическая обработка в инертных средах оказывает большое влияние на структуру и текстуру кокса. Общая схема трансформаций, происходящих в широком температурном диапазоне, приведена на рис. 16.4.

Генеральная схема трансформаций по Маршу и Гриффитсу (см. рис. 16.4, а) отражает общий путь перехода от углеродсодержащих твердых предшественников к графиту. Эти трансформации — результат совместного действия реакций деструкции и консолидации, в ходе которых удаляются гетероатомы и часть углерода, осуществляется переход остальной части углерода из  $sp^3$  в  $sp^2$  гибридизованную форму с образованием графенов. Происходит разрушение «вертикальных» и «горизонтальных» связей между графенами и другими фрагментами, увеличивается структурная упорядоченность в пределах отдельных пачек, приводящая к снижению межплоскостного расстояния  $d_{002}$ . Далее развиваются взаимноориентация и коалесценция соседних графенов, проявляющиеся в увеличении размеров первичных структурных элементов — их параметров  $L_C$  и  $L_A$  (аналог процессов спекания неорганических систем).

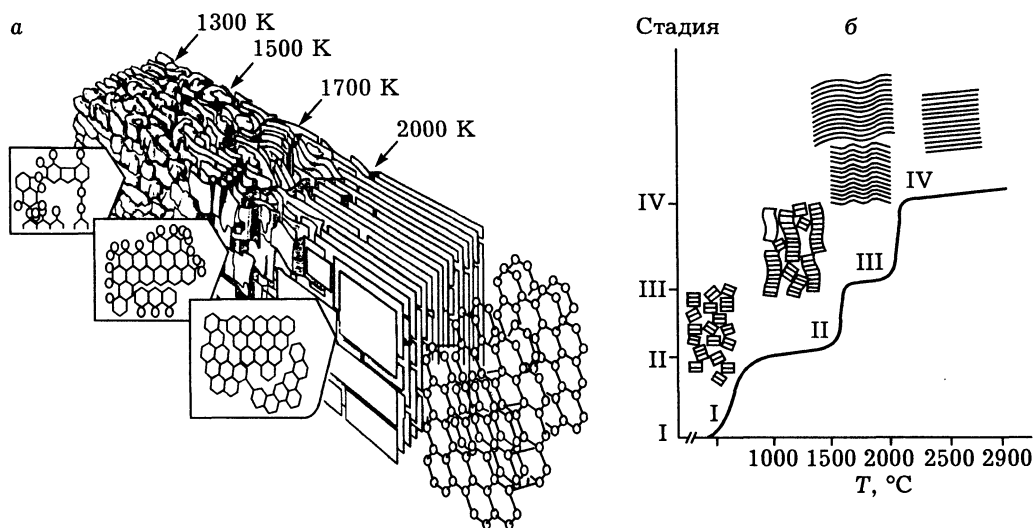


Рис. 16.4. Генеральная схема термических трансформаций углерода по Маршу и Гриффитсу (а) и Оберлину (б); I—IV — характерные стадии. Ост. поясн. см. в тексте.

На рис. 16.4, б показана другая иллюстрация этой же генеральной схемы превращений, основанная на прецизионных ЭМ и XRD исследованиях Оберлина с соавторами [7]. Здесь можно выделить стадию I образования полуклина, где появляются малые кластеры, состоящие из 2—3 приблизительно параллельно упакованных графенов небольшого размера. На стадии II формирование кокса сопровождается удалением основной части гетероатомов и алифатических групп, препятствующих росту и регулярной упаковке графенов. В результате здесь образуются микрокристаллиты — домены мезофазы с турбостратной структурой и многочисленными дефектами. Происходящая на этой стадии «вертикальная коалесценция» хорошо моделируется столбиками из монет со смещенными центрами. Дальнейшее повышение температуры на стадии III устраняет значительную часть дефектов и способствует «горизонтальной коалесценции» контактирующих графенов с образованием протяженных доменов, еще частично сохраняющих турбостратность. Высокотемпературная обработка на стадии графитизации IV приводит к «отжигу» дефектов и переходу от мезофазовой структуры к нормальной кристаллической структуре графита с характерным ближним и дальним порядком.

Температурная шкала на рис. 16.4, б соответствует трансформациям углеродсодержащих материалов, начальная структура которых описывается моделями типа пучка неглаженных лент, например, хорошо графитизируемого кокса из антрацена. Для менее графитизируемых материалов, моделируемых, например, комком мятой бумаги (см. рис. 16.2), температурная шкала сдвигается в сторону больших температур, и, например, для неграфитизируемого кокса из фенолформальдегидной смолы трансформации завершаются переходной областью на границе II и III стадий. Кроме того, эта шкала может существенно смещаться из-за наличия гетероатомов (O, S, N и др.), которые могут выступать в роли «стопоров», препятствующих эволюции углеродных систем. Для дополнительного развития пористости коксы в большинстве случаев подвергают активации.

### *16.3.2. Стадия активации при получении ПУМ методом «физической активации»*

На этой стадии кокс подвергается термоокислительной обработке при 773—1273 К в токе паров воды, CO<sub>2</sub> или воздуха (последний — часто с пониженным содержанием кислорода). Происходит селективное удаление наиболее разупорядоченных форм углерода, функциональных групп с гетероатомами, продолжаются процессы пиролиза и спекания. Исследования газификации графита показывают, что скорость окисления его «торцевых» граней на порядок и более выше, чем базисной, это объясняет появление пор с характерными размерами, кратными толщине турбостратного слоя (т. е.  $\sim 0.34n$  нм, где  $n$  — число расположенных рядом выгоревших слоев).

Константы скорости активации графита в токе O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> соотносятся как 10<sup>4</sup> : 20 : 1,0, энергии активации равны соответственно 117, 169 и



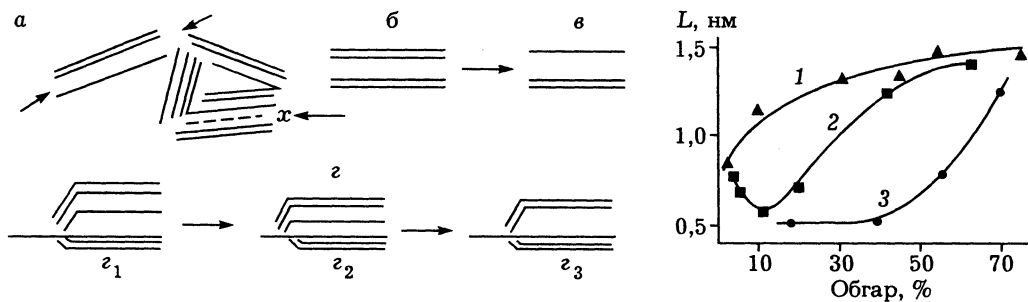


Рис. 16.5. Основные механизмы образования и роста микропор при газификации кокса: а — деблокировка пор за счет удаления перекрывающих их углеродсодержащих групп (x — удаляемая группа); б — выгорание графенового слоя в пачке из упорядоченных слоев; в — выгорание соседних слоев; з — спекание (коалесценция) пор с уменьшением ( $z_2$ ) или увеличением ( $z_3$ ) размера пор. Справа — типичные графики изменения ширины пор  $L$  в зависимости от степени обгара  $\gamma$ . 1—3 — см. в тексте.

279 кДж/моль. Поэтому активацию воздухом обычно проводят при 623—723 К, парами воды — при 1123—1173 К и в токе  $\text{CO}_2$  — при 923—1023 К. Окислительная газификация сопровождается потерями массы твердой фазы, которые выражаются через степень обгара  $\gamma$  или долю оставшегося углерода  $\beta_A$  (величина  $\gamma = 1 - \beta_A$ ). Поэтому отношение массы активированного продукта к массе исходного углеродсодержащего компонента с учетом потерь при карбонизации определяется произведением  $\beta_A \beta_K$  и обычно составляет 0,1 + 0,2. В ходе обгара наблюдается увеличение размера микропор, их объем возрастает до максимума (обычно — при  $\gamma \sim 0,40 + 0,50$ ), а далее снижается. Максимум объема мезопор обычно находится при  $\gamma > 0,50 + 0,70$ , активацию проводят до заданных значений  $\gamma$ , определяемых назначением ПУМ.

Основные механизмы образования и роста микропор при газификации кокса схематично показаны на рис. 16.5.

Графики зависимости  $L(\gamma)$  типа 1 можно объяснить последовательным действием механизмов а—в, типа 2 — действием механизма а с дальнейшим переходом к механизмам б—з, типа 3 — преимущественным развитием крупных пор за счет их деблокировки с переходом к механизму з. Действие механизма а может сопровождаться резким ростом объема микропор при очень малых значениях  $\gamma$ , так, например, при активации кокса из торфа уже при  $\gamma \sim 0,01$  объем микропор  $V_{\mu}$  возрастает от 0,03 до 0,20  $\text{см}^3/\text{г}$ , а при дальнейшем обгаре до  $\gamma = 0,25$  увеличивается всего до 0,27  $\text{см}^3/\text{г}$  [3,4].

### 16.3.3. Получение ПУМ методом «химической активации»

Этот метод используется в основном для получения ПУМ из торфа, древесины (опилки), лигнина, лигнита (бурый уголь), сельскохозяйственных отходов и других некарбонизованных исходных материалов, отличающихся повышенным (по сравнению с коксом) содержанием водорода и кислорода.

Трансформация такого сырья в ПУМ осуществляется под действием: 1) кислотных катализаторов типа  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $K_2S$ ,  $H_3PO_4$  или 2) окислительно-восстановительных катализаторов (карбонаты или оксиды преимущественно щелочных металлов), способных восстанавливаться углеродом и окисляться кислородом (катализаторы этой группы используются обычно в присутствии газа-окислителя).

Обе группы катализаторов активируют трансформации алифатических соединений, почти не затрагивая арил-арильные С–С связи, приводят к селективному удалению кислорода, водорода и других гетероатомов с одновременной карбонизацией и активацией при температурах обычно ниже 923 К. В итоге получают ПУМ, структура и текстура которых подобна получаемым методом «физической активации», что позволяет допускать и достаточную идентичность происходящих трансформаций.

Главные преимущества этого метода — сокращение продолжительности процесса, а также снижение температуры и потерь на газификацию. Однако велики и недостатки: необходимость введения больших количеств катализатора (~0,5 + 1,0 массы к массе сырья), дополнительная стадия отмывки, проблемы с повторным использованием катализатора. Следует отметить и интересную особенность данного каталитического метода: в обычном гетерогенном катализе транспортирующим флюидом являются газообразные или жидкие реагенты, а в данном случае для обеспечения контакта флюидом должен быть или катализатор, или пластифицирующиеся реагенты. Хотя торф, лигнит и целлюлоза в обычных условиях пиролиза ведут себя как явно терморезистивные материалы (лигнит может пластифицироваться), многие из используемых катализаторов в условиях реакции при 673—973 К плавятся и смачивают поверхность УМ, что, по-видимому, и обеспечивает условия контакта и одновременно объясняет необходимость его введения в больших количествах.

Однако при исследовании химической активации лигнита в присутствии  $K_2CO_3$  ( $T_{пл} = 1164$  К) в диапазоне температур ниже и выше  $T_{пл}$  обычно получают гладкие без изломов аррениусовские графики зависимости активности от температуры. Кроме того,  $CaCO_3$ , который не плавится, а разлагается при 1102 К, при 923 К ведет себя как активный катализатор. Но эти результаты не противоречат концепции «плавление—растекание», если учесть возможность размерных эффектов, влияние примесей, снижающих температуру плавления катализатора и т. д., хотя возможны и альтернативные объяснения.

Здесь же можно отметить любопытный эффект, обнаруженный при газификации графита в окислительной среде в присутствии металлов или их соединений, восстанавливающихся углеродом до металла. Оказалось, что газификация в присутствии Fe, Ag, Mn, Ti и других металлов, плохо смачивающих поверхность графита, приводит к образованию «вертикальных колодцев» на базисной грани графита, полученных в результате газификации с миграцией частицы металла по нормали к базисной грани. Металлы, хорошо смачивающие графит (Co, Ni, Zn, Pt, Cu, Cd), мигрируют по поверхности, образуя канавки со случайной, а в присутствии V — ориентированной морфо-

логией. Но «чистота» этих эффектов зависит от дефектности базисной грани графита, а Pb, Mo, Ir, Rh, Pd, Ni, Mn на дефектной поверхности могут проявлять оба типа поведения. Эти эффекты используются для развития мезопор с размерами, близкими размеру нанесенных частиц металла. Металлические Ni, Co, Fe проявляют подобное поведение и в присутствии  $H_2$  за счет газификации углерода до  $CH_4$ , а их самопроизвольная миграция по пленке аморфного пироуглерода в нейтральной среде сопровождается образованием «трека» из более упорядоченного углерода. Механизм этого любопытного явления обсуждается в конце раздела 16.5.

Недостаток ПУМ, получаемых из природного сырья, — в их высокой зольности в виде соединений железа, алюминия, кремния, щелочных и щелочно-земельных металлов. Часть этих соединений малорастворима, а их трудно контролируемый состав и содержание могут оказывать влияние на механизмы процессов в ходе получения ПУМ и их дальнейшего использования. Это является причиной поиска новых технологий получения ПУМ с контролируемым составом. Другие причины — создание мезопористых ПУМ с высокими механическими и другими свойствами. Новое поколение ПУМ получают из углеродсодержащих газов — природного, попутных, очищенных газообразных органических отходов и др.

#### 16.4. ПОЛУЧЕНИЕ ПУМ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Наиболее типичные представители таких пористых и дисперсных углеродных материалов — это сажи (называемые в последнее время техническим углеродом), покрытия из пироуглерода и сибуниты.

##### 16.4.1. Технический углерод (сажи) и пироуглерод

Технический углерод (ТУ) получают пиролизом многих углеродсодержащих соединений в газовой фазе при 800—2000 °С. Детальные химические механизмы происходящих при этом реакций сложны и во многом до сих пор дискуссионны. Наиболее подробно исследован пиролиз метана, где при 800 + 1000 °С основными первичными продуктами являются атомарный углерод, водород и ацетилен. Последний трансформируется по основной схеме: ацетилен → бензол → нафталин → антрацен → фенантрен (или аценафтилен) и далее в более сложные полиароматические молекулы с убывающим атомным отношением Н/С — графены. Далее графены объединяются в кластеры — пачки толщиной в 2—4 молекулярных слоя, а затем и в более крупные агрегаты, образуя зародыши частиц ТУ, которые растут путем присоединения отдельных графенов, кластеров или агрегатов.

Схема образования и осаждения продуктов пиролиза показана на рис. 16.6, где позиции а—г соответствуют последовательному повышению температуры, а рис. 16.6, в показывает изменения плотности сажи и углеродных осадков.

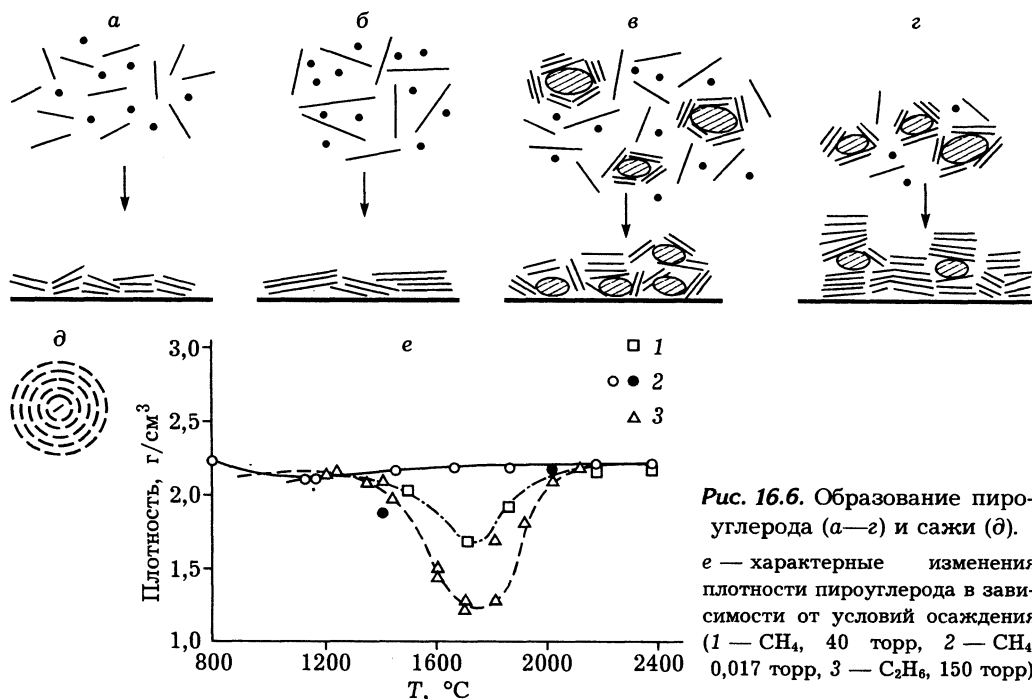


Рис. 16.6. Образование пироуглерода (а—г) и сажи (д). е — характерные изменения плотности пироуглерода в зависимости от условий осаждения (1 —  $\text{CH}_4$ , 40 торр, 2 —  $\text{CH}_4$ , 0,017 торр, 3 —  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 150 торр).

Образование частиц ТУ происходит по гомогенному механизму и требует пересыщения. Поэтому если в зоне интенсивного пиролиза есть какая-либо достаточно большая поверхность, то углеродные продукты осаждаются преимущественно на этой поверхности по гетерогенному механизму, формируя углеродное покрытие, называемое пироуглеродом (ПУ). При температуре  $T \sim 800\text{--}900^\circ\text{C}$  в газовой фазе образуются графены и их кластеры малого размера (см. рис. 16.6, а), что обеспечивает довольно плотную их упаковку на поверхности осаждения. Повышение температуры до  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$  несколько увеличивает размер кластеров, но еще слабо влияет на плотность их упаковки на поверхности (см. рис. 16.6, б). При  $T \sim 1500\text{--}1800^\circ\text{C}$  начинается формирование частиц ТУ уже в газовой фазе по гомогенному механизму в виде рыхлых агрегатов (см. рис. 16.6, в). В этом диапазоне наблюдается снижение плотности, как ТУ, так и покрытий на поверхности (см. рис. 16.6, е). Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению в газовой фазе жидкоподобных частиц сажи (см. рис. 16.6, г, д), самоуплотняющихся под действием капиллярных сил, что приводит к росту плотности, как ТУ, так и ПУ (см. рис. 16.6, е).

В промышленности выпускаются ряд типов ТУ. Канальные и печные сажи получают в условиях неполного сжигания углеводородов при  $1500\text{--}1700\text{ K}$  в диффузионном пламени (канальные) или турбулентном потоке (печные) с резким охлаждением водой последних. В российской номенклатуре эти

сорта ТУ обозначают индексами К и П, их наиболее популярные зарубежные аналоги — Сферон, Карболак, Могул (тип К) и Вулкан, Стерлинг (тип П). Эти типы ТУ формируются в виде очень рыхлых агрегатов (насыпная плотность  $\Delta \approx 0,06 + 0,08 \text{ г/см}^3$ , после механического уплотнения  $\approx 0,30 + 0,31 \text{ г/см}^3$ ) с удельной поверхностью  $A \approx 80 + 300 \text{ м}^2/\text{г}$  (тип К) и  $A \approx 20 + 120 \text{ м}^2/\text{г}$  (тип П). Третий распространенный промышленный сорт — термические сажи (индекс Т, зарубежные аналоги — Р-33 и Термакс), получаемые пиролизом без доступа воздуха при  $1570 + 1670 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для таких саж характерны низкая удельная поверхность ( $6 + 10 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и высокая насыпная плотность  $\Delta$  ( $0,28 + 0,35 \text{ г/см}^3$ ). К этой же группе относится ацетиленовая сажа, получаемая термическим разложением ацетилена (или взрывом) при  $2800 + 3200 \text{ К}$  ( $A = 60 + 70 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $\Delta \approx 0,06 \text{ г/см}^3$ ).

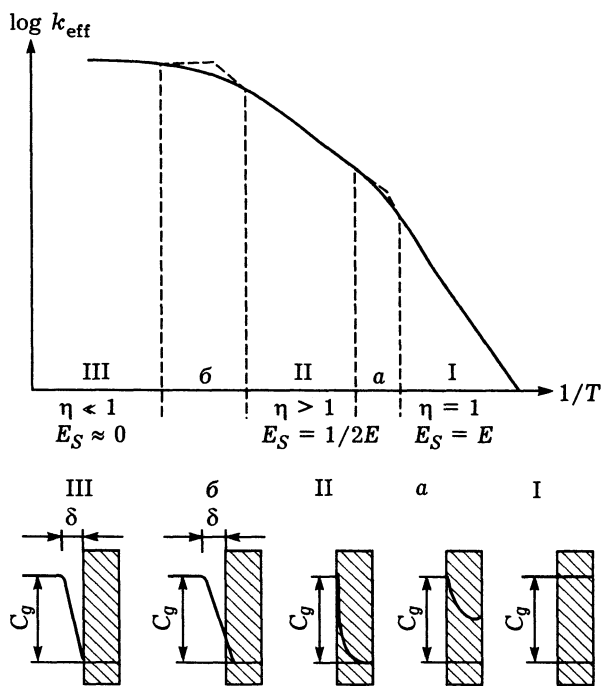


Рис. 16.7. Скорость реакции пиролиза  $k_{\text{eff}}$  и характерные места локализации пироуглерода в зависимости от обратной температуры ( $1/T \text{ [K]}^{-1}$ ) при осаждении ПУ в пористой матрице:

I — кинетическая, II — внутридиффузионная, III — внешнедиффузионная области протекания реакции,  $a$ ,  $\delta$  — промежуточные зоны,  $E_S$  и  $E$  — кажущаяся и действительная энергии активации,  $C_0$  — концентрация газа,  $\delta$  — граничный диффузионный слой,  $\eta$  — степень использования объема пористого пространства.

Суммарное мировое производство катализаторов достигает сотен тысяч тонн в год, а выпуск ТУ — десятков миллионов тонн в год из-за широкого их использования в резинотехнической промышленности (на изготовление каждой автомобильной покрышки расходуется в среднем 7 кг ТУ), производстве типографских красок, различных углеграфитовых изделий — от электротехнических щеток до графитовых замедлителей в ядерных реакторах и т. д. и т. п. [3]. Следует отметить и непрерывно расширяющееся использование ПУ для создания различных покрытий. Одно из наиболее развиваемых направлений последних десятилетий — использование ПУ в углерод-углеродных композиционных материалах, где свободное пространство матрицы из высокопрочного углеродного волокна заполняется ПУ с последующей графитизацией. Здесь важная проблема — полное за-

полнение всего свободного объема матрицы, так как наличие замкнутых и, особенно, открытых пор, не заполненных ПУ, резко снижает механические свойства получаемого композита.

На рис. 16.7 показано влияние температуры на скорость осаждения и места локализации ПУ в пористой матрице. Согласно графику зависимости скорости реакции  $k_{\text{eff}}$  от обратной температуры  $T^{-1}$ , в области I скорость превращения лимитируется скоростью реакции, ПУ осаждается во всем внутреннем объеме пористого пространства. В зоне II скорость осаждения лимитируется диффузией в объеме матрицы и ПУ осаждается преимущественно в зоне, примыкающей к внешней поверхности, в области III лимитируется подвод исходных газовых компонентов к внешней поверхности матрицы, на которой и происходит преимущественное осаждение ПУ. Соответствующий выбор оптимального режима позволяет проводить контролируемое осаждение ПУ в заданных зонах пористого пространства или на внешней поверхности матрицы.

#### 16.4.2. Сибуниты

*Сибуниты* — это новый класс углеродных материалов, разработанный в Институте катализа СО РАН совместно с отделом ИКСО РАН и КТИТУ СО РАН, перспективный в качестве адсорбентов и носителей катализаторов. Сибуниты получают осаждением продуктов пиролиза бутан-пропановой смеси при 800—900 °С на гранулированную сажу в реакторе кипящего слоя с последующей активацией в присутствии  $\text{CO}_2$  или паров воды. Принципиальная схема формирования и активации сибунитов показана на рис. 16.8.

Стадию осаждения ПУ на пористые гранулы сажи называют стадией уплотнения (стадия *a*). В ходе этой стадии пористое пространство исходных гранул сажи может быть заполнено ПУ при желании практически полностью. Наблюдаемые изменения объема пор описываются уравнением  $V_{\Sigma} = V_{\Sigma 0} - \xi Y / \rho_c$ , где  $V_{\Sigma}$  и  $V_{\Sigma 0}$  — суммарный объем пор в гранулах сибунита и исходных гранулах сажи соответственно, отнесенный к массе исходной сажи,  $Y$  — количество осажденного ПУ в г ПУ/г исходной сажи,  $\rho_c$  — плотность ПУ,  $\xi$  — доля ПУ, осажденного в объеме гранул (ос-

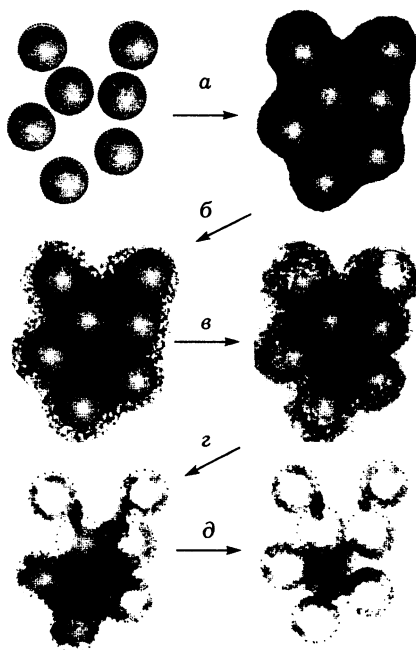


Рис. 16.8. Схема формирования текстуры сибунита путем нанесения пироуглерода на гранулированную сажу (*a*).

*б—д* — последовательные стадии активации.

тальное — на внешней поверхности). Кинетический режим осаждения в реакторе кипящего слоя в принципе позволяет распределять ПУ достаточно равномерно по всей поверхности первичных глобул сажи в виде графенов или кластеров, образовавшихся в газовой фазе. В этом случае при  $\xi \sim 1,0$  предельные значения  $Y$  определяются пористостью исходных гранул, а изменения удельной поверхности описываются уравнением (11.14) модели ХРС ([3], см. главу 11).

Изменения текстуры при возрастающей степени обгара  $\gamma$  показаны на рис. 16.8, б—д. На начальной стадии активации б образуются преимущественно микропоры размера  $\sim 1,2$  нм. Это результат выгорания наиболее дефектных кластеров ПУ, состоящих в среднем из трех графеновых слоев. Но когда образующиеся поры достигают поверхности частиц сажи, преимущественно начинает выгорать именно последняя. Этот эффект обусловлен тем, что исходные сажи получены при  $1600\text{—}1800$  °С и имеют более разупорядоченную структуру, чем слои ПУ на их поверхности (см. рис. 16.6, е). При больших степенях обгара частицы сажи могут выгореть практически полностью с образованием губчатых структур (см. рис. 16.8, д). На этих стадиях происходит развитие объема пор и удельной поверхности, которые также описываются простыми соотношениями.

Технология синтеза сибунитов позволяет направленно изменять их текстурные характеристики практически во всем диапазоне, важном для задач катализа и адсорбции. Так, выбор дисперсности, условий механической обработки и формовки исходной сажи позволяет варьировать размер макропор в диапазоне  $10^2 + 10^4$  нм, мезопор — в диапазоне  $10^1 + 10^2$  нм, объем мезопор также регулируется количеством осажденного ПУ, степенью активации. Объем микропор с размерами около 1 нм управляется количеством нанесенного ПУ и степенью активации. В результате удельная поверхность сибунитов может изменяться в диапазоне  $1 + 800$  м<sup>2</sup>/г. Все это позволяет рассматривать сибуниты именно как новый класс пористых углеродных материалов широкого назначения. Следует добавить, что по механической прочности сибуниты существенно превосходят подавляющее большинство активных углей, полученных по традиционной технологии из твердых предшественников. Более детальное описание стадий и механизмов формирования текстуры сибунитов дано в работах [8, 9].

## 16.5. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ВОЛОКНИСТЫЙ УГЛЕРОД

Многие каталитические процессы переработки органических соединений сопровождаются побочными реакциями, приводящими к образованию кокса, который осаждается на поверхности катализатора и снижает его активность. В связи с этим огромные усилия были направлены на борьбу с коксованием [10]. Однако, поскольку коксование практически неизбежно, то интересно попытаться использовать этот процесс как полезный. Эта идея реализована на катализаторах, позволяющих получать из  $\text{CH}_4$  и других дешевых или попутных газов, в том числе отходов,  $200 + 300$  г углерода/г катализатора и более.

В результате образуется новый углеродный материал с содержанием до  $0,7 \div 0,3$  % примесей, соответствующих по составу исходному катализатору (это ниже, чем содержание примесей в природном цейлонском графите, который используется в качестве эталонного углеродного материала).

Основой таких катализаторов являются Ni, Fe, Co и их сплавы, а формирование волокнистого углерода обусловлено тем, что разложение углеродсодержащего предшественника происходит на одной грани частицы металла с получением углерода, который растворяется в металле и выделяется в виде графитоподобной фазы на другой грани. На рис. 16.9 показаны три основных типа формирования структуры углеродных волокон, образующихся в таких системах.

При разложении метана структуры типа I образуются на Fe и Co, типа II — на Ni, типа III — на Ni/Cu сплавах. Для примера рассмотрим более подробно формирование КВУ из  $\text{CH}_4$  на никелевом катализаторе при  $500\text{--}550$  °C (рис. 16.10), полагая, что эта схема формирования является достаточно универсальной [3, 9—11].

Исходный катализатор содержит 70—90 % Ni, остальное —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и алюмоникелевая шпинель, образующие фазу «связующего». Объемное содержание компонентов соответствует порогу задачи узлов теории перколяции, при котором изолированные кластеры «связующего» размещаются между кластерами Ni, препятствуя их чрезмерному спеканию в условиях реакции [12].

В позиции а показаны частицы Ni в исходном катализаторе. Позиции б и в соответствуют индукционному периоду. На этой стадии в результате каталитической реакции разложения  $\text{CH}_4$  частицы Ni насыщаются углеродом (и поэтому выделены черным цветом). Образование твердого раствора углерода в Ni ослабляет связи Ni—Ni, что приводит к некоторому спеканию частиц и их реконструкции. Реконструкция формирует каталитически активную грань Ni [100], на которой далее и происходит реакция с образованием атомарного углерода. Одновременно формируется грань Ni [111], которая по атомной структуре когерентна базисной плоскости графита, благодаря чему на этой грани выделение растворенного углерода в виде графитоподобной фазы не требует пересыщения.

В результате после реконструкции активной частицы катализатора углерод образуется преимущественно на каталитически активной грани [100] и диффундирует через частицу металла к грани [111], где выделяется в виде свернутых в конусы графитоподобных слоев, повторяя размеры и

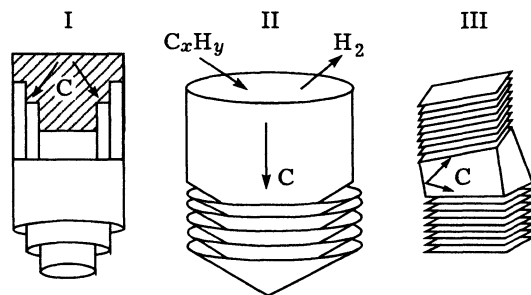


Рис. 16.9. Основные типы структуры каталитического волокнистого углерода:

I — концентрическая упаковка цилиндров; II — упаковка конических слоев; III — упаковка плоских слоев (типа колоды карт).



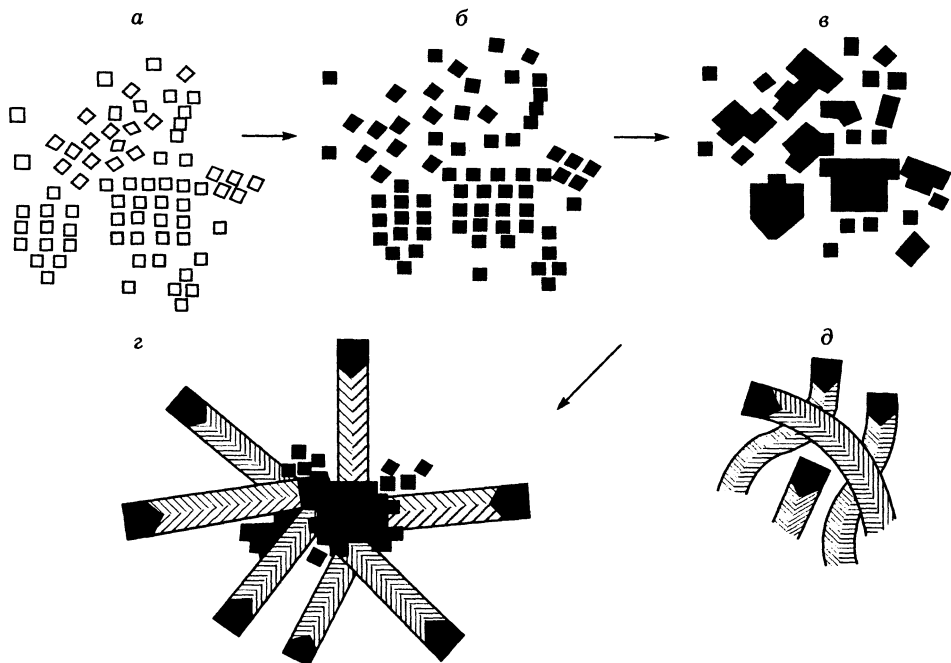


Рис. 16.10. Принципиальная схема получения КВУ на Ni катализаторе (по [3, 9—13]).

Поясн. см. в тексте.

форму этой грани (см. рис. 16.9, II). Образование углерода на грани [100] контролируется содержанием водорода, способствующим обратной реакции газификации углерода. В свою очередь, выделение слоев углерода на грани [111] сопровождается образованием углеродного волокна с частицей катализатора в головной части, которая, как ракета, отталкивается растущим «хвостом» от других частиц (см. рис. 16.10, з). В результате катализатор разрушается, превращаясь в клубок из переплетенных углеродных волокон (см. далее рис. 16.12, а). Рост волокна замедляется при изменении соотношения  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  или из-за диффузионных ограничений в пространстве между растущими волокнами (см. рис. 16.10, д) и прекращается полностью из-за постепенных потерь металла, атомы которого могут изоморфно замещать углерод в графитовых слоях, интеркалироваться в межслоевые промежутки турбостратного углерода и т. д.

Итак, углерод непрерывно образуется на грани [100], растворяется, диффундирует через металл и выделяется на грани [111] в виде графитоподобных слоев фазы углерода. Впервые это явление, называемое иногда механизмом карбидного цикла, описано в работах [17—20]. Движущая сила процесса переноса углерода обусловлена тем, что химический потенциал  $\mu_1$  атомарного углерода, образующегося на поверхности грани [100], больше химического потенциала  $\mu_2$ , соответствующего раствору C/Ni, а химический потен-

циал графитоподобного углерода  $\mu_3$  меньше потенциала  $\mu_2$ , в результате суммарная движущая сила определяется разницей  $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_3$ . Но в этом процессе активны лишь частицы Ni с размерами, ограниченными определенным диапазоном, который зависит от условий среды и компонентов-участников. При разложении  $\text{CH}_4$  на Ni при 500—600 °C оптимален диапазон размеров 30—100 нм. Частицы с размерами, превышающими оптимальный, малоактивны из-за большого пути диффузии углерода, скорость образования которого выше скорости отвода, и в результате активная поверхность таких частиц зачехляется углеродными отложениями. Причина низкой активности частиц меньшего размера, по-видимому, в том, что выделяющиеся слои графитоподобного углерода вместо естественной для них плоской формы вынуждены искривляться, подстраиваясь под форму зоны их выделения. Но искривление поверхности приводит к увеличению значений химического потенциала в соответствии с общим термодинамическим уравнением  $\mu = \mu_0 + 2\sigma/r$ , где  $r$  — радиус кривизны,  $\mu_0$  — химический потенциал для плоской поверхности. В результате уменьшение  $r$  снижает движущую силу переноса. При некоторых малых  $r$  наступает момент, когда  $\Delta\mu = 0$ . Но этот эффект не мешает малым неактивным частицам спекаться, в том числе до частиц оптимального размера. Аналогично, слишком крупные частицы могут самодиспергироваться из-за напряжений, возникающих при неоднородном их насыщении (обусловленных тем, что при образовании твердого раствора C/Ni значения коэффициента Пиллинга—Бедворта  $\Delta_{\text{ПБ}} > 1,0$ ). Таким образом, существует принципиальная возможность и активации частиц неоптимального размера [3].

Рассмотренная схема формирования КВУ включает растворение атомарного углерода в никеле. Кратко остановимся на этой проблеме [21]. Известно, что большинство переходных металлов образует с углеродом так называемые карбиды внедрения, атомы углерода в которых располагаются в октаэдрических вакансиях в регулярной плотноупакованной структуре металла. Но свойства таких первичных структурных групп и, соответственно, образующегося карбида радикально зависят от соотношения атомных размеров углерод/металл [2]. В металлах с атомным радиусом более 0,13 нм углерод свободно размещается в таких вакансиях и стабилизирует решетку металла, что объясняет необычно высокие температуры плавления (3000—4800 °C), большую твердость и металлическую электропроводность таких карбидов [1]. Однако атомные радиусы Fe (0,126 нм), Co (0,125 нм) и Ni (0,124 нм) меньше критического размера 0,13 нм, поэтому их карбиды гораздо менее стабильны и химически более активны, гидролизуются водой или разбавленными кислотами, взаимодействуют с углеводородами и т. д. [2]. В решетке таких карбидов атомы углерода непосредственно взаимодействуют между собой и в первом приближении образуют углеродные цепи, проходящие через очень искаженные решетки металлов. Расстояние C—C в такой цепи ~0,165 нм, т.е. больше длины обычной одинарной связи, равной 0,154 нм, но меньше расстояния 0,34 нм между слоями углерода в графите. Наличие таких углеродных цепей допускает «эстафетный» механизм диффузии угле-

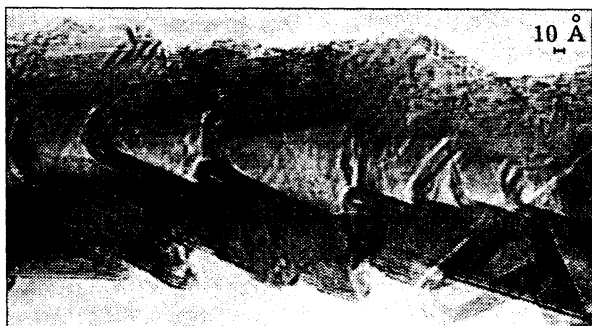


Рис. 16.11. Снимок волокна КВУ, полученного при разложении СО на FeCo катализаторе при 673 К с последующей отмывкой в HCl и термообработкой при 3173 К в инертной среде (по [14]).

$Ni_x$ , существующих только в условиях реакции с непрерывным подводом и отводом углерода и энергии. В этом случае активная частица катализатора и окружающая ее среда могут рассматриваться как типичная диссипативная система, существующая только в условиях непрерывного массо- и энергообмена, а снижение обмена сопровождается деструкцией на углерод и металл [21]. То же относится и к кобальту. Кажущимся исключением является  $Fe_3C$  с температурой плавления 1650 °С, но этот карбид малоактивен в рассматриваемых ниже процессах, а активной формой являются, по-видимому, другие, менее стабильные его формы.

Диссипативная схема объясняет также и причины переплетения волокон КВУ в клубок. Действительно, баланс реального процесса включает значения концентраций  $CH_4$ ,  $H_2$  и скоростей образования, диффузии и выделения углерода. Любые нарушения этого баланса влияют на выход КВУ и морфологию. Но в растущем трехмерном агрегате из множества волокон практически неизбежны локальные градиенты температуры и концентрации газообразных компонентов, а движущаяся активная головная часть волокна может периодически попадать в зоны с разными локальными условиями. При этом уменьшение подвода углерода в объем частиц может приводить к разложению карбида на металл и углерод, а увеличение подвода — к образованию карбида. Соответствующие твердофазные превращения сопровождаются заметными изменениями объема твердой фазы (коэффициент Пиллинга—Бедворта!), которые могут инициировать силовые импульсы, приводящие к случайным изменениям направления дальнейшего перемещения активной частицы. Такой общий механизм подтверждается, например, электронно-микроскопическими снимками типа показанного на рис. 16.11.

Данный образец КВУ предварительно подвергался кислотной обработке, которая привела к удалению металла, а последующая высокотемпературная обработка повысила упорядоченность углеродных слоев, что позволило более

рода, когда введение атома углерода в один конец цепи приводит к выталкиванию природного атома на другом ее конце. По-видимому, именно этими факторами и объясняется высокая каталитическая активность именно этих металлов в образовании КВУ.

Так, стехиометрический карбид  $Ni_3C$  в обычных условиях не стабилен уже при 300 °С. Однако в ряде работ показано образование метастабильных карбидов типа

контрастно выделить их ориентацию. Из приведенного снимка ясно видно, что перемещение активной частицы металла (слева направо) происходило скачкообразно.

Альтернативное объяснение изгибания волокон может быть основано на том, что сближение активной зоны с препятствиями, создающими диффузионные затруднения в подводе  $\text{CH}_4$ , может заставлять «голову» огибать эти препятствия. Это может быть обусловлено появлением механического момента вращения из-за неодинакового подвода реагентов к разным сторонам одной и той же частицы. По-видимому, в механизме искривления растущих волокон действуют оба этих и другие возможные факторы. Еще одна примечательная особенность текстуры КВУ — однородность и самовоспроизводимость, также соответствующая диссипативному механизму. Диаметр волокон определяется размерами активных частиц металла, а воспроизводимость упаковки волокон — диффузионными ограничениями в подводе  $\text{CH}_4$ . Поэтому в рыхлоупакованных участках, где подвод  $\text{CH}_4$  больше, происходит более интенсивный рост волокон, который регулируется изменениями плотности их упаковки. В результате после индукционного периода распределение объема пор по характерным размерам и другие удельные текстурные характеристики КВУ практически не зависят от количества образовавшегося углерода [13].

В итоге образуется КВУ в виде плотного клубка из углеродных волокон диаметром 30—100 нм и длиной в несколько мкм (рис. 16.12, а).

Удельная поверхность различных типов КВУ изменяется в диапазоне 100—300 м<sup>2</sup>/г, объем пор — 0,25—0,70 см<sup>3</sup>/г при среднем размере пор между

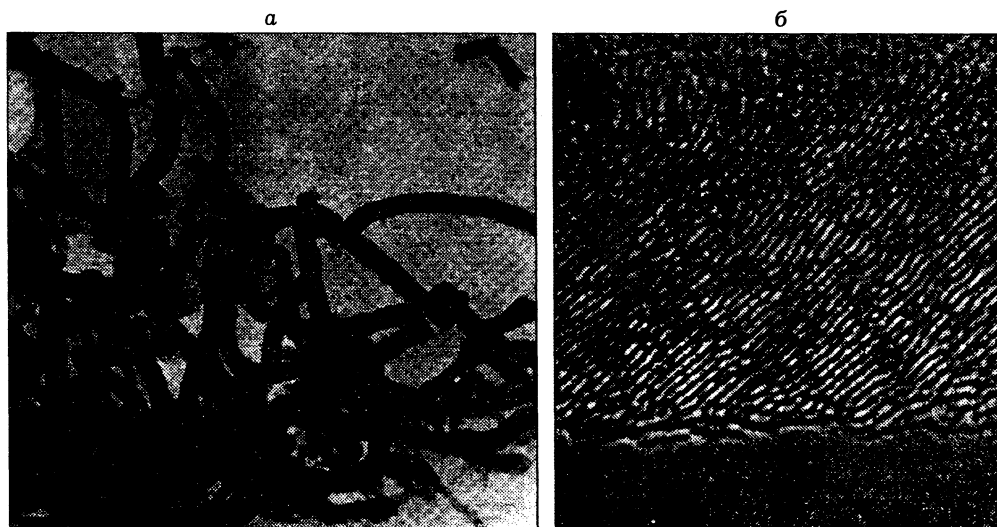


Рис. 16.12. Электронно-микроскопические снимки фрагмента клубка волокон (а) и типичной структуры поверхности углеродного волокна, полученного разложением метана на никелевом катализаторе (б).

волокнами 10 + 15 нм. Центральная часть волокна, которая на электронно-микроскопических изображениях обычно имеет более светлый цвет, в действительности не полая, а заполнена рыхло упакованными фрагментами графенов. Это следует из детальных адсорбционных исследований [3, 10—13], хотя окислительная обработка, возможно, разрушает эти рыхлые «пробки» (см. рис. 16.11).

Любопытна структура поверхности волокон КВУ. По приведенным в [11, 15, 21] результатам комплексных физико-химических исследований, поверхность КВУ типа III со спрутообразной морфологией вся покрыта, как и поверхность щупалец спрута, сферическими образованиями из искривленных графенов. Схематично структура такой поверхности показана на рис. 16.13, а.

В свою очередь, поверхность КВУ типа II, внешняя морфология которых может быть названа «змееподобной», покрыта, как тело змеи, «чешуей» из террас, образованных изогнутыми графенами (см. схему б на рис. 16.13 и реальное электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения на рис. 16.12, б). Эти результаты получены методами туннельной сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Дополнительно с помощью комплекса адсорбционных и других методов [11, 15, 21] удалось показать, что на поверхности волокон КВУ имеется небольшое (и постоянное при отнесении к единице поверхности) число микропор глубиной до 1 + 2 нм. Объем этих микропор крайне мал:  $5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>/г для азота при 77 К,  $4 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>/г для бензола, фторбензола и гептана при 293 К и на один—два порядка меньше при измерении их доступности по хлор-, бром- и йодбензолу при 293 К. Этот яркий молекулярно-ситовый эффект позволил

достаточно строго оценить эффективный размер таких микропор, равный  $0,35 \pm 0,1$  нм (см. рис. 16.13), т. е. толщине графена в графитоподобном углероде с турбостратной структурой. Из совокупности полученных экспериментальных результатов следует, что микропоры на поверхности волокон КВУ образованы незкранированными щелями между графеновыми слоями. Они занимают не более 2—7 % от суммарной поверхности волокон и могут рассматриваться как дефекты, не

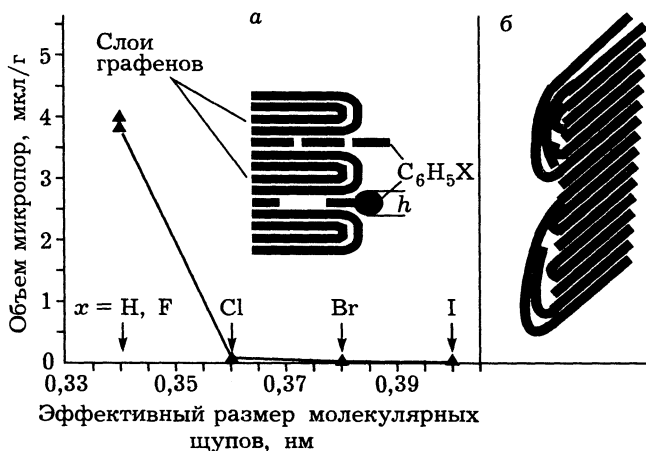


Рис. 16.13. Результаты измерения объема микропор, доступных для молекул  $C_6H_5F$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5Br$ ,  $C_6H_5I$  и  $C_6H_6$ ; на врезках а и б показана схема строения поверхности волокон КВУ и адсорбции между слоями графенов.

покрытые изогнутыми слоями графенов. В свою очередь, самопроизвольная экранировка поверхности волокон такими слоями графенов имеет естественное объяснение. Как отмечалось в разделе 16.2, непосредственный выход на внешнюю поверхность торцевых граней графенов должен приводить к значительному росту поверхностной энергии, а ее экранировка базисными гранями снижает эту поверхностную энергию в ~35 раз. Именно по этой причине более 90 % поверхности покрыто графенами, ориентированными так, чтобы предельно снизить суммарную энергию системы.

Разные формы КВУ имеют много потенциальных направлений использования, в том числе интересны как носители, адсорбенты, источники чистого углерода для металлургии цветных металлов, относительно дешевая арматура для углеродных и других конструкционных композиционных материалов, материалы для фильтров, химических и тепловых изоляторов, электрохимических аккумуляторов и т. д. [3]. Кроме того, реакция разложения метана  $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_{\text{тв}} + \text{H}_2$  позволяет получать водород.

А одной из важнейших причин исследования механизмов формирования КВУ являются по-прежнему задачи борьбы с коксованием катализаторов и «углеродной» коррозией различных металлических конструкций, работающих при повышенных температурах в углеродсодержащих средах. Механизм углеродной коррозии иллюстрируется на рис. 16.14 [3].

На поверхности металлических конструкционных материалов (преимущественно соединений Fe с добавками Ni, Co, Cr, Mn и других активных в процессах образования КВУ компонентов), контактирующих при температурах выше 400—500 °С с углеродсодержащими газами, происходит каталитическое разложение последних (рис. 16.14, а) с образованием углерода (рис. 16.14, б), который диффундирует в объем металла с образованием карбидов. Реакция  $x\text{Me} + \text{C} = \text{Me}_x\text{C}$  является типичной топохимической и сопровождается заметными объемными изменениями. Так, если металл Me есть Ni, то при плотности  $\rho$  для  $\text{Ni}_3\text{C} \sim 9,957 \text{ г/см}^3$  и

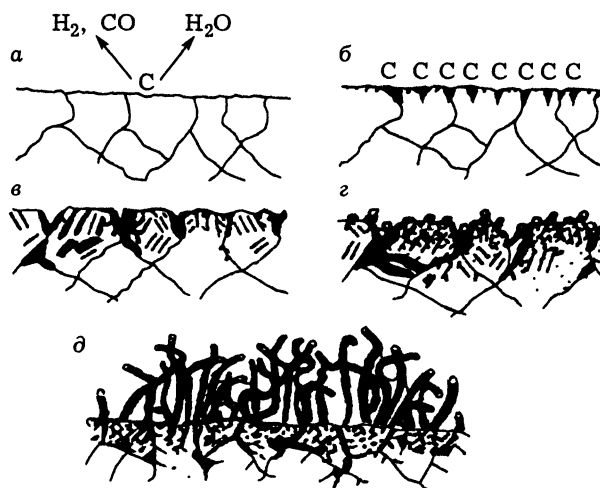


Рис. 16.14. Последовательные стадии действия механизма углеродной коррозии металла в присутствии разлагающихся на его поверхности углеродсодержащих компонентов.

Искривленные линии — дефекты на границах между кристаллами, черным выделены места сосредоточения фазы углерода.

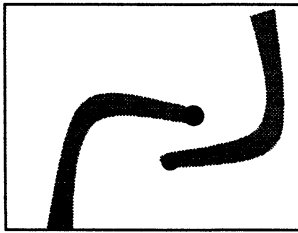


Рис. 16.15. Схема образования треков при каталитической трансформации аморфного углерода в графитоподобный углерод.

плотности Ni  $8,90 \text{ г/см}^3$  расчетная величина коэффициента Пиллинга—Бедворта  $\Delta_{\text{ПБ}}$  (см. раздел 13.6) равна 1,195; расчетная величина  $\Delta$  образования карбида  $\text{Fe}_3\text{C}$  равна 1,139 и т. д. Соответственно, образование карбидов сопровождается увеличением объема твердой фазы и появлением напряжений в объеме металла, а их разложение — снижением объема твердой фазы и выделением фазы углерода. Поэтому колебания температуры, характерные для работы многих конструкций, приводят к знакоперевающимся напряжениям, постепенно разрушающим металл (рис. 16.14, в, г). Но еще более важной причиной его разрушения является образование КВУ, отрывающего частицы металла. Эти волокна периодически отваливаются, обнажая свежую поверхность металла, процесс продолжается до разрушения конструкции.

В таких условиях работают многие жаропрочные трубы на химических, металлургических и других производствах, по близкой схеме происходит и разрушение нанесенных металлических катализаторов.

Рассмотренные механизмы формирования КВУ объясняют и особенности трансформации аморфной формы углерода в графитоподобную в присутствии активного металла, происходящей при термообработке в инертных средах. В типовых ситуациях, наблюдаемых во многих работах (см., например, [9, 22—25]), частица металла самопроизвольно перемещается по фазе аморфного углерода, оставляя за собой трек из графитоподобного углерода. Этот трек хорошо виден на микроскопических изображениях высокого разрешения благодаря различию структуры и плотности исходного и конечного углерода (рис. 16.15), причем разница плотностей реализуется в виде светлой границы трека с пониженной плотностью.

Механизм трансформации объясняется разницей химических потенциалов аморфного углерода и графита, а перемещение — направленным движением в сторону «съедаемой» фазы за счет высокой к ней адгезии и, возможно, характерным для роста КВУ эффектом «ракеты». В любом случае уже переработанный графитоподобный углерод является для таких частиц непреодолимым препятствием [9].

В заключение данной главы, посвященной ПУМ, предельно кратко обсудим некоторые свойства нового семейства углеродных материалов, наиболее ярким представителем которого является фуллерен. Эти материалы также имеют право называться пористыми.

## 16.6. ФУЛЛЕРЕН И ЕГО БЛИЖАЙШИЕ РОДСТВЕННИКИ

История фуллерена началась в 1985 г., когда при масс-спектрометрических исследованиях продуктов испарения графита в вольтовой дуге был

обнаружен воспроизводимый пик, соответствующий массе из 60 атомов углерода,  $C_{60}$ , и несколько других более слабых пиков, соответствующих  $C_{70}$ ,  $C_{76}$  и т. д. Авторы не объяснили происхождение этих пиков, но опубликовали результаты своих исследований. Их объяснили Г. Крото, Р. Керл и Р. Смелли, которые за это получили Нобелевскую премию по химии 1996 г.

Эти углеродные материалы названы фуллеренами. Оказалось, что фуллерены — это полые сферы из атомов углерода, связанные в 6- и 5-членные кольца (гексагоны и пентагоны), сочленение которых, как показано еще Эйлером, позволяет замкнуть полиэдр. Простейший фуллерен  $C_{60}$  состоит из 60 атомов углерода и имеет внешний диаметр около 0,7 нм. По структуре фуллерен — аналог крышки футбольного мяча, поэтому итальянцы называют его футболино. Более распространенное название идет от фамилии американского архитектора Букмистера Фуллерена, запатентовавшего простой способ изготовления очень жестких сферических или полусферических конструкций и реализовавшего эту идею, закрыв международную выставку полусферической крышей площадью в несколько гектаров (поэтому фуллерен иногда также называют букмистерфуллереном). Получают фуллерен из продуктов, образующихся в вольтовой дуге между двумя графитовыми электродами, структура фуллерена  $C_{60}$  показана на рис. 16.16.

По Эйлеру, соотношение числа вершин  $V$ , граней  $F$  и ребер  $E$  в полиэдре подчиняется уравнению  $V + F - E = 2,0$ , где в данном случае  $V$  — число атомов углерода, каждый из которых связан с тремя атомами, поэтому  $E = (3/2)V$  и  $F = 2 + 0,5V$ . Из этой теоремы Эйлера следует, что замкнутый полиэдр любого размера может быть получен сочленением 12 пентагонов с произвольным (но достаточно большим) числом гексагонов. Этим объясняются образование фуллеренов  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  и т. д. и возможность существования «гигантских» фуллеренов  $C_n$  с  $n = 240, 560, 960$  и т. д., а также фуллеренов с «луковичной» структурой в виде концентрично вложенных друг в друга полиэдров с разными  $n$  (как в русской «матрешке»). При этом все 12 пентагонов непосредственно не контактируют и разделены гексагонами.

При получении фуллеренов одновременно образуются и полые протяженные углеродные нанотрубки (называемые NCT — от NanoCarbon Tube), состоящие из 1—50 коаксиально вложенных цилиндрических графитоподобных слоев. Диаметр цилиндрической полости обычно  $1 + 6$  нм, длина трубок — до нескольких мкм. Цилиндрическая поверхность таких трубок построена из гексагонов, а торцы обычно закрыты «шапками» из гексагонов и пентагонов. Внедрение гептагонов  $C_7$  (или октагонов  $C_8$ ) приводит к срастанию таких трубок, их расширениям или изменениям направления роста.

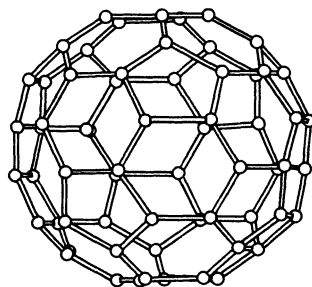


Рис. 16.16. Структура фуллерена  $C_{60}$ , состоящего из 20 гексагонов  $C_6$  и 12 пентагонов  $C_5$ , внешний диаметр 0,71 нм, геометрическая форма — усеченный икосаэдр.



Установлено, что введение пентагонов  $C_5$  в характерную для углерода систему гексагонов  $C_6$  приводит к сворачиванию поверхности в замкнутую фигуру, а введение гептагонов  $C_7$  и октагонов  $C_8$  — к разворачиванию поверхности в противоположную сторону. Общее число таких аномальных колец при произвольном числе гексагонов определяется соотношениями  $C_5 - C_7 - 2C_8 = 12$  для сфероидальных поверхностей и  $C_5 - C_7 - 2C_8 = 0$  для тороидальной (вогнутой) поверхности.

В бездефектном варианте эти формы более стабильны (графит), что обусловлено комбинацией  $sp^2$  гибридизации с некоторым вкладом  $sp^3$  формы. В этом случае напряжения изгиба связей минимальны, равномерно распределены по поверхности и компенсируются огромной энергией резонанса по Полингу (уже в случае фуллерена  $C_{60}$  возможно около 2500 комбинаций). Поэтому фуллерен способен, как упругий шар, выдерживать удары в 200 эВ (в пределе — до 1500 эВ), на чем был основан один из ранних способов его очистки от побочных продуктов.

Теоретические работы предсказывают возможность образования большого числа стабильных углеродных структур с постоянной кривизной поверхности, напоминающих, например, решетки цеолитов. Но интерес к фуллерену, NCT и более сложным структурам этого класса связан далеко не только с тем, что они добавляют к давно известным формам углерода — графиту и алмазу новые формы, и даже не с удивительной их стабильностью. Еще больше интерес в том, что монослойные NCT должны обладать высокотемпературной сверхпроводимостью. Они, как и фуллерены, являются многообещающими материалами для изготовления сверхминиатюрных электронных переключателей, есть серьезные надежды получать из фуллерена ячейки магнитной памяти размером 0,7 нм, в то время как размер существующих ячеек измеряется в долях мкм, одновременно это перспективные материалы для задач катализа и адсорбции, интереснейший комплексообразователь и т. д.

Но, возможно, дело даже и не в этом, а в начале принципиально новой эпохи в синтезе принципиально новых материалов, по сложности приближающихся, а в перспективе и превосходящих технологию синтеза материалов в живой природе. Это так называемый *самоорганизующийся синтез*, который, возможно, является наиболее радикальным достижением материаловедения конца прошедшего века, по потенциальной значимости сопоставимый с даже с успехами вычислительной техники. Следующие две главы посвящены проблемам такого синтеза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974.
2. Коттон Ф. А., Вилкинсон Г. Современная неорганическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1969.
3. Фенелонов В. Б. Пористый углерод/ ИК СО РАН. Новосибирск, 1995.

4. *Bansal R. Ch., Donnet J.-B., Stoecli F.* Active Carbon. N. Y.; Basel: Marcel Dekker, 1988.
5. *Abrahamson J.*// Carbon. 1973. V. 11. P. 337.
6. *Fitzer E., Mueller K., Schaefer W.*// Chemistry and Physics of Carbon. 1971. V. 7. P. 238.
7. *Hutterain M., Oberlin A.*// Carbon. 1990. V. 28. P. 103.
8. *Фенелонов В. Б., Плаксин Г. В., Семиколонов В. А. и др.*// Химия твердого топлива. 1990. № 4. С. 124; 1995. № 3. С. 62.
9. *Likholobov V. A., Fenelonov V. B., Okkel L. G., Avdeeva L. B. et al.*// React. Kinet. Catal. Lett. 1995. V. 54. P. 381.
10. *Буянов Р. А.* Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1983.
11. *Fenelonov V. B., Derevyankin A. Yu., Okkel L. G., Avdeeva L. B. et al.*// Carbon. 1997. V. 35. P. 1129.
12. *Гончарова О. В., Фенелонов В. Б., Авдеева Л. Б. и др.*// Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. С. 293.
13. *Фенелонов В. Б., Авдеева Л. Б., Жейвот В. И. и др.*// Там же. 1993. Т. 34. С. 545.
14. *Audier M., Coulon M., Oberlin A.*// Carbon. 1981. V. 19. P. 217.
15. *Ivanov V. P., Fenelonov V. B., Avdeeva L. B., Goncharova O. V.*// Kinet. Catal. Lett. 1994. V. 53. P. 197.
16. *Baker R. T. K.*// Carbon Fibers, Filaments and Composites/ Eds J. L. Figuereda, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker, K. J. Huttinger. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1990. P. 405.
17. *Лукьянович В. М.* Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
18. *Baker R. I., Barber M. A., Harris P. S. et al.*// J. Catalysis. 1972. V. 26. P. 51.
19. *Lobo L. S., Trimm D. L., Fegueiredo J. L.*// Proc. Inter. Congress on Catalysis. V. 2. Amsterdam, 1972. P. 1125.
20. *Буянов Р. А., Афанасьев А. Д., Чесноков В. В. и др.*// Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 839; 1978. Т. 19. С. 1072; 1979. Т. 20. С. 166.
21. *Fenelonov V. B., Likholobov V. A., Derevyankin A. Yu., Mel'gunov M. S.*// Catalysis Today. 1998. V. 42. P. 341.
22. *Mering J., Maire J.*// J. Chim. Phys. 1960. V. 57. P. 803.
23. *Marsh H., Warburton A. P.*// J. Appl. Chem. 1970. V. 20. P. 133.
24. *Holstein W. L., Moorhead R. D., Pope H., Boudard M.*// Chemistry and Physics of Carbon. 1982. V. 18. P. 139.
25. *Криворучко О. П., Зайковский В. И., Замараев К. И.*// Докл. РАН. 1993. Т. 329. С. 744.

---

**ПОРИСТЫЕ И ДИСПЕРСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
С РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ (ТЕКСТУРОЙ):  
ЦЕОЛИТЫ, ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ПИЛЛАРИРОВАННЫЕ  
СЛОИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

---

*Рассмотрены проблема порядка и хаоса в дисперсных и пористых системах, формирование простейших типов самоорганизующихся неорганических систем с регулярной структурой: цеолиты, жидкие кристаллы и пилларированные слоистые материалы*

В предыдущих главах рассматривались преимущественно разупорядоченные структуры, характерные для аморфных материалов и жидкостей. Такие системы обладают лишь некоторой вероятностной корреляцией во взаимном расположении ближайших «соседей», характеризующей радиальной функцией плотности распределения, а дальний порядок отсутствует. Их антиподом являются идеальные кристаллы, для которых характерен строгий ближний и дальний порядок. В промежутке между этими крайними формами упорядоченности консолидированных материалов можно выделить еще один репер в виде так называемых мезофаз, своеобразных «хамелеонов» или «двуликих янусов», обладающих таким же ближним порядком, как и истинно аморфные системы, но, одновременно, таким же дальним порядком, как кристаллические системы. Но это «двуличие» может принимать и другие, более изощренные формы, характерные, например, для рассматриваемых в следующей главе систем, формирующихся в присутствии ПАВ. Но в любом случае мезофаза сочетает признаки упорядоченных и разупорядоченных систем, поэтому ее и называют мезофазой — от греч. *mesos* — промежуточный, средний. Пространство между этими тремя ярко выраженными формами, т. е. кристаллами, мезофазами и аморфными системами, занимают различные менее выраженные промежуточные формы.

Эта и следующая главы посвящены особенностям строения и формирования пористых кристаллов и мезофаз. Начнем с общего для этих глав введения, в котором рассмотрены характерные для рассматриваемых систем проблемы порядка и хаоса.

### 17.1. ПОРЯДОК И ХАОС

Конкуренция между порядком и хаосом является фундаментальным свойством окружающего нас мира. Так, порядок в реальных кристаллах обычно нарушен дефектами (беспорядок в мире порядка), а наличие некоторого ближнего порядка в аморфных системах и жидкостях свидетельствует

об элементах порядка в мире хаоса. Мерой хаоса является энтропия. В термодинамических закрытых системах выполняется Н-теорема Больцмана, согласно которой эволюция замкнутой системы осуществляется в направлении наиболее вероятного распределения энергии по отдельным подсистемам с соответствующим ростом энтропии. В равновесии система самопроизвольно приобретает тот вид дефектов, который при минимальных энергозатратах обеспечивает максимальный рост энтропии при одновременной минимизации свободной энергии.

Но эволюция открытых систем часто приводит к самопроизвольному росту упорядоченности, которую можно назвать самоорганизацией. Илья Пригожин предложил называть такие системы самоорганизующимися диссипативными системами (далее для краткости — СДС). В закрытых системах диссипация (от лат. *dissipatio* — рассеяние) приводит к потерям энергии. Например, энергия тела, движущегося с трением по поверхности другого тела, рассеивается в виде тепла. Но в открытых системах возможен непрерывный обмен энергией (и массой) с окружающей средой, в результате энтропия части системы (например, дисперсной системы, взаимодействующей с окружающим пространством) может снижаться и эта часть суммарной системы может переходить в более организованное, т. е. упорядоченное, состояние при одновременном увеличении энтропии окружающей среды.

Простейшие примеры СДС — кристаллы, например, рассмотренные в данной главе пористые кристаллы цеолита, самоорганизующиеся в гидротермальных условиях из маточного раствора. Кристаллизация — типичный экзотермический процесс, сопровождающийся рассеянием энергии в окружающую среду. Самоорганизация в этом случае приводит к ближнему и дальнему порядку. Другой пример СДС — мезофазы, где самоорганизация приводит только к дальнему порядку. Ряд примеров СДС можно увидеть в материалах предыдущей главы. Это КВУ и другие формы графитоподобного углерода, самоорганизующиеся с участием малостабильных карбидов металлов или других факторов. Образующиеся в этих случаях формы углерода с турбостратной структурой можно также отнести к мезофазам (см. рис. 16.1). Такие мезофазы обладают своеобразной структурной упорядоченностью, характерной и для других слоистых систем: сочетанием ближнего двумерного порядка в слое с явной, но недостаточно совершенной взаимной упорядоченностью слоев. Множество еще более сложных примеров можно позаимствовать из мира биологии, где все живые организмы существуют в условиях непрерывного обмена массой и энергией с окружающей средой, а при прекращении такого обмена деградируют и гибнут.

Фундаментальная особенность СДС — участие в них множества первичных элементов и механизмов. Общая теория эволюции СДС изучается синергетикой (от греч. *synergia* — сотрудничество, содружество). Уже сам этот термин, введенный в конце 1970-х гг. Германом Хакеном [1], указывает на совместность (коллективность) действия. Синергетика развивается на стыке обратимой и необратимой термодинамики, теории динамических систем и

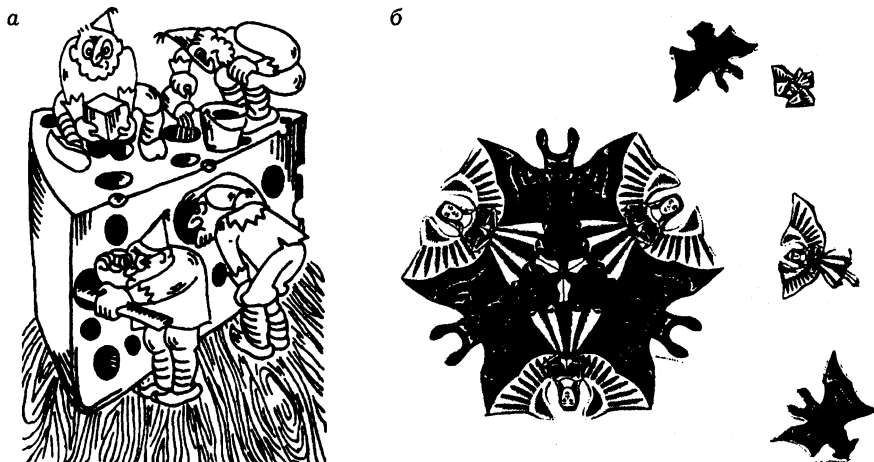


Рис. 17.1. Организованное (а) и самоорганизованное (б) формирование структуры или текстуры.

статистической физики. Ее главная ее цель — выявление общих идей, методов и закономерностей эволюции СДС, которые Хакен и его последователи обнаружили не только в самых разных областях естествознания, но и в социологии, теории управления, лингвистике и т. д. и т. п. Для более подробного знакомства с удивительными результатами этого перспективнейшего научного направления крайне полезно почитать вполне доступные книги Хакена [1], а нам надо двигаться дальше.

Отметим, что в применении к упорядоченным системам термины атомная структура и надмолекулярная текстура сильно перекрываются, и во многих случаях становится более удобным общий термин структура. В то же время для детального анализа этой структуры и механизмов ее формирования часто удобно введение первичных структурных групп (ПСГ), являющихся во многих случаях неизменными «кирпичиками», своеобразным первичным строительным материалом для построения следующих иерархических уровней структуры или текстуры. Начнем со своеобразного мира цеолитов, генезис которых по многим особенностям можно рассматривать как преддверье мира мезофаз и высокоорганизованных биологических и им подобных структур.

## 17.2. ЦЕОЛИТЫ

Термин цеолит в переводе с греческого означает «кипящий камень» (от *zeo* (кипеть) + *lithos* (камень)), его ввел в 1756 г. Кронстедт при описании свойств природного алюмосиликата — стильбита, который вспучивается при нагревании в пламени паяльной трубки. Позже этот термин распространили на обширную группу микропористых кристаллических алюмосиликатов, обладавших подобными свойствами, хотя в 1840 г. Дамур обнаружил, что подав-

ляющее большинство цеолитов дегидратируется обратимо без какого-либо заметного нарушения морфологии. Собственно ультрамикropористые свойства цеолитов впервые описал в 1920—1930 гг. Дж. Макбэн, который пришел к выводу, что диаметр пор в природном цеолите шабазит не превышает 0,5 нм. Этот вывод основан на эффекте высокоселективной адсорбции молекул разного размера, который Макбэн назвал эффектом молекулярного сита (а цеолиты — соответственно, молекулярными ситами, далее для краткости — МС) [2—7].

### 17.2.1. Структура цеолитов и цеолитоподобных материалов

На рис. 17.2 показано строение некоторых наиболее популярных типов цеолитов. В цеолитах типа А и фожазите кристаллический каркас построен из кубооктаэдров, связанных квадратными призмами. В вершинах этих кубооктаэдров расположены атомы Si и Al, а ионы кислорода образуют ребра. Структура таких цеолитов наиболее наглядна в приведенном «корпускулярном» изображении, где пористое пространство представлено трехмерной решеткой из расширений-полостей (узлов) и сужений-окон (связей). Но, например, строение цеолитов типа ZSM-5, относящихся к семейству пентасилов, удобнее изображать представленной на рисунке решеткой из пересекающихся пор-каналов. Пространство между этими каналами заполнено тетраэдрами  $TO_4$  (где Т — атом Si или Al), связанными преимущественно в пятичленные кольца [4].

Систематические исследования синтеза цеолитов начал Р. М. Баррер в 1945 г. Первые гидротермальные синтезы проводились при  $T > 200\text{ }^\circ\text{C}$  в автоклавах и имитировали условия образования природных цеолитов. Интересно, что в этих синтезах Баррер использовал для изготовления автоклавов оружейные стволы (после войны этого добра хватало). Но уже в 1950-х годах был освоен синтез цеолитов многих типов при  $T < 100\text{ }^\circ\text{C}$  (патент Мильтона, 1959 г.), это резко упростило технологию гидротермального синтеза и способствовало производству цеолитов в крупных промышленных масштабах.

Первичной структурной группой каркаса любого цеолита является тетраэдр  $TO_4$ , где обычно Т — атом Si. Но в качестве Т-атома также может быть

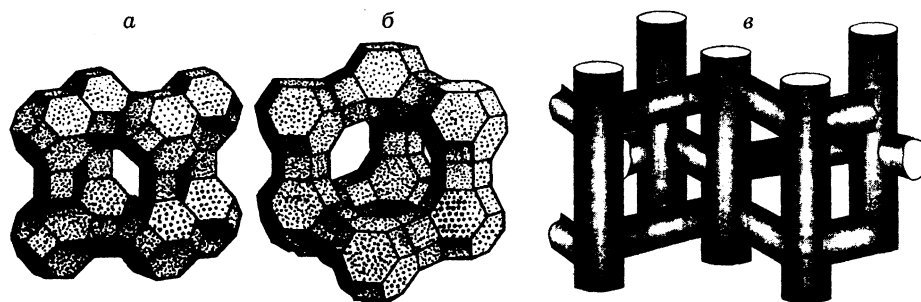


Рис. 17.2. Структура цеолитов типа А (а), фожазита (б) и ZSM-5 (в).

Al, B, Be, P, Ga, Ge, Zn, Sn, Co, Fe, V и т. д. Эти тетраэдры связаны через общие кислородные атомы, поэтому на один атом Т в действительности приходится в среднем два атома кислорода (формула  $TO_2$ ). Но координационное число и валентность совпадают только для Si и Ge, где заряд  $Si^{4+}$  или  $Ge^{4+}$  компенсирует заряд  $O_4^{4-}$  кислородного окружения. Поэтому появление в роли Т-атома, например, иона  $Al^{3+}$  или  $B^{3+}$  требует для компенсации отрицательного заряда введение дополнительного внекаркасного катиона (обычно — щелочной или щелочно-земельный металл,  $H^+$ ,  $Al^{3+}$  и т. д.). Эти катионы, как показано дальше, активно участвуют в формировании каркаса, сохраняются после сушки, а в конечном продукте могут замещаться, например, путем ионного обмена. В отсутствие каркасных гетероатомов (все Т-атомы — Si) каркас может быть электронейтральным, как, например, каркас кварца.

Расположение каркасных гетероатомов обычно подчиняется правилу Ловенштейна [8], которое запрещает образование связи Al—O—Al, т. е. размещение гетероатомов в соседних  $TO_4$ , имеющих общий ион кислорода. Этот запрет обусловлен тем, что непосредственная связь между двумя отрицательно заряженными тетраэдрами дестабилизирует каркас. В некоторых работах такой запрет распространяется и на группировки типа Al—O—Si—O—Al, хотя это заключение остается спорным.

В начале 1980-х гг. было обнаружено еще одно семейство цеолитоподобных материалов на основе алюмофосфатов состава  $AlPO_4$ , которые часто также называют цеолитами. Структура этих материалов также построена из тетраэдров  $TO_4$  в виде  $PO_4^{3-}$  с компенсацией заряда катионом  $Al^{3+}$ . Комбинация тетраэдров  $PO_4^3$  и  $[SiO_4]$  дает семейство кремнеалюмофосфатов, называемое SAPO, а замена части алюминия в  $AlPO_4$  на другой катион дает подсемейство металл-алюмофосфатов, называемых  $MeAlPO$ . В литературе описаны попытки синтеза еще более оригинальных модификаций цеолитоподобных систем, например, путем замены кислорода в кремнекислородном тетраэдре на азот [4].

На фоне этого разнообразия состава ПСТ или  $TO_4$  дополнительно существует многообразие вариантов вторичных пространственных комбинаций тетраэдров  $TO_4$ . Для таких тетраэдров характерно объединение в 4-, 5-, 6- или 8-членные кольца, которые образуют 16 комбинаций более высокого иерархического уровня. Наиболее типичные показаны на рис. 17.3 [3, 4].

Кроме того, уже в простейшем 4-членном кольце вершины тетраэдров могут быть направлены вверх (положение U) или вниз (положение D), в результате возможны комбинации UUUU, UDUD, UUDD и UUUD, а также четыре обратных варианта. Горизонтальные и вертикальные комбинации  $TO_4$  разных типов, варианты поворота тетраэдров относительно оси решетки, смещения цепочек вокруг оси симметрии  $n$ -порядка и т. д. обеспечивают огромное топологическое разнообразие, например, в [3] приведены характеристики цеолитов 332 типов, но периодически открываются новые типы.

Многообразие вариантов структуры каркаса обуславливает и широкие вариации структуры пористого пространства, которое может быть построено

в виде одно-, двух- или регулярных трехмерных решеток пор с разным или постоянным размером каналов. Каналы могут иметь цилиндрическую (в общем случае — эллипсоидальную) форму (см. рис. 17.2, в) или представлять собой чередование расширений (полостей) и сужений (окон), как в фожазите или цеолитах типа А (рис. 17.2, а, б). Внутренняя поверхность во всех случаях «выстлана» ионами кислорода, входящими в состав  $\text{TO}_4$ -тетраэдров. Дополнительно на этой поверхности в определенных положениях размещаются обменные катионы.

Доступность свободного внутрикристаллического пространства определяется свободным сечением  $d_{\text{ап}}$  (апертурой) окон или каналов, образованных кислородными кольцами. Апертура этих колец такова, что 4- и 5-членные кольца вообще недоступны. Через 6-членные кольца с апертурой  $d_{\text{ап}} \sim 0,22$  нм могут проникать только самые малые молекулы (размеры здесь и далее — по [3], где они рассчитаны для кислородных атомов диаметром 0,27 нм и расстояния между центрами соседних Т-атомов 0,31 нм). Расчетный размер  $d_{\text{ап}}$  для плоских округлых 8-членных колец — 0,38 нм и 0,26—0,52 нм — для колец эллиптической формы. При неплоской форме этот размер снижается. Размер плоских 10-членных окон может изменяться от 0,58 нм (круг) до 0,52—0,58 нм (эллипс в силикалите). Наконец, 12-членные окна могут иметь почти плоскую форму с размером  $d_{\text{ап}} \sim 0,76$  нм, а их искривление может снижать  $d_{\text{ап}}$ , например, до 0,64—0,70 нм. Возможны и 18-членные кольца, но они не плоски, максимальный размер  $d_{\text{ап}} \sim 1,2$  нм, алюмосиликатный цеолит с 18-членными кольцами описан, например, в [5].

Эффективный размер окон существенно зависит от количества, размера и мест локализации обменных катионов. Так, 6-членные окна могут полностью блокироваться катионами, а эффективный размер 8-членных окон в цеолитах типа NaA изменяется от ~0,4 до ~0,3 нм при замене Na на K (цеолит KA) и до ~0,5 нм при переходе к форме CaA. В свою очередь, доступные полости в решетке цеолитов образованы полиэдрами из 4-, 5-, 6-, 8- или 12-гранников с эффективным размером до 1,5 нм [2].

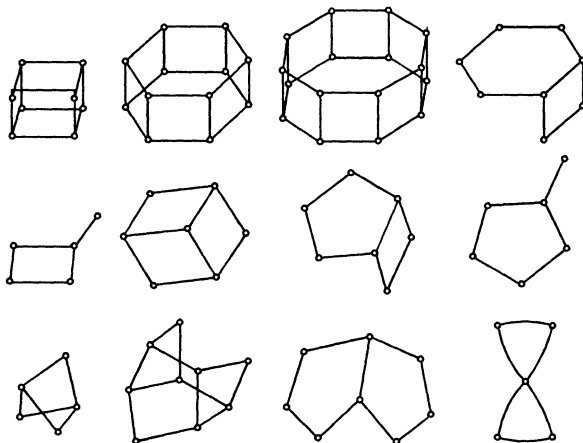


Рис. 17.3. Типичные олигомеры — комбинации тетраэдров  $\text{TO}_4$  (расположены в вершинах многоугольников), образующие характерные фрагменты каркаса цеолитов.



## 17.2.2. Механизмы формирования

Кристаллохимия силикатов и алюмосиликатов (в более общем случае — элемент-силикатов) является одним из наиболее сложных и богатых по содержанию разделов общей кристаллохимии неорганических веществ [9, 10]. В начальный этап ее развития (до 50-х годов 20 века) большой вклад сделали В. И. Вернадский, В. Л. Брегг, Л. Полинг и многие другие ученые, систематизировавшие и объяснившие многообразие кристаллических форм, как существующих в природе, так и синтезированных, которые построены из одного и того же «строительного» элемента — тетраэдров  $\text{TO}_4$ . Это одномерные цепи или кольца, двумерные листы многочисленных слоистых структур (глины и др.), и, наконец, невероятное множество различных систем с трехмерным каркасом.

Из общих геометрических представлений известно, что одними тетраэдрами нельзя заполнить трехмерное пространство полностью, между ними неизбежно должны образовываться незаполненные пустоты. В элемент-силикатах проблема образования плотнейшей упаковки решается комбинацией  $\text{TO}_4$ -тетраэдров с  $\text{MeO}_6$ -октаэдрами, где  $\text{Me}$  — катион металла, компенсирующего заряд тетраэдров с гетероатомами. На такой схеме и была построена классическая кристаллография элемент-силикатов, удовлетворительно описывающее многообразие систем, в которых роль  $\text{Me}$  выполняли  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и некоторые другие катионы относительно малого размера. Но в системах с большими катионами типа  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Mn}$  возникали недоразумения из-за несоизмеримости тетраэдров и октаэдров. Лишь в 1953 г. Н. В. Белов предложил общее решение, показавшееся многим сначала парадоксальным [10].

Основная идея этого решения в том, что формирование структуры силикатов в водных растворах определяется не столько тетраэдрами  $\text{TO}_4$ , сколько катионами, создающими вокруг себя определенную конструкцию из тетраэдров  $\text{TO}_4$ . Эти катионы образуют полигидроксокомплексы (ПГК), ядром которых является кислородный октаэдр. В случае катионов малого

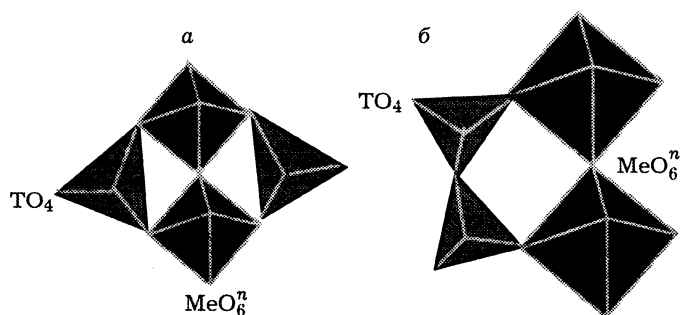


Рис. 17.4. Схема начального этапа формирования упаковки тетраэдров  $\text{TO}_4$  около пары октаэдрических ядер ПГК с малым (а) и большим (б) центральным катионом (по [10]).

размера ребро такого октаэдра ( $\sim 0,27 + 0,29$  нм) соизмеримо с ребром тетраэдра  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 0,255 + 0,270$  нм). Поэтому вокруг таких ПГК формируется конструкция из индивидуальных тетраэдров  $\text{TO}_4$  (рис. 17.4, а). Большие неорганические и органические катионы образуют

октаэдрические ядра ПГК с ребром в  $\sim 0,37\text{--}0,39$  нм. Такой размер не стыкуется с ребром индивидуального тетраэдра, но к нему хорошо подходит группа из двух тетраэдров  $\text{TO}_4$  (битетраэдр  $\text{T}_2\text{O}_7$ ) с характерным размером около  $0,40$  нм (см. рис. 17.4, б).

Конденсация таких битетраэдров вокруг катионного ядра приводит к образованию фрагментов-олигомеров с четным числом элементарных  $\text{TO}_4$ -групп, а возникающие конструкции в целом удовлетворяют правилам плотнейших упаковок. Характерные фрагменты таких конструкций, к которым в ряде случаев дополнительно могут присоединяться и индивидуальные  $\text{TO}_4$ -группы, показаны на рис. 17.3. Типовой стабильной конструкцией также является кубооктаэдр (его называют также содалитовой ячейкой), который построен из 12 групп  $\text{T}_2\text{O}_7$  и по внутреннему устройству похож на ажурный китайский бумажный фонарь (рис. 17.5).

Если восемь таких кубооктаэдров разместить в вершинах куба так, чтобы квадратные грани совместились, то внутри такого куба образуется полость, в которую точно вписывается еще один такой же кубооктаэдр. Именно по такой схеме построены цеолиты типа А (см. рис. 17.2), но дополнительно между кубооктаэдрами размещены кольца из четырех атомов кислорода.

Изложенные идеи, относящиеся к общим кристаллохимическим механизмам формирования силикатов в присутствии крупных катионов, Н. В. Белов назвал второй главой кристаллохимии силикатов. Эти идеи позволяют объяснять генезис подавляющего большинства силикатов разного состава и происхождения, каркас которых построен из цепей, лент, сеток, слоев или трехмерных конструкций [9, 10]. Катионы в таких системах часто укладываются в стержни из кислородных октаэдров, а кремнекислородные тетраэдры лишь приспособляются к этому основному архитектурному каркасу. Последующая поликонденсация с образованием мостиковых кислородных связей между соседними  $\text{TO}_4$ -тетраэдрами фиксирует эту конструкцию.

Ведущую роль катионов в формировании структурного мотива цеолитного каркаса отмечали общепризнанные лидеры в синтезе цеолитов Р. Баррер [4], С. П. Жданов [7] и другие, причем выбор катиона они считают столь же важным, как и щелочность, температуру и общий состав реакционной среды. Так, например, цеолиты типа ZSM-5 формируются почти исключительно в присутствии крупных тетраалкиламмониевых катионов (тетраметил- или тетрапропиламмония, для краткости — ТМА или ТПА), соединений типа  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  и т. д. Цеолит морденит образуется в присутствии катионов натрия, кальция или стронция, шабазит и цеолит L — в присутствии калия и т. д. [4]. В результате катион является своеобразным шаблоном (темплатом), активно управляющим формированием фрагментов, показанных на рис. 17.3,

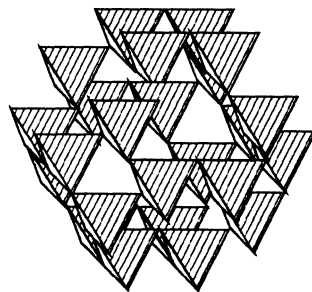


Рис. 17.5. Внутренняя структура кубооктаэдра, построенного из 24 тетраэдров  $\text{TO}_4$ .

и их более сложных комбинаций, которые сами по себе могут быть достаточно прочны, но не жестки и легко приспособляются к условиям, заданным расположением ведущих катионов [10]. В целом формирование цеолитов заданной структуры и состава определяется как природой щелочного компонента, так и температурой и составом реакционной среды. Важно и исходное состояние реагентов, так как, например,  $\text{SiO}_2$  может вводиться в виде раствора жидкого стекла, золя, аэрогеля, суспензии алюмосиликатной глины и т. д. [7].

Собственно синтез включает стадии смешения реагентов, выдержки геля при комнатной температуре (стадия старения геля) и гидротермальной обработки (ГТО) при заданной температуре. В процессе кристаллизации можно выделить три характерных периода: индукционный — до момента начала образования кристаллической фазы цеолита; образования и роста кристаллов с возрастающей скоростью, когда осаждается ~80 % всей массы кристаллов; и падающей скорости кристаллизации. В ряде случаев достигается и перекристаллизация цеолита в более стабильные формы (в пределе — в кристобалит и кварц).

В экспериментальных исследованиях измеряются концентрации компонентов твердой и жидкой фаз, а за процессом собственно кристаллизации следят по доле кристаллической фазы и размеру образующихся кристаллов. При этом минимальный размер, доступный для микроскопических наблюдений, часто превышает  $10^2$  нм (особенно при использовании оптической микроскопии) или ~5 нм при рентгенофазовом анализе. Информация о молекулярном составе промежуточных продуктов, получаемая, например, методами ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$  или комбинационного рассеяния света, тоже недостаточно однозначна. Дело в том, что реальные процессы происходят достаточно интимно в объеме закрытого автоклава, часто при температуре до 200 °С, и прямое их исследование *in situ* (латинск. — на месте действия) до недавнего времени было невозможным. Измерения обычно проводили *ex situ* (вне места действия) путем прерывания эксперимента, быстрого охлаждения и разгрузки автоклава, отделения раствора от твердой фазы и их комплексного анализа. Но при таком подходе возможны трудно оцениваемые погрешности, обусловленные возможными изменениями состава и структуры образцов при вынесении их из реакционной среды, отделении раствора от твердой фазы (исследуется диссипативная система!!!), при их подготовке для анализа, а также связанные с неполной идентичностью образцов и условий в пределах данной серии.

В результате начальные стадии образования и роста кристаллов до недавнего времени оставались за пределами экспериментального наблюдения. По этой причине в литературе до сих пор продолжается дискуссия — где же образуются зародыши фазы цеолита — в твердой фазе аморфных частиц алюмогеля или в интермицеллярном растворе между частицами [2, 4—7, 11, 12]. Этот же вопрос зачастую ставится и в более жесткой форме: происходит ли прямой переход аморфной фазы в кристаллическую без активного участия жидкой фазы, или он осуществляется при ее непосредственном участии [4, 7]? Ответом на этот вопрос определяется сценарий процесса нуклеации: про-

исходит ли она по гетерогенному механизму в объеме частиц геля или по гомогенному — в растворе.

Лишь недавно начали появляться работы с прямыми (*in situ*) измерениями процесса кристаллизаций без разгрузки автоклава, которые могут разрешить этот спор и ликвидировать «вольности» в выборе механизма нуклеации. Так, например, в работе [12] применение усовершенствованной методики рентгенофазового анализа (*energy-dispersive XRD*) и автоклава с тонкими (0,4 мм) стальными стенками позволило измерять долю и размеры частиц кристаллической фазы цеолита *in situ* без вскрытия автоклава. Комбинация таких исследований с измерениями кинетики дейтерообмена позволила показать, что наиболее вероятен гомогенный механизм образования ядер цеолита в растворе. А дальнейший рост кристаллов в исследованных авторами [12] условиях лимитировался скоростью растворения частиц геля. Ранее концепцию именно гомогенного механизма поддерживали такие авторитеты, как Р. Баррер, С. П. Жданов и другие. Действительно, формирование зародышей кристаллической фазы из огромного числа разнообразных фрагментов (потенциального строительного материала) неизбежно требует перебора и фиксации наиболее стабильных вариантов (с непременным участием структурообразующих катионов), а условия для такого перебора наиболее благоприятны именно в растворе.

В свете изложенного, механизм формирования структуры алюмосиликатных цеолитов можно представить следующим образом. Смешение исходных реагентов приводит к образованию аморфного алюмосиликатного геля, что обусловлено обычно высокими концентрациями реагентов и, соответственно, большим пересыщением по относительно мало растворимым продуктам их взаимодействия. Этот гель состоит из смеси ПГК с разной степенью гидролиза, которые сконденсировались в частицы и скоагулированы в гель. Если такой гель высушить, то оказывается, что он обычно состоит из аморфных частиц с размерами 2—3 нм, которые образуют рыхлые агрегаты с пористостью  $\epsilon \sim 0,55\text{—}0,65$  [7]. Такие алюмосиликатные ксерогели во многом подобны силикагелям. При их старении в водных растворах, как и в случае гидрогелей  $\text{SiO}_2$ , происходят процессы переконденсации и срастания, рост эффективного размера частиц и жесткости каркаса твердой фазы и т. д.

Во многих работах показано, что увеличение продолжительности старения геля при комнатной температуре (до десятков часов и даже недель) заметно сокращает продолжительность индукционного периода и кристаллизации, увеличивает число зародышей фазы цеолита, что проявляется в уменьшении размера конечных кристаллов и сужении их распределения по размерам [7]. Эти результаты свидетельствуют, что нуклеация начинается уже на «холодной» стадии до ГТО, а стадия ГТО необходима для существенного ускорения происходящих процессов. Очевидно, что наряду с отмеченными выше процессами массообмена между частицами одновременно в объеме частиц и объеме раствора развиваются процессы гидролиза ПГК и их поликонденсации. Происходят гомофазные флуктуации с образованием малых «эмбрио-

нов», обладающих упорядоченной структурой. Такие эмбрионы образуются вокруг катионов, а при удачном расположении последних формируют и более сложные конструкционные элементы (ядра или предзародыши), из которых уже может быть построена решетка цеолита. Но первоначально, при малом числе таких ядер, они находятся в динамическом равновесии с олигомерами (НМК) меньших размеров, непрерывно образуются и распадаются. В условиях ГТО, когда содержание предзародышевых ядер с упорядоченной структурой превышает критическое, наиболее крупные из них, преодолевшие порог критического размера, начинают неограниченно расти (становятся, по Френкелю, гетерофазными зародышами), хотя ядра докритического размера, как и неупорядоченные частицы любого размера, по-прежнему могут распадаться (т. е. растворяться). Согласно приведенному в [13] обзору результатов, полученных в конце 1990-х годов, критический размер гетерофазных зародышей ~3 нм.

Введение в аморфные алюмосиликагидрогели порошкообразных затравок кристаллического цеолита резко сокращает индукционный период [4, 7] и увеличивает скорость роста кристаллов (в первом приближении — пропорционально суммарной внешней поверхности введенной затравки). Этот эффект позволяет сделать вывод, что образование «строительного материала» (фрагментов типа показанных на рис. 17.3) происходит достаточно быстро, и продолжительность индукционного периода определяется именно образованием дееспособных зародышей. Соответственно, если барьер нуклеации преодолели зародыши сразу нескольких типов цеолита с разной структурой, то это сопровождается их совместной кристаллизацией, а введение затравки определенного типа цеолита подавляет рост других типов [4, 7].

За индукционным периодом следует стадия активного образования и роста кристаллов по принципиальной схеме, показанной на рис. 13.2. Нуклеация и рост кристаллов осуществляются за счет потребления одних и тех же групп-предшественников, поэтому эти процессы конкурируют друг с другом. По мере роста кристаллов концентрация подходящих фрагментов снижается, скорость нуклеации проходит через максимум и далее убывает практически до нулевых значений. В условиях, когда рост кристаллов лимитируется поставкой фрагментов за счет растворения аморфных частиц, общая схема та же, но стадия роста растянута во времени. В этом случае возможны флуктуации скорости роста, обнаруженные в экспериментах [12] и обусловленные «недопоставкой» строительного материала. Фрагменты с неподходящими характеристиками из-за нежесткости их структуры находятся в динамическом равновесии с «подходящими» формами и поэтому тоже рано или поздно перестраиваются и используются.

### *17.2.3. О молекулярном механизме самоорганизации*

Проиллюстрируем механизм кристаллизации на примере формирования структуры фожазита (см. рис. 17.2, б). На рис. 17.6 представлена принципиальная схема его строения и завершающих этапов сборки.

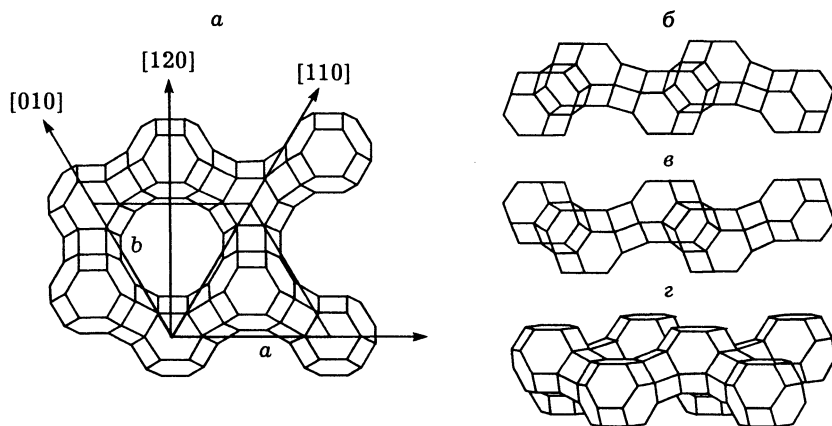


Рис. 17.6. Структура цеолитов типа фожазита (а) и схема их формирования (б—г).

На ранних этапах образующиеся в растворе  $\text{TO}_4$ -тетраэдры собираются вокруг катионов в показанные на рис. 17.3 фрагменты. Далее с участием тех же катионов эти фрагменты формируются в кубookтаэдры (см. рис. 17.5). Затем образуются линейные комбинации типа б и в. Это те самые стержни из катионных кислородных октаэдров, которые, по Белову, характерны для многих алюмосиликатных минералов и управляют формированием битетраэдров  $\text{T}_2\text{O}_7$  (при большом размере катионов). Стыковка таких элементов дает эмбрионы типа г, из которых далее может быть построен бесконечный трехмерный каркас фожазита (см. рис. 17.2, б, 17.6, а).

На каждом последовательном уровне такой сборки происходит перебор вариантов с отбором и фиксацией наиболее стабильных. Но эта фиксация не является жесткой, относительно жесткими являются только тетраэдры  $\text{TO}_4$  и октаэдры ПГК с катионом металла. Необходимым условием такой «ювелирной» по точности молекулярной сборки является обратимое, преимущественно дальнедействующее специфическое электростатическое и ван-дер-ваальсовское взаимодействие между стыкующимися фрагментами в сочетании с возможностью непрерывного образования и разрыва короткодействующих водородных и  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  связей. Последнее условие обеспечивается температурой и средой, лимитирующими интенсивность протекания обратимой реакции химическая конденсация  $\Leftrightarrow$  гидролиз. Именно совокупность этих условий обеспечивает широкую возможность вариаций взаимосогласования, подстройки и перестройки для формирования конструкций, наиболее выгодных (устойчивых) в стерическом и термодинамическом отношении. Чем точнее взаимная стыковка, тем больше энергия взаимодействия между партнерами, где структурообразующие катионные октаэдры могут быть названы «хозяевами», а силикатные фрагменты — «гостями». Более детально общие механизмы самоорганизации на супрамолекулярном уровне описаны в [14].

Здесь же можно не полностью согласиться с Беловым (см. [10. С. 7]), который полагал, что тетраэдры  $\text{TO}_4$  являются совершенно пассивными участниками «строительства» кристаллических силикатов (алюмосиликатов и др.). По-видимому, в ходе такого строительства все же существуют более «демократические» (партнерские) взаимоотношения между «гостем» и «хозяином», которые включают взаимосогласование и некоторую степень взаимных уступок (состояние «фрустрации» — см. далее в главе 18). Например, «хозяину» явно небезразлично, если  $\text{TO}_4$  содержит гетероатом, что явно подтверждается выполнением правила Ловенштейна, свойства «хозяина» должны зависеть от конфигурации окружающих его групп  $\text{TO}_4$ ,  $\text{T}_2\text{O}_7$  или более сложных олигомеров и т. д. В итоге «гость» также должен оказывать некоторое определенное влияние на поведение «хозяина», хотя и «не забывать, что он в гостях».

Важной составляющей суммарного процесса самоорганизованной сборки является, по-видимому, молекулярный механизм «узнавания» подходящих партнеров с их оптимальной самоориентацией уже на относительно больших расстояниях. Сначала действие этого механизма обусловлено дальнедействующими кулоновскими силами. Крупные фрагменты типа показанных на рис. 17.6, а можно рассматривать как определенную мозаику электростатических зарядов, взаимодействующих на больших расстояниях (обратно пропорционально квадрату расстояния, см. раздел 1.5). Эта мозаика зарядов и обеспечивает подбор и ориентацию фрагментов с противоположными зарядами геометрически подобной мозаики. При сближении таких фрагментов в механизм селективного подбора последовательно включаются более короткодействующие силы дипольного, квадрупольного и дисперсионного взаимодействия (см. раздел 1.5). В совокупности подбираются и оптимально стыкуются фрагменты с наибольшей энергогеометрической совместимостью из групп меньших уровней (см. рис. 17.6, б—г). При этом неполное геометрическое соответствие автоматически снижает энергетику взаимодействия. Все эти процессы происходят в условиях динамического равновесия типа рассмотренного в разделе 2.2.2, поэтому согласно уравнению (2.3) энергетика взаимодействия определяет «время жизни» каждой комбинации с отбором и накоплением наиболее «жизнеспособных», которые формируют мозаики следующих иерархических уровней.

Такой механизм самоорганизованной высококачественной сборки наиболее вероятен в области взаимодействий, соответствующих физадсорбции. Образование гораздо более прочных химических ковалентных связей нарушает этот механизм естественного отбора и способствует формированию более жестко связанных, но разупорядоченных структур.

Рассмотренные особенности в совокупности составляют механизм «узнавания» и подбора наиболее подходящего партнера, взаимной подгонки и стыковки, основанной на стерических, энергетических и энтропийных факторах, являющихся характерными важнейшими особенностями механизмов самопроизвольной самоорганизации [14]. На основе этой концепции можно, по-видимому, обосновать и критический размер зародышей кристаллов по мини-

мальный протяженности организованной мозаики, запускающей в действие механизм молекулярного узнавания на стадии быстрого роста кристаллов. На этой стадии именно такие зародыши выполняют роль «хозяина», создавая мощное силовое поле большой протяженности вдоль своей поверхности, которое ускоряет молекулярную сборку и способствует более прочной фиксации «гостей» — фрагментов с подходящими характеристиками [14].

Но эта концепция гипотетична, и многие детали механизмов самосборки пока еще не окончательно ясны. Так, при синтезе цеолитов в роли структурообразующих агентов-темплатов могут выступать не только положительно заряженные ионы, но и ионные пары или нейтральные органические или неорганические молекулы. В целом пока еще трудно априорно (без эксперимента) однозначно предсказывать темплат, оптимальный для формирования цеолита заданного состава и структуры. Более или менее понятны лишь общие критерии выбора, основанные на растворимости и стабильности темплата в условиях синтеза, его размерах, стерической совместимости и потенциальных возможностях стабилизации решетки.

Более общая теория формирования СДС без детализации молекулярного уровня строится на основе дифференциальных уравнений статистической механики, описывающих поведение непрерывно распределенных систем с флуктуациями [1]. Согласно этой теории, если система имеет набор дискретных состояний с разной степенью упорядоченности (организации) и, соответственно, разными значениями термодинамического потенциала, то эволюция системы осуществляется путем последовательных переходов через дискретные состояния с убывающим потенциалом и возрастающей степенью организации (упорядоченности). Эволюция системы реализуется через флуктуации, благодаря которым система, находящаяся в положении одного из локальных минимумов потенциала, «узнает» о существовании других минимумов, а в итоге — и о существовании «глобального» минимума. Теория переходов из одного минимума в другой в наиболее общем виде разработана Ландау (теория фазовых переходов Ландау—Гинзбурга) и связывает термодинамический потенциал системы с параметрами ее порядка (организованности; см., например в [1, 15, 16]). Эта теория дает строгое обоснование полуэмпирическому правилу ступенчатых переходов В. Оствальда, которое может быть сформулировано так [4]: если данный элемент или соединение имеют несколько полиморфных модификаций, то при фазовых переходах, включая кристаллизацию из растворов, сначала образуется термодинамически наименее стабильная модификация, которая затем последовательно переходит во все более устойчивые формы. Согласно этому правилу, например, аморфная фаза  $\text{SiO}_2$  в условиях длительной ГТО трансформируется последовательно в кристобалит, далее тридемит и затем в кварц; термообработка наиболее распространенной модификации оксида алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит к ряду превращений:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (-1672,4)  $\rightarrow$   $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (-1681,6)  $\rightarrow$   $(\theta + \alpha)\text{-Al}_2\text{O}_3$   $\rightarrow$   $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (-1690,9), где в скобках приведены значения свободной энергии образования  $G$  в кДж/моль (по [17]) и т. д. Подобная последовательность превращений характерна и для многих цеолитов [4].



#### 17.2.4. Некоторые свойства цеолитов

Синтетические цеолиты широко используются как селективные к молекулярным размерам и форме адсорбенты и катализаторы. Их каталитические свойства в основном обусловлены наличием обширного ассортимента люковских и бренстедовских центров, активность которых регулируется изменением соотношения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{AlO}_2$  или введением других гетероатомов. Это преимущественно кислотно-основные катализаторы гетеролитических реакций, занимающие лидирующее положение среди катализаторов конверсии углеводородов, особенно крекинга в получении бензина и других видов моторных топлив, полимеризации, изомеризации и алкилирования [18—20]. В настоящее время это отдельно развивающаяся область катализа — называемая часто цеолитным катализом, которой посвящена гигантская литература. Здесь кратко остановимся лишь на некоторых вопросах, прямо связанных со структурой или текстурой цеолитов.

Плотность кристаллов обезвоженного цеолита (в  $\text{г/см}^3$ ) при известном объеме  $V_{\text{эл}}$  элементарной кристаллической ячейки (в  $\text{нм}^3$ ) и ее формульной молекулярной массе  $M_{\text{эл}}$  (в г-атом) определяется как:

$$\delta_k = 1,66 \cdot 10^{-3} M_{\text{эл}} / V_{\text{эл}}, \quad (17.1)$$

где численный коэффициент получен делением на число Авогадро с соответствующим приведением размерностей. Для наиболее распространенных цеолитов алюмосиликатного состава можно записать

$$M_{\text{эл}} = [59X_{\text{AlO}_2} + 60X_{\text{SiO}_2} + G_k X_k], \quad (17.2)$$

где  $X_{\text{AlO}_2}$  и  $X_{\text{SiO}_2}$  — число единиц  $\text{AlO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  в одной такой ячейке,  $X_k$  — число обменных катионов с атомной массой  $G_k$  (для одновалентных катионов  $X_k = X_{\text{AlO}_2}$ ), 59 и 60 — атомные массы  $\text{AlO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . Используя более общее выражение  $M_{\text{эл}} = \sum_i M_i X_i$ , несложно определить плотность  $\delta_k$  для цеолитов любого состава. В литературе по цеолитам  $\delta_k$  часто выражают через число Т-атомов (т. е. элементарных тетраэдров) в  $10 \text{ нм}^3$ , обозначим этот параметр как  $\delta_{\text{кТ}}^*$ . Величина  $\delta_{\text{кТ}}^*$  связана с плотностью каркаса цеолита без учета обменных катионов  $\delta_k^*$  (т. е. рассчитанной по уравнению (17.2) при  $G_k = 0$ ) уравнением

$$\delta_{\text{кТ}}^* = 10 \delta_k^*, \quad (17.3)$$

которое применимо для алюмосиликатных каркасов с  $M_i \approx \text{const} \approx 60$ , так как наличие других Т-атомов изменяет величину численного коэффициента. Проиллюстрируем использование этих уравнений на примере цеолита NaA, который, согласно [2], в гидратированной форме имеет идеализированную ячейку состава  $\text{Na}_{12} [(\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12}]$  объемом  $V = 1,87 \text{ нм}^3$ . В этом случае  $M = 1703,9$ , величина  $\delta_k = 1,512 \text{ г/см}^3$ ,  $\delta_k^* = 1,267 \text{ г/см}^3$  и по [3]  $\delta_{\text{кТ}}^* = 12,9 \approx 10 \delta_k^*$ .

Параметры  $\delta_{\text{кТ}}^*$  (или  $\delta_k^*$ ) могут рассматриваться как фундаментальные характеристики плотности каркаса цеолита, поскольку обменные ионы могут заменяться. Значения  $\delta_{\text{кТ}}^*$  для многих цеолитов даны в [2]. Объем  $V_{\text{эл}}$  в урав-

нении (17.1) включает свободный объем  $V_f$ , не занятый атомами каркаса и обменными катионами, который может быть доступен для адсорбции паров воды и других молекул, например, из газовой фазы. Поэтому величина  $\delta_k$  и ее производные соответствуют кажущейся плотности цеолитного каркаса. В свою очередь, свободный суммарный объем  $V_{f,0}$  в общем случае определяется как

$$V_{f,0} = V - \sum_i \omega_i, \quad (17.4)$$

где  $\sum_i \omega_i$  — суммарный объем атомов (ионов и т.д.) в объеме  $V$ . Величина  $V_{f,0} > 0$  для всех веществ, составленных из атомов или молекул (в том числе, например, для идеальных непористых кристаллов). Однако доступность этого свободного объема зависит от размера и плотности упаковки атомов и может быть оценена по уравнению типа (10.19), где в этом случае  $D$  — размер атомов,  $d$  — размер зонда, с помощью которого определяется доступность, а  $\varepsilon = \varepsilon_{f,0} = V_{f,0}/V$ . При значениях  $\varepsilon_{f,0}$  и  $D$ , характерных для непористых твердых материалов, значения  $d$  меньше минимальных молекулярных размеров зондов (молекулы  $\text{He}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и другие). Поэтому такие материалы считаются непористыми, хотя их свободный объем может быть доступен, например, для катионов малого размера.

Рассматривая свободный объем как «фазу пустоты», можно полагать, что образование пор в самом общем случае конденсированных сред есть следствие локализации фазы пустоты в каких-то участках, однородная делокализация этой фазы может приводить к ее полной недоступности. Тот же эффект достигается, если крупный кластер фазы пустоты (т. е. пора или полость) блокирован непроницаемой для зонда фазой. Значения  $V_{f,0}$  могут быть оценены по уравнению (17.4) с учетом соответствующих ван-дер-ваальсовских и ионных радиусов и длин связей. Но на практике гораздо более важен доступный свободный объем  $V_f$ . В случае цеолитов и других микропористых систем объем  $V_f$  может сильно зависеть от размера молекулы-зонда, обычно его выражают как доступный объем, отнесенный к единице массы ( $V_{fm}$ ) или объема кристалла  $\varepsilon_f$ . Этот объем определяется экспериментально по адсорбции молекул-зондов малого размера или рассчитывается по известной кажущейся и «истинной» плотности каркаса. Для оценок можно использовать линейную корреляцию между  $V_{fm}$  и  $\delta_{kT}^*$  (или, соответственно,  $\delta_k^*$ ) вида (см. в [2. С. 448])  $V_{fm} (\text{см}^3/\text{г}) \approx 0,6 - 0,0231 \delta_{kT}^*$ . Погрешности таких оценок обусловлены игнорированием объема, занимаемого обменными катионами, а также особенностями их локализации. Однако, по данным, приведенным в той же монографии [2], например, замена двух третей катионов  $\text{Na}^+$  в цеолите типа А на  $\text{Li}^+$  снижает доступный объем на ~12 %. Такая же степень замещения на таллий  $\text{Tl}^{3+}$  снижает на 30 %, хотя полная замена на  $\text{Ca}^{2+}$  увеличивает свободный объем всего на ~6 %.

Использование уравнения БЭТ для расчета доступной удельной поверхности цеолитов некорректно, так как модель БЭТ описывает адсорбцию только на плоской или относительно слабо искривленной поверхности. Расчетные значения энергетической константы  $C_{\text{БЭТ}}$  изотерм низкотемператур-

ной адсорбции азота или аргона на цеолитах зачастую имеют отрицательные значения (см. раздел 2.7), что еще раз свидетельствует о «не физичности» модели БЭТ применительно к таким системам [21, 22]. Более надежен в этих случаях сравнительный метод, который позволяет отдельно рассчитывать доступный объем микропор и внешнюю поверхность кристаллов (см. разделы 5.4.2 и 5.4.4). Проиллюстрируем применение этого метода для исследования некоторых свойств цеолитов.

На рис. 17.7 приведены результаты исследования распределения кокса в серии образцов цеолита ZSM-5 с разным модулем  $M_{\text{SiAl}}$  (определяемым как мольное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [22]. Исходные образцы коксовали разные промежутки времени в реакции конверсии этилена при 653 К. Затем после вакуумной откачки при той же температуре и охлаждения в инертной среде измерялись изотермы адсорбции аргона при 77 К. Эти изотермы обрабатывались сравнительным методом (см. раздел 5.4). Из полученных сравнительных графиков (подобных показанным на рис. 5.4, б) рассчитаны объем микропор  $V$  и остающаяся после их заполнения поверхность  $A$ , которая принималась равной внешней поверхности кристаллов. На рисунке показаны относительные изменения объема микропор  $V/V_0$ , где  $V_0$  — объем микропор в исходном (незакоксованном) образце данной серии, и относительные изменения «внешней» удельной поверхности  $A/A_0$ , где  $A_0$  — удельная поверхность исходного образца,  $V$  и  $A$  — соответствующие значения, полученные после осаждения кокса, отнесенные к массе исходного цеолита.

Приведенные графики показывают, что, например, в случае обр. 1 (см. рис. 17.7) с минимальным модулем  $M_{\text{SiAl}} = 24$  коксование происходит как в объеме кристалла, так и на его поверхности (одновременное снижение  $V/V_0$  и  $A/A_0$ ). Но при коксовании высокомодульных образцов 3—6 ( $M_{\text{SiAl}} = 72—285$ ) в

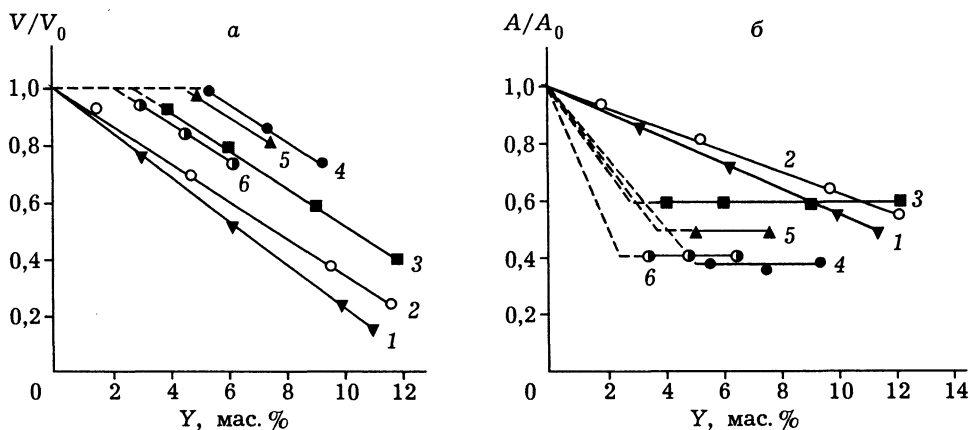


Рис. 17.7. Относительные изменения объема микропор (а) и внешней поверхности кристаллов (б) образцов цеолита ZSM-5 с разным модулем  $M_{\text{SiAl}}$  в зависимости от содержания кокса  $Y$  (в мас.% исходного цеолита каждой серии) [22].

некоторой области  $Y < Y_{кр}$  кокк осаждается исключительно на внешней поверхности (снижение  $A/A_0$  при  $V/V_0 = \text{const} = 1,0$ ), а при  $Y > Y_{кр}$  — только в объеме кристалла (снижение  $V/V_0$  при  $A/A_0 = \text{const}$ ). В результате достаточно простые и прямые измерения дают важную информацию о механизме коксования, которую невозможно получить с помощью метода БЭТ.

### 17.3. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Жидкие кристаллы являются типичным примером самоорганизующихся мезофаз, образующихся в растворах многих органических веществ и коллоидов, состоящих из молекул или частиц удлинённой формы. При некоторых концентрациях, превышающих пороговые, в таких системах происходит самопроизвольная ориентация длинных осей частиц (молекул) в некотором преимущественном направлении  $Z$ , которое часто называют *директор*. Различают три основных типа жидких кристаллов (ЖК): *нематика* (nematic), *смектики* (smectic) и *холестерики* (рис. 17.8).

В нематических ЖК существует лишь структурный одномерный порядок: оси анизотропных частиц ориентированы относительно оси директора  $Z$ , но центры их тяжести расположены хаотично. В целом система состоит из ряда доменов с размерами порядка  $10^2$ — $10^3$  нм, в каждом из которых существует свое направление преимущественной ориентации  $Z$ , но векторы  $Z_i$  разных доменов ориентированы хаотично. Сами домены часто имеют вытянутую форму, чем объясняется происхождение термина нематик от греч. nema (нить, червь).

Термин смектик происходит от греческого слова smegma — мыло, поскольку впервые ЖК такого типа обнаружены в мылах. Для таких ЖК, кроме ориентации вдоль оси  $Z_i$ , характерна слоистая структура (см. рис. 17.8, в), т. е. существование периодического порядка вдоль оси  $Z$ , обычно совпадающего с размером длинной оси анизотропных частиц (молекул). Термин холестерик происходит от слова холестерин, многие производные которого дают ЖК такого типа. Для таких ЖК (рис. 17.8, б) характерен другой тип слоистой струк-

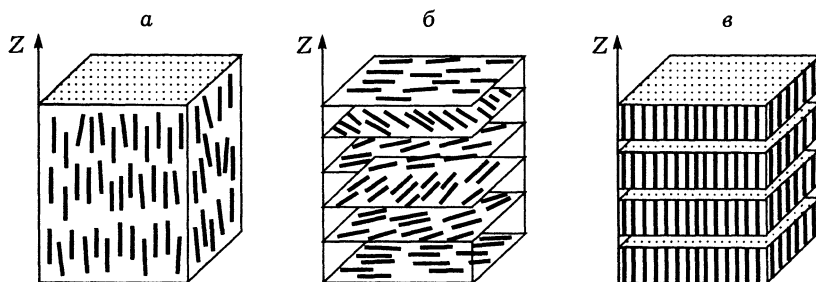


Рис. 17.8. Состояние упорядоченности в жидких кристаллах — нематиках (а), холестериках (б) и смектиках (в).

туры. Здесь анизотропные частицы ориентированы в плоскости, но в соседних плоскостях направление директора  $Z$  изменяется на некоторый угол, в результате происходит винтообразное изменение направления ориентации. Подобные упорядоченные мезофазы (или периодические коллоидные структуры) образуются в дисперсиях из стержневидных частиц  $Al_2O_3$ , пластинчатых частиц оксидов вольфрама, железа,  $PbSe$ , ряда глини и т. д. [23].

#### 17.4. ИНТЕРКАЛЯЦИЯ И ПИЛМАРИРОВАННЫЕ СЛОИСТЫЕ СИСТЕМЫ

Многие кристаллизующиеся вещества образуют слоистые решетки, в которых атомные расстояния в пределах явно выраженного плоского слоя существенно меньше расстояний между слоями. Эти решетки обладают совершенной спайностью (способностью раскалываться) по слоям и ярко выраженной анизотропией многих других физико-химических свойств поперек и вдоль слоя. К таким материалам относятся графит, многочисленные слюды, тальк ( $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ ), хлорит ( $AlMg_5[AlSi_3O_{10}]$ ), каолиниты и многие другие алюмосиликаты, гидраргиллит ( $Al(OH)_3$ ), соединения титана типа  $H_2[Ti_4O_9] \times nH_2O$  и их производные,  $CdCl_2$ ,  $CdJ_2$ ,  $MoS_2$  и другие.

При этом, например, состав слюд и многих глини соответствует общей формуле  $XY_n[Si_3AlO_{10}](OH)_2$ , где  $X$  — щелочной или щелочно-земельный катион,  $Y$  — двух- или трехвалентный катион с координационным числом 6, размещающийся в элемент-кислородных октаэдрах. Структура таких соединений образована плоской гексагональной решеткой из тетраэдров  $[SiO_4]$  с координационным числом 3, в промежутках между этими тетраэдрами размещены кислородные октаэдры с  $X$ — $Y$ -элементами, это типичные силикаты первой главы кристаллохимии силикатов по Н. В. Белову (см. раздел 17.2.2). В гидраргиллите ионы  $Al^{3+}$  размещены в кислородных октаэдрах, которые связаны общими ребрами и также образуют плоскую гексагональную решетку с координационным числом 3. Поверхность слоев в таких кристаллах покрыта гидроксильными группами, там же могут размещаться и другие обменные ионы, а энергия связи между слоями гораздо меньше энергии связи в слое.

Относительная слабость межслоевых связей допускает проникновение в межслоевое пространство «гостей» в виде ионов или молекул. Этот эффект, называемый интеркаляцией (от лат. *intercalarius* — вставка, добавка), известен для графита с середины XIX в. Графит способен интеркалировать, например,  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ ,  $N_2O_5$ ,  $SO_3$ , галогены и их производные и т. д., образуя при интеркаляции металлов соединения типа  $C_nM$ , где  $n = 4, 8, 10, 24, 36$  [25]. Подобная интеркаляция характерна и для других слоистых материалов, во всех случаях сопровождается увеличением межплоскостного расстояния и даже визуальным набуханием. Изотермы интеркаляции часто имеют обширный гистерезис вплоть до минимальных давлений, свидетельствующий о неполной обратимости стадий сорбции—десорбции «гостя». Кроме того, для интеркаляции характерен пороговый эффект ее начала (при  $P/P_0 > (P/P_0)_{кр}$ ), который формально объясняется барьером зародышеобразования новой фазы или не-

обходимостью создания определенного расклинивающего давления для раздвижки слоев.

Эффект интеркаляции используется для модификации углеродных материалов, создания на их основе микродозирующих устройств и электрохимических ячеек (реакция  $\text{Li}^+$  с фторуглеродом), на идее интеркаляции водорода в межслоевое пространство графитоподобных материалов основаны надежды на создание эффективных аккумуляторов водорода, предназначенных для перевода автотранспорта на это почти идеальное с точки зрения экологии моторное топливо. Но интеркаляция крайне чувствительна к степени упорядоченности слоев и резко тормозится при наличии химических сшивок между ними и различных структурных дефектов. В качестве любопытного примера можно отметить работу [26], в которой интеркаляция использована для анализа структуры волокон КВУ, полученных пиролизом бензола на Fe-катализаторе. Эти волокна обрабатывали в аргоне при 2300—3300 К, а в структурных исследованиях, кроме электронной микроскопии и дифракции, использовали интеркаляцию хлоридов Cu, Fe, Co и Mn. Интеркаляция проходила только в графитизированной части волокон. Ее изучение позволило показать, что графитизация начинается у внешней поверхности волокон и развивается к центру. Это следует из экспериментов, в которых графитизированные внешние слои «разбухали» в результате интеркаляции и отделялись от турбостратной сердцевины волокон. Интересно, что волокна с диаметром до 10 нм не графитизируются, а с диаметром более 100 нм — графитизируются полностью.

В заключение остановимся на интеркаляции в режиме пилларирования (от лат. *pile* — столб, распорка). Идея пилларирования принадлежит Барреру, который в 1950-х годах предложил вводить в межслоевое пространство монтмориллонита — глины со слоистой структурой — «распорки» в виде катионов типа  $\text{N}^+(\text{R}_3)_4$ , где  $\text{R}_3$  — алкильный радикал. Эти распорки должны занимать достаточно мало места так, чтобы образовалось свободное щелевидное пространство, доступное для других молекул («гостей»). Идеализированная схема строения таких пористых материалов, называемых обычно PILC (от *pillared clays*), показана на рис. 17.9. В результате был создан ряд адсорбентов — молекулярных сит с регулируемым в диапазоне 0,2—0,4 нм размером пор, свободный объем таких микропор не превышал 0,1 см<sup>3</sup>/г, а удельная поверхность ~300 м<sup>2</sup>/г.

Эта идея привлекла внимание многих исследователей. Для решения проблем термостабильности и одновременного получения катализаторов в качестве распорок (пиллара) стали вводить крупные неорганические полигидроксикомплексы (ПГК) металлов (Al, Zr, Ti, Cr, Fe и т. д.). Это обычно так называемые ионы Кеггина  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ ,  $[(\text{TiO}_2)_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ ,  $[(\text{Zr}(\text{OH})_2)_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{8+}$  и т. д., которые после термообработки совмещают роль каталитически активного компонента и распорки, образуя щели шириной 1,5—2,0 нм и более [27]. Идеализированная схема строения пилларированного материала показана на рис. 17.9.

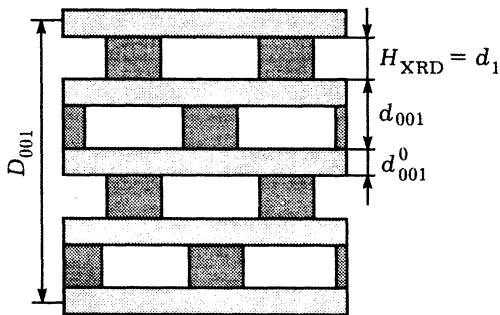


Рис. 17.9. Идеализированная схема строения пилларированной глины.

$d_{001}$  — параметр решетки, определяемый из дифракционных измерений;  $D_{001}$  — область когерентного рассеяния;  $d_{001}^0$  — алюмосиликатный слой;  $H_{XRD} = d_1 = d_{001} - d_{001}^0$  — размер плоской щели, определяемый размером введенной распорки (пиллара).

заряженных мозаик, например, с участием энтропийного механизма ориентированной агрегации Онзагера (см. раздел 15.4). В зависимости от условий синтеза, по-видимому, возможны варианты образования интеркалированных систем типа показанных на рис. 17.10.

Метод расчета структурных характеристик таких PILC, основанный на использовании результатов рентгенографических и адсорбционных исследований, описан в [32]. Для отдельного измерения параметров «внутренней» (межслоевой) и «внешней» текстуры используются сравнительный метод и ряд аналитических соотношений, характеризующих переход от регулярной к менее регулярной модели.

Детальные механизмы пилларирования крупных многозарядных ионов в межслоевое пространство исследованы пока недостаточно. В качестве рабочей гипотезы можно полагать, что первоначально в межслоевое пространство проникает вода из пропиточного раствора, что может сопровождаться не только набуханием, но и частичной или полной пептизацией исходного слоистого материала. Достаточно полная пептизация разрушает исходную упорядоченность упаковки слоев «хозяина» и делает поверхность доступной для ионообменной сорбции крупных ионов. Далее возможна агрегация по рассмотренному выше механизму ориентированной самоорганизации

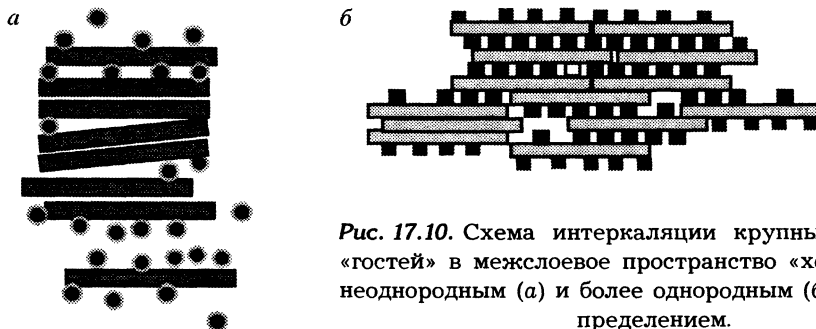


Рис. 17.10. Схема интеркаляции крупных ионов-«гостей» в межслоевое пространство «хозяина» с неоднородным (а) и более однородным (б) их распределением.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хакен Г. Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам. М.: Мир, 1991.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
3. Meyer W. M., Olson D. H. Atlas of Zeolite Structure Types. London: Butterworth-Heinemann, 1992.
4. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985.
5. Shantz D. F., Burton A., Lobo R. F.// Micropor. Mesopor. Mater. 1999. V. 31. P. 61.
6. Tomas J. M., Bell R. G., Catlow C. R. A.// Handbook of Heterogeneous Catalysis. V. 1. Weinheim: Wiley & Sons, 1997. P. 286.
7. Жданов С. П., Хвоцев С. С., Самулевич Н. Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981.
8. Lowenstein W.// Amer. Mineral. 1954. V. 39. P. 92.
9. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
10. Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
11. Weller M. T., Dann S. E.// Curr. Opinion Solid State Mater. Sci. 1998. V. 3. P. 137.
12. Walton R. I., Millange F., O'Hare D. et al.// J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 83, 91.
13. Creaser D.// Porous Materials in Environmentally Friendly Processes/ Ed. I. Kiricsi et al. Amsterdam: Elsevier, 1999. P. 117.
14. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1998.
15. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976.
16. Изюмов Ю. А., Сыромятников В. Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984.
17. Varin J. Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim (Germany): VCH, 1989. V. I, II.
18. Borekov G. K., Minachev Kh. M. (Eds.). Application of Zeolites in Catalysis. Budapest: Academiai Kiado, 1979.
19. Karge H. G., Weitkamp J. (Eds.). Zeolite as Catalysts and Detergent Builders. Amsterdam: Elsevier, 1989.
20. Van Bekkum H., Flanigen E. M., Jansen J. C. (Eds.). Introduction to Zeolite Science and Practice. Amsterdam: Elsevier, 1991.
21. Заграфская Р. В., Карнаухов А. П., Фенелонов В. Б.// Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 465.
22. Оккель Л. Г., Фенелонов В. Б., Романников В. Н., Соловьева Л. П.// Там же. 1992. Т. 33. С. 176.
24. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971.
25. Hooley J. C.// Chemistry and Physics of Carbon. 1969. V. 5. P. 321.



26. *Speck J. S., Endo M., Dresselhaus M. S.*// *J. Cryst. Growth.* 1989. V. 94. P. 834.
27. *Fripiat J. J.*// *Handbook of Heterogeneous Catalysis.* Weinheim: Wiley & Sons, 1997. P. 387
28. *Fenelonov V. B., Derevyankin A. Yu., Sadykov V. A.*// *Micropor. Mesopor. Mater.* 2001. V. 47. P. 359.

---

## САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ МИЦЕЛЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ С ПАВ, БИОМИНЕРАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ, БИОМИМЕТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕЗОФАЗЫ

---

*Рассмотрены свойства мицеллярных растворов из ПАВ и их аналогия с биологическими «живыми» системами, формирование биконтинуальных мезофаз, принципы биоминерализации и биомиметического синтеза, особенности формирования и структура неорганических мезофазных материалов на примере МСМ-41*

### 18.1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие XX в. была открыта и стала интенсивно развиваться принципиально новая методология синтеза мезопористых неорганических материалов с высокоупорядоченной супрамолекулярной структурой. Эта методология основана на самопроизвольной сборке таких структур в присутствии ряда поверхностно-активных веществ (ПАВ или, в переводе с английского, сурфактантов).

Все началось с опубликованных в 1992 г. (сначала кратко в Nature [1], затем более подробно — в JACS [2]) работ группы сотрудников исследовательского отдела фирмы Mobil, где описан синтез и ряд свойств нового типа мезопористых силикатных и алюмосиликатных материалов, названных авторами МСМ-41, МСМ-48 и МСМ-50 (их названия — производные от Mobil Composition of Matter). Эти материалы получены при соосаждении растворимых форм силикатов (и ионов Al в случае алюмосиликатов) с алкилтриметиламмониевыми ПАВ состава  $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3X^-$  (где  $n = 8—16$  и  $X = Cl, Br$  или  $OH$ ) с последующей гидротермальной обработкой и удалением ПАВ. Осаждение в присутствии ПАВ приводит к формированию минерального каркаса с регулярной супрамолекулярной структурой, которая сохраняется после прокали.

Как показали проведенные в [1, 2] и последующие исследования, супрамолекулярная структура МСМ-41 подобна пчелиным сотам с тонкими (до 1 нм) стенками и параллельно ориентированными каналами калиброванного размера (см. рис. 10.2), такой структуре соответствует кристаллографическая симметрия  $rbtt$ . МСМ-48 имеет более сложную трехмерную структуру, которая соответствует регулярной биконтинуальной поверхности типа G на рис. 8.8 с кубической симметрией  $Ia3d$ , а МСМ-50 обладает регулярной слоистой структурой. По регулярности пористой структуры эти материалы подобны цеолитам, но регулярность здесь проявляется на другом масштабном уровне. В известных типах цеолитов размер пор не превышает 0,8—1,3 нм,

т. е. соответствует диапазону микропор, а в новых системах может направленно изменяться в диапазоне 3—10 нм, который соответствует мезопорам. Потому эти новые материалы являются мезопористыми молекулярными системами, что позволяет использовать их, например, для разделения более крупных молекул, иммобилизации молекул или кластеров соответствующих размеров и т. д. Другая отличительная особенность в том, что цеолиты относятся к кристаллическим материалам, обладающим ближним и дальним порядком, а пористые материалы нового типа, в свою очередь, обычно обладают только дальним супрамолекулярным порядком, определяемым взаимным расположением пор. Стенки между порами сформированы из аморфного материала, т. е. ближний порядок отсутствует. Поэтому такие материалы часто называют мезопористыми мезофазными материалами (МММ), сочетающими характерные особенности материалов кристаллических (такой же дальний порядок) и аморфных (такой же ближний порядок). От известных цеолитов эти материалы отличаются также величиной доступной удельной поверхности, достигающей 1000 м<sup>2</sup>/г, и объемом пор калиброванного размера, который может превышать 1 см<sup>3</sup>/г.

Детальные механизмы формирования таких систем с регулярной супрамолекулярной структурой в настоящее время остаются дискуссионными. Но достаточно однозначно, что ПАВ при их синтезе выполняет роль формирующего агента — темплата.

Термин темплат (от англ. template — шаблон, формообразователь) уже использован ранее для описания синтеза цеолитов. Но при синтезе цеолитов используются ионные темплаты молекулярных размеров, управляющие формированием первичных фрагментов, которые далее самоорганизуются в супрамолекулярный каркас. В свою очередь, темплаты в синтезе МММ непосредственно участвуют в формировании супрамолекулярной структуры, сохраняющейся после их удаления. Ключевым моментом в получении таких материалов являются характерные для ПАВ процессы мицеллообразования и молекулярной сборки на мицеллярной поверхности.

Процессы мицеллообразования в растворах ПАВ изучаются с начала прошлого века, наиболее интенсивно — со второй его половины, что связано с исследованиями синтеза супрамолекулярных систем в живых организмах. Многие из таких процессов происходят на мицеллярной поверхности, сформированной липидами и липопротеидами, которые обладают свойствами типичных ПАВ. Еще более прямая аналогия — процессы биоминерализации, например, формирования силикатных или известковых панцирей морских животных или растений типа диатомей, кораллов, устриц и т. д. на липопротеидной мицеллярной поверхности живого организма. Однако многие детальные механизмы этих процессов до сих пор окончательно не выявлены, что обусловлено специфическими законами мира ПАВ.

В связи с этим сначала кратко рассмотрим самоорганизацию мицеллярных систем в водных растворах ПАВ (некоторые свойства которых были рассмотрены в разделе 3.4).

## 18.2. МИЦЕЛЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ ИЗ ПАВ

### 18.2.1. Общие свойства

Мицеллообразующими ПАВ (или, в переводе с английского, сурфактантами) являются органические соединения, содержащие гидрофильные полярные группы и достаточно длинные углеводородные цепи, проявляющие липофильные (от греческ. *lipos* — жир), т. е. гидрофобные свойства [3—5].

Соединения алкилтриметиламмония  $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3X^-$  являются типичным примером катионных мицеллообразующих ПАВ. В водных растворах они диссоциируют с образованием катионов, имеющих гидрофильную «голову» в виде  $-N^+(CH_3)_3$ , связанную с гидрофобным (липофильным) «хвостом» в виде  $-C_nH_{2n+1}$ . В типичных анионных ПАВ полярные головы могут быть образованы радикалами типа  $-COO^-$ ,  $-OSO_3^-$  и т. д. Кроме того, существует обширная группа ПАВ, не диссоциирующих в водных растворах, например, диблоксополимеры типа  $C_nH_{2n+1}(EO)_xOH$  или триблоксополимеры типа  $(EO)_m(PO)_n(PO)_m$ , носителем гидрофильности в которых являются полимерные блоки окиси этилена  $(EO)_m$ , а блоки окиси пропилена  $(PO)_n$ , аналогично радикалам  $-C_nH_{2n+1}$ , носители липофильных свойств.

Гидрофильная и липофильная составляющие таких соединений настолько уравновешены, что они способны ограниченно растворяться как в полярных (вода), так и неполярных (жир, масло) средах, предпочитая адсорбироваться на границе таких сред (рис. 18.1).

Равновесная растворимость мицеллообразующих ПАВ ограничена некоторой пороговой концентрацией, которую называют критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Значения ККМ для различных ПАВ обычно находятся в диапазоне  $10^{-2}$ — $10^{-5}$  моль/л, снижаясь с ростом липофильной составляющей, а также существенно зависят от температуры, pH среды, размера и заряда полярной головной части, содержания и вида находящихся в водном растворе противоионов. При концентрациях выше ККМ избыток ПАВ формирует мицеллы, везикулы (от лат. *vesicula* — пузырек) и другие мицеллярные поверхности, в которых полярные фрагменты обращены в сторону воды (рис. 18.2). Простейшие формы мицеллярных поверхностей показаны на рис. 18.2.

Из рис. 18.2 видно, что мицеллы представляют собой своеобразный «свернутый» монослой, а формы типа  $\gamma$  и  $\delta$  — бислой из ориентированных молекул или ионов ПАВ. Вне мицелл непосредственно у их внешней поверхности формируется не показанный на рисунке двойной электрический слой из нахо-

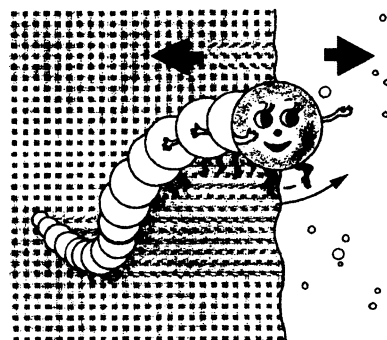


Рис. 18.1. Схема расположения молекулы ПАВ на границе неполярной (слева) и полярной (справа) фаз.

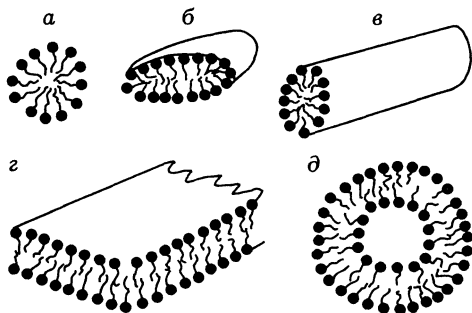


Рис. 18.2. Схема строения мицелл разной формы (а—в), бислоя (г) и везикул (д) в водных растворах, полярные головные части молекул ПАВ выделены черными кружками.

часть занята углеводородными группами, находящимися в принудительном контакте с водным раствором.

Равновесная форма мицеллярной поверхности в их разбавленных растворах определяется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) [3—5], который в простейшем случае можно представить взаимодействием нескольких групп противоположно направленных сил (рис. 18.4).

Заряженные или сильно поляризованные гидрофильные группы стремятся уйти в водный раствор, гидратироваться и взаимодействовать с растворенными противоионами раствора, а одноименно заряженные ионы — дополнительно разойтись на предельное расстояние друг от друга. В результате эти силы стремятся разорвать мицеллу или, по крайней мере, увеличить ее по-

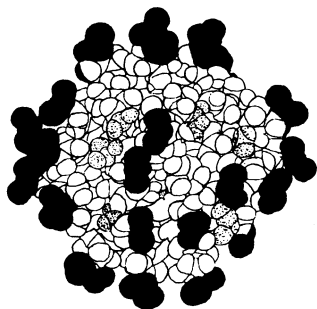


Рис. 18.3. Модель мицеллы из ионов лауриновой кислоты (додеканата) в водном растворе, черным показаны полярные головные группы, белым — углеводородные цепи, серым — конечные метиловые группы (по [3]).

двигаться в полярном растворе противоионов, частично компенсирующих заряд ионизированных мицелл или притягивающихся к поляризованным участкам мицелл из неионогенных ПАВ.

На рис. 18.3 показана сгенерированная на компьютере структурная модель сферической мицеллы, образованной ионами лауриновой кислоты ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-$ ). Эта модель хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований методом малоуглового рассеяния нейтронов [3]. Согласно проведенным расчетам, ионные головные группы занимают не более трети поверхности, остальная

часть занята углеводородными группами, находящимися в принудительном контакте с водным раствором. Равновесная форма мицеллярной поверхности в их разбавленных растворах определяется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) [3—5], который в простейшем случае можно представить взаимодействием нескольких групп противоположно направленных сил (рис. 18.4). Заряженные или сильно поляризованные гидрофильные группы стремятся уйти в водный раствор, гидратироваться и взаимодействовать с растворенными противоионами раствора, а одноименно заряженные ионы — дополнительно разойтись на предельное расстояние друг от друга. В результате эти силы стремятся разорвать мицеллу или, по крайней мере, увеличить ее поверхность и объем. Этим тенденциям препятствуют силы дисперсионного притяжения между липофильными фрагментами, которые стремятся сократить поверхность контакта с водой и уменьшить гидрофобный объем. Но в объеме мицелл также может возникать конфликтная ситуация, обусловленная тем, что объем, предоставляемый каждой молекуле ПАВ и определяемый кривизной поверхности, может не удовлетворять требованиям конфигурационной энтропии хвостов. Одновременно действует требование постоянства кривизны образующейся мицеллярной поверхности, так как она является границей раздела между флюидами.

Совокупное динамическое равновесие между всеми этими противоборствующими силами в литературе последних лет часто называют состоянием фрустрации (от англ. frustration — крах надежд, нереализованные желания) [4]. Это вынужденный компромисс при неполном удовлетворении желаний противоборствующих сторон в особой ситуации, когда полярная (гидрофильная) и неполярная (липофильная) части иона или молекулы ПАВ неразрывно химически связаны. Но одновременно каждая мицелла является агрегатом из, по крайней мере, 50—100 и более относительно слабо связанных ионов (молекул). В этой ситуации даже небольшие изменения условий могут приводить к самопроизвольной реорганизации структуры.

Наиболее подробно исследованы ситуации, характерные для водных растворов ионных ПАВ. Для разбавленных растворов таких ПАВ в первом приближении [5] равновесная форма мицеллярной поверхности выражается величиной локального эффективного параметра упаковки  $P_p = V_c/a_s l_c$ , где  $V_c$  — объем, занимаемый одной молекулой ПАВ, который практически полностью определяется ее гидрофобной частью,  $a_s$  — средняя площадка на поверхности мицеллы, приходящаяся на полярные группы одной молекулы ПАВ,  $l_c$  — эффективная средняя длина углеводородного хвоста. Умножив и разделив числитель и знаменатель этого выражения на число молекул ПАВ в мицелле  $N_c$ , получим

$$P_p = V_c N_c / a_s N_c l_c = V_m / (A_m l_c) = \alpha_{sv}^{-1}. \quad (18.1)$$

В этом выражении  $V_m$  и  $A_m$  — объем и поверхность мицеллы, а  $\alpha_{sv}$  — поверхностно-объемный коэффициент формы частицы с характерным размером  $l_c$  (см. уравнение (10.12)), который равен радиусу сферической и цилиндрической мицелл или полуширине плоского бислоя (см. рис. 18.2). Соответственно, в разбавленных растворах ПАВ при  $\alpha_{sv} \geq 3$  ( $P_p \leq 1/3$ ) образуются сферические мицеллы, в области  $3 > \alpha_{sv} > 2$  — цилиндрические и при  $\alpha_{sv} \rightarrow 1,0$  — плоские бислои или везикулы.

Так, например, для алкилтриметиламмониевых ПАВ  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$  характерны значения  $a_s = 0,63 \text{ нм}^2$ ,  $l_c = 2,17 \text{ нм}$  и  $V_c = 0,46 \text{ нм}^3$ , т. е. величина  $\alpha_{sv} = 3$ . Практически те же расчетные значения  $\alpha_{sv}$  получены для таких

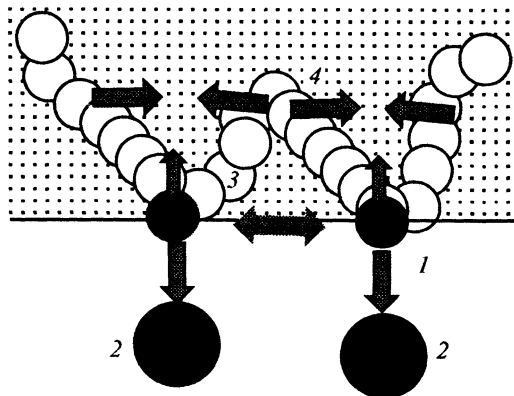


Рис. 18.4. Схема гидрофильно-липофильного баланса на границе ионного ПАВ с водным раствором:

1 — полярные группы ПАВ, 2 — противоионы в растворе, 3 — гидрофобные группы ПАВ; стрелками показано взаимодействие 1—1, 1—2 и 1—3, стрелки 4 — дисперсионное взаимодействие гидрофобных групп.

ПАВ с 10—20 углеродными атомами в углеродном хвосте [7]. Поэтому мицеллы из таких ПАВ в разбавленных растворах обычно имеют сферическую форму.

Важнейшая особенность мицелл ПАВ в том, что гидрофильные фрагменты каждой молекулы (иона) стремятся расположиться на межфазовой поверхности. В результате величина этой поверхности пропорциональна концентрации ПАВ. В первом приближении поверхность единицы объема мицеллярной системы  $A_V = a_S \phi_S / V_C$ , где  $\phi_S$  — объемная доля ПАВ в объеме системы. С учетом уравнения (18.1)

$$A_V = (\alpha_{SV} / l_C) \phi_S = (\phi_S / l_C) P_P^{-1}. \quad (18.2)$$

Из уравнения (18.2) следует, что при  $\phi_S = \text{const}$  и  $l_C \approx \text{const}$  значения  $A_V$  могут быть уменьшены путем изменения формы мицеллярной поверхности — снижения значений параметра  $\alpha_{SV}$  (т. е. увеличения  $P_P$ ). При  $l_C \approx \text{const}$  такие изменения формы возможны за счет уменьшения значений  $a_S$  и роста  $V_C$  в мицеллах с менее искривленной поверхностью.

Поэтому увеличение содержания ПАВ сначала сопровождается ростом числа мицелл постоянной формы с увеличением удельной межфазовой поверхности  $A_V$  и свободной энергии системы. Но при некоторых концентрациях ПАВ взаимодействие мицелл приводит к самопроизвольному изменению их формы при  $l_C \approx \text{const}$ . Кратко обсудим типовые переходы при увеличении концентрации ПАВ в системе ПАВ/вода.

### 18.2.2. Типовые трансформации мицеллярных систем

Схема трансформаций мицеллярных систем показана на рис. 18.5, где приведены элементы типовой фазовой диаграммы для системы вода/ПАВ/гидрофобное масло (В/ПАВ/М) [7].

Рассмотрим эту диаграмму на примере водных растворов  $C_{16}H_{33}N \times (CH_3)_3Br$  при 25 °С и отсутствии других компонентов. Величина ККМ в этом случае равна 0,83 ммоль ПАВ/л системы, что соответствует содержанию ПАВ ~0,03 мас.%. При меньших концентрациях существует истинный раствор, в котором часть ПАВ сосредотачивается на межфазовой границе, а часть остается в растворе (область 1 в нижней части диаграммы). Превышение ККМ приводит к образованию сферических мицелл с радиусом  $l_C \sim 2,2$  нм, которые существуют в диапазоне концентраций ПАВ до 11 мас.% (область 2 на диаграмме). Далее в диапазоне до 20,5 мас. % обнаруживаются цилиндрические мицеллы того же радиуса  $l_C$  (область 3). Такие мицеллы ограничены полусферическими «шапками», повышающими их избыточную энергию, которая снижается по мере роста соотношения длина/диаметр. Одновременно рост этого соотношения способствует параллельной ориентации мицелл с образованием при концентрациях ПАВ 26—65 мас. % плотнейшей регулярной гексагональной упаковки из ориентированных мицелл-цилиндров возрастающей длины, разделенных ионно-сольватными оболочками (область 4, см. вставку *a* на рисунке). Такие супрамолекулярные структуры обладают определенной ста-

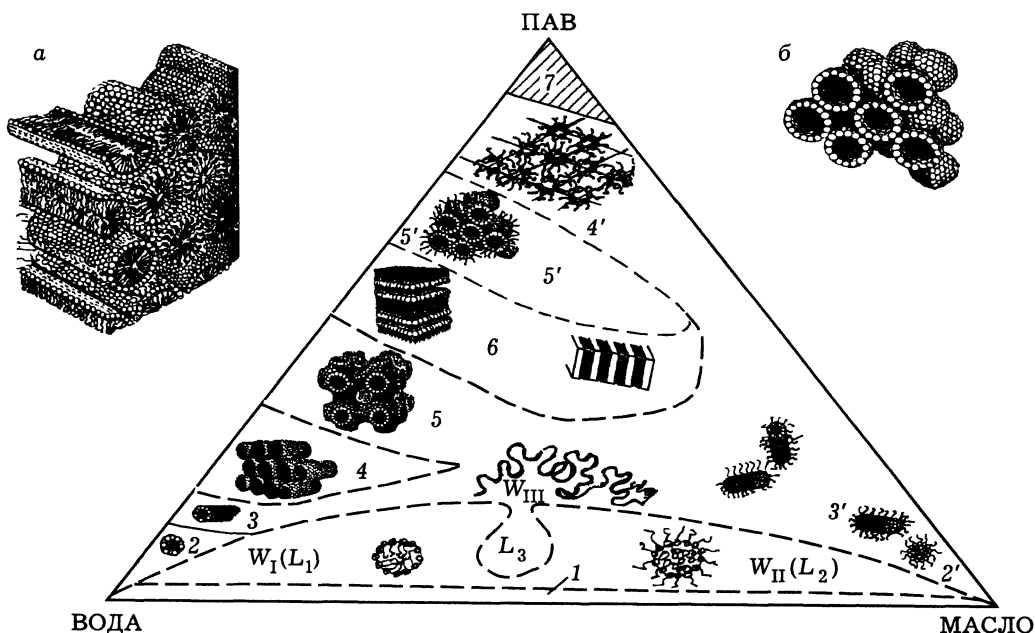


Рис. 18.5. Типовая фазовая диаграмма для системы (В/ПАВ/М).

1 — область существования раствора ПАВ, 2 — сферических и 3 — цилиндрических мицелл; 4, 4' — гексагональной упаковки цилиндрических мицелл, 5, 5' — биконтинуальных и 6 — слоистых (ламеллярных) структур, 7 — чистая фаза ПАВ, 3', 4' и 5' — обращенные мезофазы. Вставки а, б — увеличенные изображения состояний 4 и 5 соответственно (по [7]).

бильностью и хорошо выраженной жидкокристаллической упорядоченностью с кристаллографической симметрией типа  $rbmt$ , которая проявляется при электронно-микроскопических и рентгенографических исследованиях. Но эта упорядоченность относится только к супрамолекулярной структуре, так как проявляется на расстояниях порядка расстояния между осями ориентированных мицелл. Ближний кристаллический порядок в таких системах отсутствует, поскольку липофильные фрагменты ПАВ расположены хаотично подобно молекулам жидкости.

Подобные системы с явно выраженным дальним порядком (как в кристаллах) при отсутствии ближнего порядка (как в жидкостях) называют мезофазами, т. е. промежуточными фазами, совмещающими свойства упорядоченных и разупорядоченных фаз. Рассматриваемые в данном случае мезофазы имеют только двумерную (2D) упорядоченность (см. рис. 18.4, а), поскольку какая-либо дополнительная упорядоченность в направлении оси цилиндров отсутствует.

При дальнейшем повышении концентрации ПАВ требование снижения свободной энергии приводит к образованию более экзотичных жидкокристаллических трехмерных (3D) мезофаз (область 5). Одна из таких мезофаз (тип



P) показана на вставке б. Здесь внутреннее пространство полостей заполнено липофильной фазой, вне полостей находится гидрофильная фаза; полярные головы, находящиеся на межфазовой границе, показаны светлыми кружками. Эта межфазовая граница образована периодически повторяющимися элементами гиперболической поверхности с нулевой средней кривизной (оба главных радиуса кривизны  $R_1$  и  $R_2$  имеют одинаковые значения, но разные знаки) и, соответственно, отрицательной гауссовской кривизной (см. раздел 8.3). Такая поверхность распространяется во всех трех направлениях с определенной дальней структурной упорядоченностью (симметрией) и делит трехмерное пространство на два взаимопроникающих непрерывных лабиринта (континуума), которые полностью заполняют трехмерное пространство, один из них связывает все гидрофильные, другой — липофильные области. Другие примеры подобных межфазовых поверхностей раздела с нулевой средней кривизной поверхности показаны ранее на рис. 8.8.

Отметим, что в математике поверхности с нулевой средней кривизной называют минимальными поверхностями [8—10]. Их отличительная особенность в том, что если провести часть такой поверхности непрерывным замкнутым контуром, то из всех поверхностей, проходящих через этот контур, площадь внутри этого контура будет минимальной. Элементы таких минимальных поверхностей образует, например, мыльная пленка, натянутая на различные изогнутые проволочные контуры. Рассматриваемые поверхности образующих биконтинуальных систем в литературе часто называют TPMS (triplly periodic minimal surface) или IMPS (infinite periodic minimal surface). В общем случае это действительно трехмерная периодическая минимальная поверхность, разделяющая гидрофильную и липофильную части системы и, одновременно, бесконечная периодическая поверхность, так как она может беспредельно увеличиваться в 3D пространстве путем наращивания периодически повторяющихся элементов.

С ростом концентрации ПАВ такие биконтинуальные структуры обычно перестраиваются в последовательности  $G \Rightarrow D \Rightarrow P$ , где G, D, P — типы поверхности, показанные на рис. 8.8. Такие трансформации обусловлены некоторым снижением суммарной избыточной энергии системы. Дальнейший рост концентрации ПАВ приводит к ламеллярным системам, в которых плоские бислои ПАВ чередуются с плоскими слоями водного раствора (область 6). Далее формируется ряд обращенных мезофаз, где водный раствор находится внутри мицелл (см. рис. 18.5), сначала — с образованием 3D мезофаз (область 5'), затем 2D гексагональной (область 4') мезофазы. На завершающей стадии (область 7) выделяется чистая конденсированная фаза ПАВ.

Рассмотренная последовательность морфологических изменений зависит от структуры ПАВ и состава водного раствора, pH, температуры и других факторов, приводящих к изменению баланса на межфазовой мицеллярной поверхности и в объеме сопредельных фаз. Так, например, в водных растворах  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$  при 90 °C гексагональная мезофаза появляется только при концентрации выше 65 мас.% [11].

Итак, растворы ПАВ образуют в широком диапазоне концентраций мицеллярные поверхности постоянной кривизны, форма которых зависит от вида и концентрации ПАВ и других параметров, влияющих на фрустрационное равновесие. Те же закономерности выполняются и в смесях ПАВ, а вводимые в такие растворы неполярные (липофильные) органические соединения самопроизвольно концентрируются в липофильной части мицелл, увеличивая их объем и характерные размеры. Это явление, называемое *соллобилизацией*, важнейший фактор мощного действия ПАВ, широко используется, например, в эмульсионной полимеризации, фармацевтике и является одним из звеньев процесса обмена веществ в жизнедеятельности живых организмов.

Важной особенностью мицеллярных систем является формирование на их поверхности мозаики из полярных групп, которая сочетается с определенным геометрическим рельефом на атомно-молекулярном уровне (см., например, рис. 18.3). Этот совокупный энергогеометрический рельеф мицеллярной поверхности определяет интенсивность взаимодействия с полярными молекулами и ионами, находящимися в водном растворе, хотя и сам может изменяться в результате такого взаимодействия. Такого рода взаимодействия имеют важнейшее значение в биологии, где определяют селективную сорбцию компонентов, их взаимную ориентацию и последующую сборку сложных молекулярных структур. Для целей данной работы наиболее важны ситуации, приводящие к сборке на мицеллярной поверхности систем из неорганических компонентов.

### 18.3. БИОМИНЕРАЛИЗАЦИЯ

В природе существует множество биоминеральных объектов, органическая часть которых построена преимущественно из липидов или липопротеидов, а минеральная — из оксида кремния или гидроксида (карбоната) кальция. Многообразие таких объектов наиболее ярко проявляется в мире морских водорослей и примитивных водных организмов. Это перламутр раковин, ажурные дендриты кораллов или видимый лишь под микроскопом причудливый панцирь примитивных морских существ — радиолярий и диатомей (см. рис. 10.3 и 18.6) и т. п. Детальный анализ этих объектов показывает, что морфология фрагментов межфазовой поверхности липопротеид (липид)/неорганический материал соответствует минимальным поверхностям или является производной от таких поверхностей, искаженной вторичными процессами.

Принципиальный механизм образования таких минеральных каркасов обусловлен сорбцией и последующей полимеризацией полигидроксикомплексов (ПГК) кальция (катионы) или кремния (анионы) на противоположно заряженной липопротеидной или липидной поверхности. В результате полимеризации таких ПГК на мицеллярной поверхности образуются малорастворимые известковые или силикатные покрытия, которые, в свою очередь, создают условия для последующего осаждения макроколичеств той же минеральной формы уже по гетерогенному механизму. Дополнительные включения

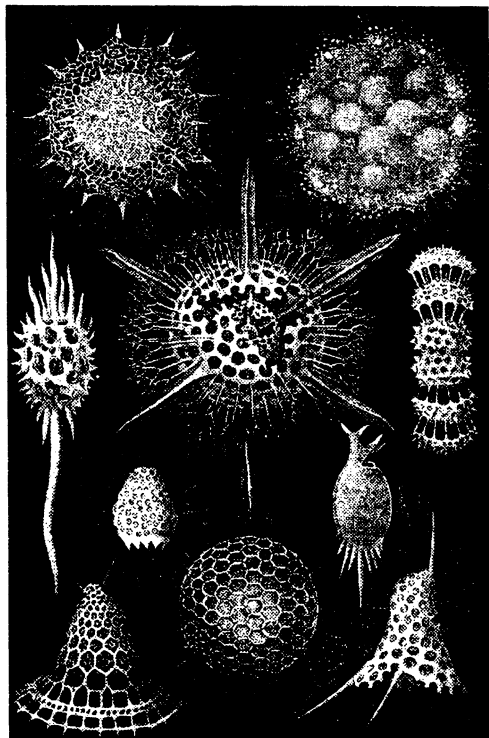


Рис. 18.6. Структура известковых или силикатных панцирей диатомей и радиолярий (без учета масштаба, из монографии А. Э. Брема «Жизнь животных»).

зованием нерастворимого минерального покрытия. Механизмы формирования подобных систем в настоящее время интенсивно исследуются в связи с синтезом МММ, принципиальные закономерности формирования которых подобны биоминерализации в живой природе [12]. Поэтому синтез МММ зачастую называют биомиметическим синтезом (от греч. слова *mimikos* — подражательный, здесь — имитирующий природу).

## 18.4. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕЗОФАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### 18.4.1. Открытие

Первые мезопористые мезофазы (МСМ-41, МСМ-48 и МСМ-50) были открыты в ходе поиска новых условий синтеза и расширения номенклатуры цеолитов типа ZSM [1, 2]. Оказалось, что использование в качестве темплата катионов алкилтриметиламмония  $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3$  с значениями  $n \leq 6$  приво-

примесей и инородных фаз объясняют разнообразие окраски и вариации детальной морфологии, например, известковых кораллов, структуру губок, одни типы которых формируются из оксида кремния (класс *Coenospongiae*), другие — из известняка (класс *Calcispongiae*), кремниевые скелеты радиолярий и др. Существенно, что такие минеральные отложения являются своеобразными репликами, воспроизводящими форму мицеллярной поверхности, поэтому такое формирование супрамолекулярной структуры минеральной фазы называют репликацией или темплатированием.

Механизм репликации включает стадию селективной сорбции компонентов гетерогенной системы, где природа «гостя» отличается от природы «хозяина». Молекулярная сборка «гостей» из раствора на мицеллярной поверхности «хозяина» должна происходить не только высокоселективно, но и в организованном на поверхности определенном порядке, который обеспечивает их последующее химическое связывание с образованием

дит к формированию цеолита ZSM-5 с характерной регулярной кристаллической структурой, а при  $n \sim 8-16$  в тех же условиях вместо кристаллических фаз формируются мезофазы, сохраняющие структуру неорганического каркаса после удаления темплата. Переход от MCM-41 к MCM-48 и далее к MCM-50 происходил при увеличении мольного отношения ПАВ/SiO<sub>2</sub>, т. е. соответствует рассмотренной выше последовательности трансформаций в системах ПАВ/вода (см. рис. 8.5), хотя и происходит при меньших концентрациях ПАВ.

Эти результаты показывают, что при  $n \leq 6$  алкилтриметиламмониевые ПАВ существуют в виде отдельных ионов, а при  $n \geq 8$  гидрофильно-липофильный баланс благоприятен для агрегации таких ионов в мицеллы. Соответственно, при  $n \leq 6$  катионы алкилтриметиламмония играют роль мономерного (ионного), а при  $n \geq 8$  — полимерного (мицеллярного) темплата-шаблона, которые и определяют формирование соответствующих супрамолекулярных структур.

Работы [1, 2] инициировали мощный поток исследований, в которых варьировались условия синтеза, типы ПАВ и соосаждаемых минеральных компонентов. Число публикаций на эту тему уже измеряется тысячами, только в 1991 г. вышло около 400 работ. Появились работы, в которых оспаривается приоритет фирмы Mobile в открытии этого класса материалов. Так, почти одновременно материал с супрамолекулярной структурой MCM-41 был получен в Японии [14] с использованием источника SiO<sub>2</sub> слоистой природной глины (канемита) и тех же ПАВ. Для доказательства приоритета авторы [14] ссылаются на публикацию 1990 г. [15], которая прошла незамеченной. А несколько позже Ренсо с соавторами [16] обнаружили, что силикатная система типа MCM-41 впервые описана еще в 1969 г. в патенте США 3.556.725. В этом патенте нет структурных характеристик, но, воспроизведя условия синтеза, Ренсо и соавторы показали, что этот продукт имеет типичные характеристики MCM-41.

Авторы [16] сравнивают историю открытия MCM-41 с историей открытия Америки, где у Колумба тоже был легендарный предшественник Лейф Эрикссон, хотя в истории Великих географических открытий первооткрывателем остался Колумб, заявивший о своем открытии публично. В истории МММ «колумбами» следует считать сотрудников фирмы Mobile, так как интерес к этим новым системам появился именно после их публикаций. А для мира материаловедения и, в частности, неорганических пористых материалов действительно открыт целый континент со своими удивительными свойствами и особенностями, которые только начали вскрываться [16—20]. Одновременно это и обширный плацдарм для приложения и развития идей супрамолекулярной химии, которая до того ограничивалась преимущественно органическими и биоорганическими системами [13].

Вскоре в работах Калифорнийского университета в Санта-Барбаре при широком варьировании условий синтеза и использовании разнообразных ПАВ, включая тетраалкиламмонийные с разными алифатическими радикалами R<sub>1</sub>N(R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>), блочные сополимеры, системы типа C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub> ×

$\times N(\text{CH}_3)_2\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  с двумя полярными «головами» и алифатическими хвостами при значениях  $m = 12—22$  и  $s = 2—12$  и т. д., получен ряд МММ, которые авторы назвали SBA (от Santa Barbara) [17]. Кроме уже известных структур с двумерной упорядоченной системой каналов типа МСМ-41 (системы SBA-3 и SBA-15) и МСМ-50, а также трехмерной кубической МСМ-48, было получено шесть новых трехмерных кубических биконтинуальных мезофаз с симметрией  $Pm\bar{3}n$  (например, SBA-1 и НММ-3) или  $Im\bar{3}m$  (SBA-16), а также новые регулярные биконтинуальные системы, неизвестные ранее для систем ПАВ/вода, например, трехмерные гексагональные фазы SBA-2 и SBA-12 с симметрией  $R\bar{6}_3/mmc$ . И подобные организованные биконтинуальные мезофазы сложной формы продолжают открываться, основные проблемы связаны с корректной интерпретацией и моделированием их строения. В предельно упрощенном виде супрамолекулярная структура этих мезофаз может быть представлена в виде регулярных систем из пересекающихся пор сферической, полиэдрической или цилиндрической формы. Но более корректное описание требует привлечения представлений топологии, дифференциальной геометрии и других разделов современной математики. В свою очередь, понимание механизмов самоорганизации и направленного синтеза таких систем требует более широкого привлечения идей супрамолекулярной химии [13].

Кроме различных типов чисто силикатных мезофаз, получен широкий ассортимент таких мезофаз, допированных Al, B, Ti, V, Cr, Fe и многими другими элементами, интересными для катализа. Синтезированы также мезофазы, целиком состоящие из оксидов алюминия, железа, цинка, свинца, циркония, титана, ванадия и вольфрама и т. д. с удовлетворительной регулярностью строения и стабильностью [19, 20].

Остановимся подробнее на структуре, свойствах и предлагаемых механизмах синтеза силикатных МСМ-41, получаемых в присутствии ПАВ типа  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ . Эта мезофаза исследована наиболее детально, синтезируется наиболее надежно в присутствии многих ПАВ и имеет достаточно простую супрамолекулярную структуру.

#### 18.4.2. Структура и свойства мезофаз типа МСМ-41

На рис. 18.7 и 18.8 показан ряд типичных характеристик высокоорганизованных МММ типа МСМ-41, синтезированных в Институте катализа СО РАН В. Н. Романниковым [21—25]. Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения для таких мезофаз был приведен ранее на рис. 10.2.

На рис. 18.7, а показан пример дифракционного спектра, полученного на дифрактометре высокого разрешения в Сибирском центре синхротронного излучения. В этом спектре можно выделить по крайней мере четыре узких рефлекса, соотношение между которыми согласуется с общим теоретическим соотношением для 2D гексагональной решетки в виде

$$d_{(hk0)} = a_0 / [(3/4)(h^2 + k^2 + hk)]^{1/2} = \lambda n / (2 \sin \theta), \quad (18.3)$$

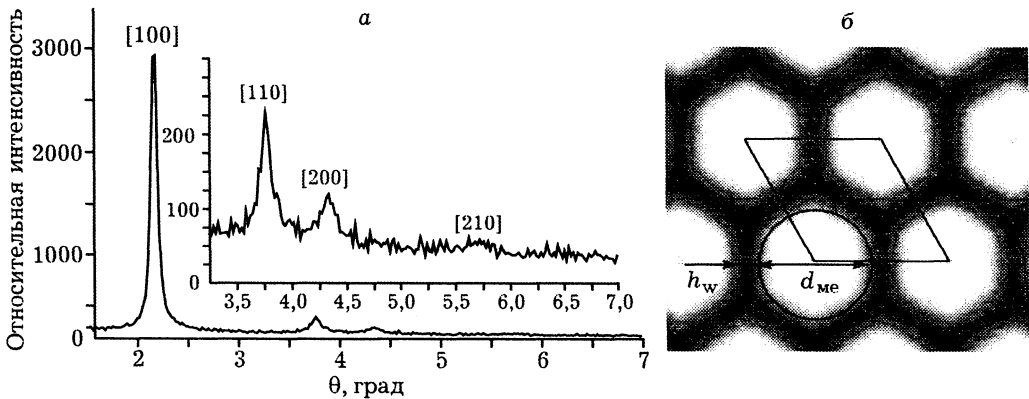


Рис. 18.7. Рентгенограмма для прокаленной формы МСМ-41 (а) и построенная по ней модель структуры в виде карты электронной плотности (б) (по [24]).

где  $a_0$  — параметр решетки, равный расстоянию между соседними центрами каналов,  $h$  и  $k$  — кристаллографические индексы Миллера,  $\lambda$  — длина волны источника излучения,  $2\vartheta$  — брегговский угол рассеяния,  $n$  — целое число (обычно  $n = 1,0$ ). При  $h = 1,0$  и  $k = 0$  имеем  $d_{100} = [\sqrt{3}/2]a_0$ ; аналогично,  $d_{110} = (1/2)a_0$ ;  $d_{200} = [\sqrt{3}/4]a_0$ ;  $d_{210} = [\sqrt{3}/2\sqrt{7}]a_0$ . Узкая ширина рефлексов соизмерима с инструментальной погрешностью дифрактометра на синхротронном излучении, что указывает на совершенство гексагональной организации супрамолекулярной структуры с малой локальной дисперсией параметра решетки  $a_0$ .

На рис. 18.7, б показана карта электронной плотности, построенная в [24] по приведенной рентгенограмме с учетом интегральной интенсивности и положения рефлексов методом Ритвельда. Сторона ромба соответствует параметру решетки  $a_0$ ,  $h_w$  — средняя толщина стенок,  $d_{me}$  — диаметр окружности, вписанной в сечение канала.

Из геометрии двумерной гексагональной решетки следует очевидная связь между параметрами  $a_0$ ,  $h_w$  и  $d_{me}$  в виде

$$a_0 = d_{me} + h_w. \quad (18.4)$$

Кроме того, из простейших геометрических построений следует, что пористость такой мезофазы  $\epsilon_{me} = (d_{me}/a_0)^2$ , откуда с учетом уравнения (10.2.1) следует

$$d_{me} = a_0[\epsilon_{me}]^{1/2} = a_0[V_{me}\rho_{me}/(1 + V_{me}\rho_{me})]^{1/2}, \quad (18.5)$$

где  $V_{me}$  — удельный объем пор мезофазы ( $\text{см}^3/\text{г}$ )м,  $\rho_{me}$  — ее истинная плотность. Примечательно, что значения  $[\epsilon_{me}]^{1/2}$  относительно слабо чувствительны к ошибкам измерения  $V_{me}$  и  $\rho_{me}$  [23]. Поэтому уравнение (18.5) позволяет рассчитывать значения  $d_{me}$  в сотых структурах независимо от традиционных адсорбционных методов, что дает возможность применять такие системы для контроля и усовершенствования методов измерения размера пор.

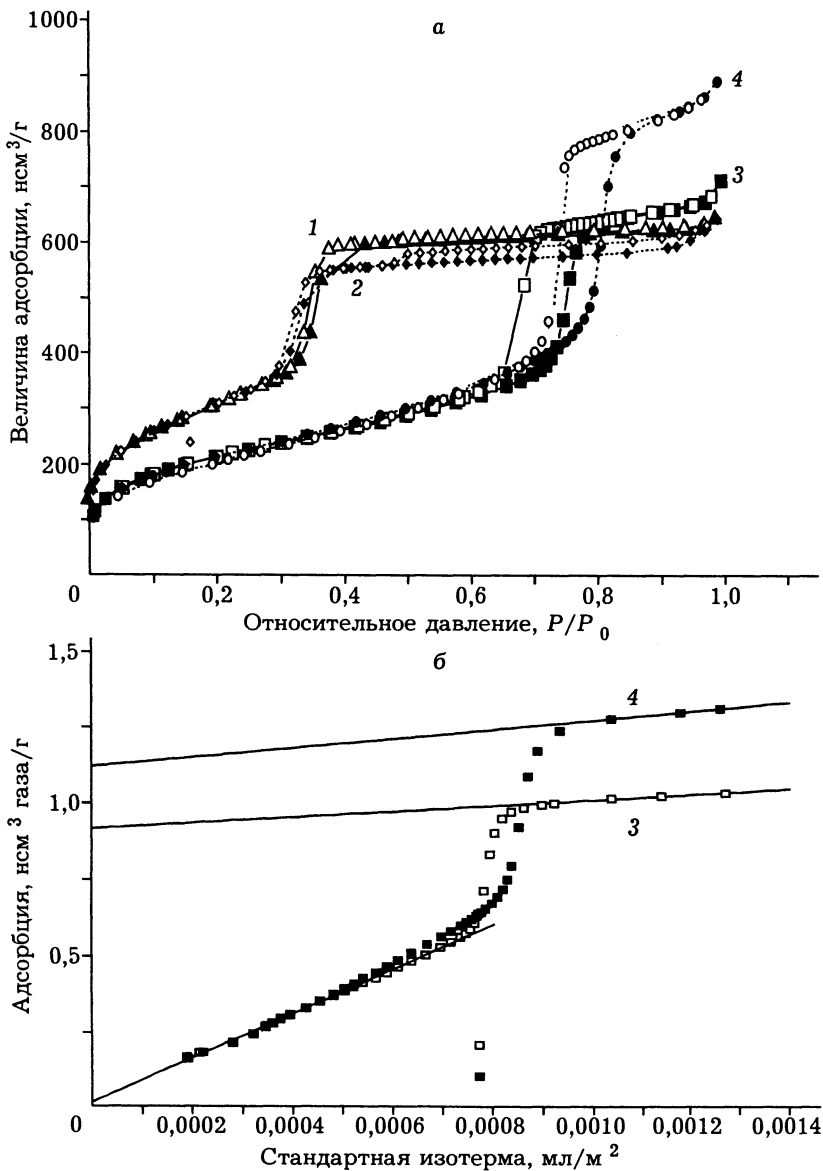


Рис. 18.8. Изотермы адсорбции азота при 77 К на образцах МСМ-41 (1, 2) и SBA-15 (3, 4) (а); ИА 3 и 4 в сравнительных координатах (б).

На рис. 18.8, а показана типичная форма ИА азота при 77 К для силикатных и алюмосиликатных мезофаз с сотовой структурой. Кроме изотерм для мезофаз типа МСМ-41, для сравнения даны изотермы адсорбции для двух образцов мезофазы SBA-15, синтезированных в присутствии

триблок поли(оксиэтилен)-поли(оксипропилен)-поли(оксиэтилен) сополимера  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ . Эти мезофазы имеют такую же гексагональную сотовую структуру, но увеличенные значения параметров  $a_0$ ,  $h_w$  и  $d_{\text{ме}}$ .

Заполнение каналов мезофазы по механизму капиллярной конденсации происходит в узкой области крутого подъема этих ИА, дальнейшая адсорбция происходит на оставшейся внешней поверхности мезофазы. Это более наглядно следует из анализа сравнительных графиков (рис. 18.8, б). Форма таких графиков для MCM-41 и SBA-15 подобна, и на рисунке показаны графики только для образцов SBA-15. Начальные линейные участки таких графиков соответствуют адсорбции на всей доступной поверхности  $A_{\Sigma}$ , величина которой определяется из наклона таких графиков. Заполнение каналов происходит в области крутого подъема графиков, а вторая линейная область соответствует адсорбции на внешней поверхности  $A_{\text{ext}}$ . Соответственно, «внутренняя» поверхность каналов мезофазы  $A_{\text{ме}}$  определяется как  $A_{\text{ме}} = A_{\Sigma} - A_{\text{ext}}$ , а суммарный объем  $V_{\text{ме}}$  внутренних мезопор рассчитывается путем экстраполяции второй линейной части сравнительного графика до оси ординат (идеология сравнительного метода рассмотрена в разделе 5.4.2).

Характеристики систем типа MCM-41 и SBA-15 с высокоорганизованной сотовой структурой, рассчитанные по показанным на рис. 18.8, а ИА, приведены в табл. 18.1.

В этой таблице  $a_0$  и FWHM — параметр гексагональной ячейки и полуширина первого рефлекса [100], полученные рентгеновской дифракцией с использованием синхротронного источника излучения;  $A_{\text{ме}}$ ,  $A_{\text{ext}}$  и  $V_{\text{ме}}$  — соответственно значения удельной поверхности мезопор в гексагональной решетке, «внешней поверхности», остающейся после их заполнения, и объем

Таблица 18.1

Типовые структурные характеристики высокоупорядоченных мезофаз типа MCM-41 и SBA-15 силикатного и алюмосиликатного состава (по [29])

Образец	$a_0$ , нм	FWHM [100], $2\theta^0$	$A_{\text{ме}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$A_{\text{ext}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{ме}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$d_{\text{ме}}$ , нм	$h_w$ , нм	$d_{\text{ме}}$ (dBB), нм	$D_{\text{ме}}$ (ВЖ), нм
MCM-41 SiO <sub>2</sub>	4,701	0,071	1065	44	0,93	3,85	0,85	3,4	3,0
MCM-41 AlSiO <sub>2</sub> *	4,504	0,054	1013	76	0,83	3,62	0,88	3,1	2,9
SBA-15 SiO <sub>2</sub>	11,632	0,044	643	93	0,92	9,51	2,12	7,0	6,1
SBA-15 AlSiO <sub>2</sub> **	12,882	0,082	655	153	1,12	10,86	2,02	8,5	7,8

\* Атомное отношение Si/Al = 19;

\*\* Si/Al = 10.



мезопор, рассчитанные сравнительным методом,  $d_{\text{ме}}$  и  $h_w$  — размер мезопор и средняя толщина стенок между ними, рассчитанные по уравнениям (18.3) и (18.4) при  $\rho_{\text{ме}} = 2,2 \text{ г/см}^3$ .

Дополнительно в таблицу включены значения среднего размера пор  $d_{\text{ме}}$  (dBB) и  $d_{\text{ме}}$  (BJH), рассчитанные стандартными методами де Бура—Брукгоффа и Баррета—Джойнера—Халенды на основе уравнения Кельвина по десорбционной ветви изотерм адсорбции для модели цилиндрических пор с открытыми концами (см. раздел 9.2). Видно, что значения  $d_{\text{ме}}$  (dBB) и  $d_{\text{ме}}$  (BJH) на 20—30 % ниже независимо рассчитанных значений  $d_{\text{ме}}$ , которые представляются более надежными. Эти различия могут быть обусловлены гексагональной формой пор в рассмотренных мезофазах, микрошероховатостью их поверхности и другими причинами. Наличие таких эффектов стимулирует развитие теории адсорбции и более совершенных методов расчета распределения пор по размерам, в которых высокоорганизованные мезофазы типа MCM-41 с простой и независимо измеряемой пористой структурой используются в качестве стандарта сравнения. Такие разработки сейчас проводятся во многих лабораториях [25—30].

Приведенные в таблице значения текстурных характеристик типичны для таких систем с высокоорганизованной сотовой структурой. Для MCM-41 характерны тонкие стенки, толщина которых  $h_w$  соответствует приблизительно двум тетраэдрам  $\text{SiO}_4$ ; в системах типа SBA-15 значения  $h_w$  больше и могут достигать 4—5 нм с соответствующим снижением удельной поверхности. В ряде работ в стенках систем типа SBA-15 обнаружен небольшой объем микропор ( $\sim 0,05$ — $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ ) с размерами около 2 нм, которые соединяют соседние каналы. Но даже такие неидеально структурированные мезофазы SBA-15 обладают высокой термогидростабильностью и сохраняют структуру при многократном кипячении в воде с последующей прокалкой. Системы типа MCM-41 из-за малой толщины стенок обычно менее термогидростабильны, хотя эта стабильность повышается при введении в стенки при синтезе небольших количеств оксида алюминия или некоторых других добавок. Мезофазы типа MCM-48 по величине удельной поверхности, пористости, оценкам толщины стенок, размера пор и стабильности близки мезофазам типа MCM-41, а характеристики других мезофаз типа SBA близки SBA-15 [28—30].

### 18.4.3. О формировании структуры MMM

Простейшая схема формирования структуры MCM-41, предложенная при первом описании их синтеза в [1, 2] из растворимых силикатов и алкилтриметиламмонийных ионов, показана на рис. 18.9. Авторы назвали эту схему жидкокристаллическим темплатированием (LCT), т. е. осаждением на шаблоне (template).

Согласно этой схеме предполагается, что осаждение силикатных ионов в щелочных средах происходит на уже сформированной поверхности мицелл из ПАВ по механизму  $S^+I^-$ , где  $S^+$  — положительно заряженная головная

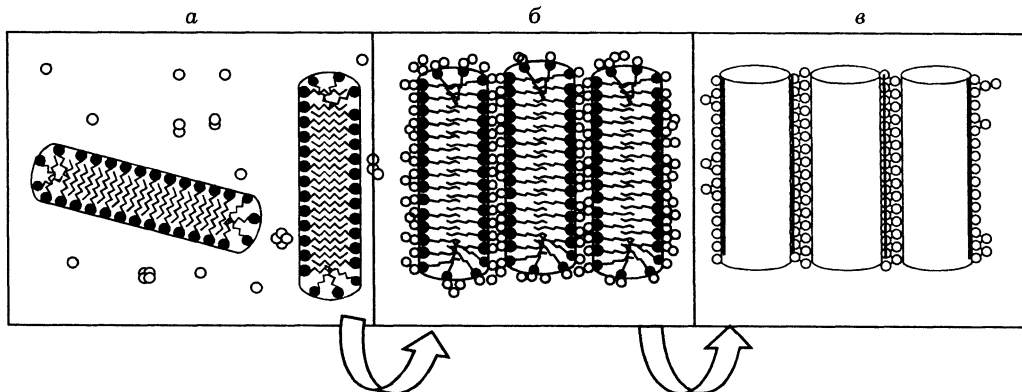


Рис. 18.9. Схема формирования структуры силикатных МММ типа МСМ-41 с 2D гексагональной структурой по механизму ЛСТ [1, 2]:

а, б — стадии формирования в растворе, в — после удаления ПАВ в результате термоокислительной обработки.

группа иона ПАВ,  $\Gamma^-$  — отрицательно заряженный неорганический ион или олигомер. Соответственно, на фрагменте а показаны мицеллы ПАВ  $S_m^+$ , сформированные из  $[C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+]$ , заряд которых нейтрализуется «собственными» противоионами исходной соли ПАВ (для упрощения не показаны), и образующиеся в растворе низкомолекулярные комплексы  $SiO_2$ , которые в использованных для синтеза щелочных условиях имеют отрицательный заряд и могут быть записаны как  $\Gamma_m^-$ . В процессе установления динамического равновесия на мицеллярной поверхности «собственные» противоионы ПАВ вытесняются более интенсивно сорбирующимися ионами  $\Gamma_m^-$ . Образующиеся мицеллы  $S_m^+\Gamma_m^-$  самоорганизуются в МММ с гексагональной структурой (фрагмент б). Последующая химическая поликонденсация осажденного компонента  $\Gamma_m^-$ , которая интенсифицируется гидротермальной обработкой, приводит к образованию жесткого минерального каркаса, сохраняющегося после удаления ПАВ (фрагмент в). Переход от цилиндрической формы мицелл или образующихся после их удаления каналов в шестигранные призмы авторами не рассматривался.

В работе этих авторов предложены два варианта схемы. Одна соответствует описанной, где формирование организованной структуры происходит после покрытия ее поверхности ионами  $\Gamma_m^-$ . Альтернативная схема предполагает сначала формирование регулярной упаковки мицелл ПАВ с последующим проникновением ионов  $\Gamma_m^-$  в такую уже сформированную мезофазную структуру. По этой схеме образующаяся неорганическая структура является репликой, полностью воспроизводящей супрамолекулярную структуру заранее сформированного мицеллярного шаблона. Строго говоря, именно эта схема названа механизмом ЛСТ. Но она менее реальна, так как дальнейшие исследования показали возможность формирования мезофазы по механизму  $S_m^+\Gamma_m^-$

при концентрациях ПАВ, близких ККК, где возможно существование лишь отдельных мицелл сферической формы.

В последующих работах многих авторов более достоверной принимается первая схема, согласно которой строительным материалом для формирования регулярной структуры могут являться только мицеллы, уже покрытые сильно сорбирующимся неорганическим компонентом. Более того, исследования начальных стадий формирования мезофазы *in situ* (методами малоуглового рассеяния нейтронов, ЯМР и др.) позволили предложить механизм, согласно которому формирование инициируется не мицеллами из ПАВ, а размещением зарядов, координацией и стерической согласованностью органического и неорганического компонентов [31—33]. Так, при относительно низких температурах и концентрациях компонентов инициатором сборки являются не мицеллы ПАВ, а небольшие заряженные силикатные олигомеры, содержащие от трех до восьми атомов кремния. Структура таких олигомеров благоприятна для сильного многоцентрового кулоновского взаимодействия с ионами алкилтриметиламмония, и именно на этих олигомерах происходит сборка фрагментов  $S_m^+I_m^-$ , в том числе за счет разрушения ранее образовавшихся мицелл из ПАВ. Этот альтернативный механизм иллюстрируется рис. 18.10.

В позиции *a* показан начальный этап взаимодействия нескольких ионов ПАВ с зарядами на поверхности неорганического олигомера. Такая конфигурация обеспечивает многоцентровое кулоновское взаимодействие зарядов, но липофильные фрагменты ионов ПАВ находятся в полярном растворе и притягиваются друг к другу, что приводит к агрегации типа показанной в позициях *б*, *в* и выпадению осадка. Вариант формирования агрегатов, приводящих к трехмерным мезофазам, дополнительно показан на рис. 18.11.

Равновесная форма межфазной поверхности  $S_m^+I_m^-$  определяется, как и в случае чистых ПАВ, величиной упаковочного параметра  $P_P$  (или  $\alpha_{SV}$ , см. уравнение (18.1)). Но в бислоях типа  $S_m^+I_m^-$  заряды ПАВ и неорганического противоиона должны быть согласованы, что влияет на значения площадки  $\alpha_S$ ,

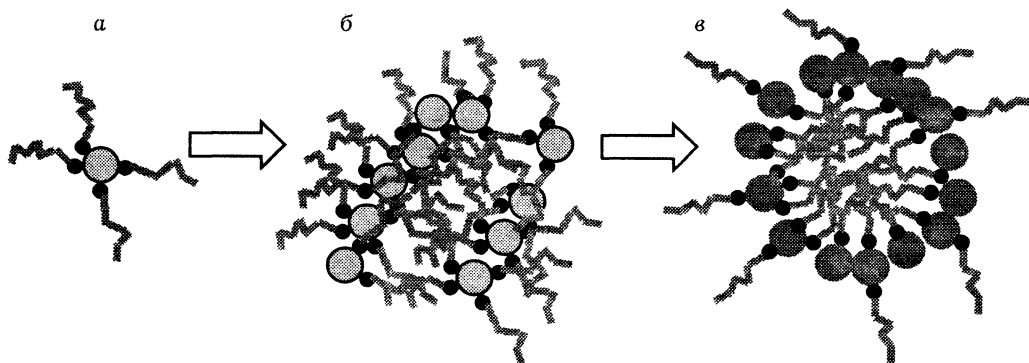


Рис. 18.10. Схема формирования мезофазы по механизму сорбции ионов ПАВ вокруг неорганического олигомера, *a*—*в* — последовательные этапы сборки.

приходящейся на полярную группу ПАВ и, соответственно, значения упаковочного параметра  $P_R$  и кривизну поверхности раздела. Так, сильное взаимодействие  $S_m^+I_m^-$  может частично экранировать взаимное отталкивание полярных групп ПАВ и приводить к снижению значений  $a_S$ , а последующая полимеризация неорганического компонента снижает его заряд и приводит к росту значений  $a_S$  ПАВ. Кроме того, относительно прочные ассоциаты  $S_m^+I_m^-$  сами могут рассматриваться как молекулы ПАВ с модифицированными значениями  $a_S$ .

В целом детальные механизмы формирования мезопористых мезофаз остаются пока предметом дискуссий и интенсивных исследований, основанных на использовании всего доступного арсенала методов физико-химических исследований. На практике синтеза осуществляются преимущественно на основе накопленного опыта с полуэмпирическим перебором реактантов, их соотношений и условий синтеза. Несомненно, что формирование мезофазы определяется гидрофильно-липофильным балансом, включающим многоцентровое взаимодействие с оптимальной стыковкой полярных фрагментов ПАВ и неорганического компонента на формирующейся или ранее сформированной межфазной поверхности, взаимодействием липофильных фрагментов в объеме ПАВ и т. д. Условия этого баланса зависят от структуры и концентрации взаимодействующих компонентов, температуры и pH среды, последовательности смешения, продолжительности стадий дальнейшей обработки и многих других факторов, а детальные механизмы самоорганизации высокоорганизованных мезофаз в разных конкретных ситуациях могут существенно различаться.

Мезофаза с удовлетворительной структурной упорядоченностью обычно формируется уже на стадии смешения и осаждения исходных реагентов, а ГТО необходима для повышения степени полимеризации неорганического компонента с соответствующим повышением упорядоченности конечного продукта. В ряде работ отмечается, что сначала может образовываться ламеллярная мезофаза, которая уже через короткое время старения при комнатных условиях трансформируется в двумерную гексагональную, а далее может переходить в регулярные трехмерные мезофазы.

Кроме рассмотренного механизма непосредственно взаимодействия ионных ПАВ и ионных форм неорганического материала в виде  $S^+I^-$  или  $S^-I^+$ , известные экспериментальные данные указывают на возможность электростатического взаимодействия одноименно заряженных ионов по схеме  $S^+X^-I^+$  или  $S^-M^+I^-$ , где S и I имеют одинаковый заряд, но связаны промежуточным ионом противоположного заряда (здесь  $X^-$  может быть, например,  $Cl^-$  или  $Br^-$ , а  $M^+$  —  $Na^+$  или  $K^+$ ). В случае ПАВ-сополимеров в принципе применимы те же схемы, взаимодействие осуществляется за счет сосредоточения электронной плотности на атомах кислорода, которые можно рассматривать как отрица-

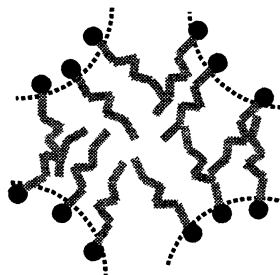


Рис. 18.11. Схема формирования мезофаз с кубической симметрией.

тельно заряженные ионы. Кроме того, рассматриваются варианты ван-дер-ваальсовского взаимодействия нейтральных молекул ( $S^0I^0$ ), включающие возможность промежуточного образования водородной или ковалентной связи ( $S^0-I^0$ ).

#### 18.4.4. Перспективы

Огромный интерес к МММ обусловлен перспективами их потенциального использования. Одни исследователи рассматривают их как базу для создания обширного ассортимента катализаторов с заданным составом активных центров и селективных по отношению к молекулярным размерам реагентов. В других работах исследуются возможности использования МММ с трехмерно связанной пористой структурой в качестве шаблонов для получения широкого ассортимента высокоупорядоченных наноматериалов путем их осаждения в свободном пространстве МММ с последующим растворением шаблона. По такой схеме уже получены высокоупорядоченные углеродные материалы, интересные для микроэлектроники [34], наноматериалы из различных металлов и полупроводников и т. д. [35]. Рассматриваются широкие возможности МММ и композитов на их основе в качестве оптических ячеек, волноводов, изделий для микроэлектроники. Так, например, открывается возможность создания ячеек памяти размером в несколько нанометров, в  $10^3$  раз меньших существующих «рекордсменов» с размером  $\sim 0,1$  мкм. Уже синтезированы пленочные покрытия с высокоорганизованной мезофазной структурой, а считывание информации с ячеек такого размера может быть основано, например, на технике полевой сканирующей микроскопии (см. раздел 1.6).

Можно привести множество других примеров возможного высокоэффективного применения МММ [18—20, 35, 36], но главное не в тех конкретных задачах, которые уже пришли в голову исследователям. Главное, по-видимому, в том, что начала реализоваться новая стратегия синтеза материалов, давно освоенная в живой природе, успехи которой очевидны. И это принципиально новое стратегическое решение, безусловно, приведет к трудно предсказуемому множеству решений тактических.

Здесь можно позволить некоторую, возможно, чрезмерно смелую ассоциацию. В 1873 г. Джеймс Клерк Максвелл (1831—1879) создал теорию электромагнитного поля, выразив его законы в виде системы дифференциальных уравнений в частных производных, которая в первой половине XX в. была дополнена квантовой электродинамикой. На базе этой теории основана вся современная электроника, как и теория любых электромагнитных явлений. Реальная электроника, первоначально вакуумная, появилась в начале XX в., с начала 1950-х гг. стала развиваться твердотельная электроника, а в 1960-х — микроэлектроника, которая радикально изменила интеллектуальный мир. И, очень может быть, что новая стратегия направленного синтеза материалов с заданным составом и структурой на различных иерархических уровнях в недалеком будущем приведет к подобным радикальным изменениям, и поэтому ее воплощение способно превзойти любую фантазию.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J. et al.*// Nature. 1992. V. 359. P. 710.
2. *Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J. et al.*// J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10834.
3. *Everett D. H.* Basic Principles of Colloid Science/ Royal Soc. Chem. Letchworth, 1988.
4. *Sadoc J. C., Charvolin J.*// J. Physique. 1986. V. 47. P. 683.
5. *Israelachvili J. N., Mitchell D. J., Ninham B. N.*// J. Chem. Soc., Farad. Trans. 2. 1976. V. 72. P. 1525.
6. *Van Os N. M., Haak J. R., Rupert L. A. M.* Physical-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants. Amsterdam: Elsevier, 1993.
7. *Davis H. T., Bodet J. F., Scriven L. E., Miller W. G.*// Physics of Amphiphilic Layers/ Eds. J. Mennier, D. Langevin, N. Boccardo. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 310.
8. *Дао Чонг Ху, Фоменко А. Т.* Минимальные поверхности и проблема Плато. М.: Наука, 1987.
9. *Hyde S. T.*// Curr. Opinion in Solid State & Mater. Sci. 1996. V. 1. P. 653.
10. *Andersson S., Hyde S. T., Larsson K., Lidin S.*// Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 221.
11. *Zhao X. S., Lu G. Q., Millar G. J.*// Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 2075.
12. *Mann S., Ozin G. A.*// Nature. 1996. V. 382. P. 313.
13. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1998.
14. *Inagaki S., Fukushima Y., Kuroda K.*// J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1993. P. 680.
15. *Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., Kato C.*// Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 63. P. 988.
16. *Di Renzo F., Cambon H., Duterte R.*// Micropor. Mater. 1997. V. 10. P. 283.
17. *Нuo Q., Margolose D. I., Stucky G. D.*// Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 1147.
18. *Corma A.*// Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 2373.
19. *Ciesla U., Schüth F.*// Micropor. and Mesopor. Mater. 1999. V. 27. P. 131.
20. *Schüth F., Schmidt W.*// Adv. Eng. Mater. 2002. V. 4. P. 269.
21. *Романников В. Н., Фенелонов В. Б., Деревянкин А. Ю. и др.*// Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. С. 122.
22. *Коденев Е. Г., Шмаков А. Н., Деревянкин А. Ю. и др.*// Изв. РАН. Сер. хим. 2000. С. 1685.
23. *Fenelonov V. B., Romannikov V. N., Derevyankin A. Yu.*// Micropor. and Mesopor. Mater. 1999. V. 28. P. 57.
24. *Solovyov L. A., Kirik S. D., Shmakov A. N., Romannikov V. N.*// Ibid. 2001. V. 44—45. P. 17.
25. *Fenelonov V. B., Derevyankin A. Yu., Kirik S. D. et al.*// Ibid. P. 33.
26. *Kruk M., Jaroniec M., Sayari A.*// Langmuir. 1997. V. 13. P. 6267.

27. *Kruk M., Jaroniec M., Ko C. H., Ryoo R.*// Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 1961.
28. *Ravikovitch P. I., Neimark A. V.*// Langmuir. 2000. V. 16. P. 2419; 2001. V. 17. P. 1550.
29. *Yuan Z. Y., Luo Q., Liu J. Q. et al.*// Micropor. and Mesopor. Mater. 2001. V. 42. P. 289.
30. *Schumacher K., Ravikovitch P. I., Du Chesne A. et al.*// Langmuir. 2000. V. 16. P. 4648.
31. *Monnier A., Schüth F. F., Huo Q. et al.*// Science. 1993. V. 261. P. 1299.
32. *Firouzi A., Kumar D., Bull L. M. et al.*// Ibid. V. 267. P. 1138.
33. *Huo Q., Margolose D. I., Ciesla U. et al.*// Nature. 1994. V. 368. P. 317.
34. *Ryoo R., Joo S. H., Jun Sh.*// J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 7743.
35. *Hayward R. C., Alberius-Henning P., Chmelka B. F., Stucky G. D.*// Micropor. and Mesopor. Mater. 2001. V. 44—45. P. 619.
36. *Huo Q., Margolose D. I., Stucky G. D.*// Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 1147.

### ПРИКЛАДНЫЕ ЗАДАЧИ АДСОРБЦИИ

---

*Рассмотрено применение адсорбции для задач очистки, разделения, выделения и хранения компонентов различных газовых и жидких сред, в тепловых, газовых и электрических аккумуляторах и демпферах; определены основные понятия и механизмы кинетики и динамики адсорбции в изотермических и неизотермических условиях, влияние формы изотермы адсорбции, особенности разделения газов методами PSA*

#### 19.1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих главах рассмотрены применение адсорбционных методов для измерения удельной поверхности, а также объема и распределения микро- и мезопор, теоретическая обоснованность этих методов и проблемы, возникающие при интерпретации получаемых экспериментальных результатов. Честно изложенная современная ситуация, хорошо известная лишь специалистам, может создать впечатление, что адсорбционные измерения недостаточно надежны. При их интерпретации все и вся может подвергаться сомнениям и критике: и классический метод БЭТ, и методы расчета объема и распределения пор разных рангов и т. д. Но эта ситуация хорошо описывается известным изречением Уинстона Черчилля, который сказал в другое время и по другому поводу, что демократия плоха, но ничего лучшего человечество не придумало. Заменяв демократию на адсорбцию (физическую, которая наиболее универсальна и демократична), получим афоризм, довольно точно описывающий современную ситуацию в методологии исследований текстурных характеристик. Действительно, все другие «неадсорбционные» методы, время от времени шумно появляющиеся и тихо исчезающие, как правило, уступают физадсорбции и в универсальности, и в прямой связи с геометрическими характеристиками разных уровней и законами их формирования.

Конечно, современные исследования текстуры трудно вообразить без использования электронной микроскопии, спектральных и других физико-химических методов. Сейчас время комплексных подходов, хотя области оптимального использования разных методов пока определены недостаточно четко. Здесь, говоря на языке математики, пока не совсем ясно, где эти области образуют пересекающиеся, а где — дополняющие множества достоверной информации. Но адсорбционные методы, которые в последнее время быстро эволюционируют как в экспериментальном, так и в идейно-интерпретационном плане, в любом случае еще долго будут сохранять достойное место среди других методов исследования текстуры и ее изменений. А все сомнения в на-



дежности традиционной интерпретации адсорбционных данных — прямое следствие быстрого развития теории адсорбции и текстурологии последних лет: старые методы интерпретации начинают казаться все более неудовлетворительными, а новые слишком молоды, чтобы на них уверенно опереться, но они на глазах очень быстро взрослеют.

Данная глава посвящена многочисленным возможностям использования адсорбции и адсорбентов для решения прикладных задач, непосредственно не связанных с измерениями текстурных характеристик, но прямо от них зависящих. Итак, в каких еще задачах эффективно используются или могут использоваться адсорбция и адсорбенты?

## 19.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ДЛЯ ЗАДАЧ ОЧИСТКИ

Наиболее прямая и традиционная задача адсорбции — селективное поглощение компонентов газовых и жидких сред. Эта задача, в свою очередь, может быть разделена на две подгруппы задач.

К I подгруппе отнесем задачи типа поглощения для очистки основного (целевого) компонента от ненужных или вредных сопутствующих компонентов, т. е. удаления этих компонентов. Это задачи очистки, осушки, поглощения вредных примесей, дурных запахов и т. д. К той же подгруппе относятся направления медицинского использования адсорбции и адсорбентов для очистки крови (гемосорбция), лимфы (лимфосорбция), плазмы (плазмосорбция), примыкают очистка питьевой воды, промышленных стоков и газовых выбросов, спирта, сахара, регулирование качества пива, адсорбенты в сигаретных фильтрах и т. д. и т. п. [1]. Сюда же можно условно отнести и распространенный способ очистки монокристаллов от многих содержащихся в их объеме примесей путем их прогрева с одновременной бомбардировкой поверхности, например, ионизированным аргонном. В этом случае поверхностно-активные примеси адсорбируются на поверхности «изнутри» и удаляются вместе с поверхностным слоем монокристалла при бомбардировке.

В этой группе задач главное — эффективность удаления нежелательных компонентов, степень очистки целевого компонента, расход адсорбента на очистку одного и того же количества целевого или удаление того же количества убираемого компонента. Очистка может проводиться в стационарном или движущемся слое адсорбента, ограничимся обсуждением наиболее распространенной очистки в стационарном слое. Такая очистка может проводиться с периодической регенерацией адсорбента, т. е. восстановлением его свойств, или без регенерации с периодической заменой адсорбента. Дело в том, что адсорбция происходит самопроизвольно, а десорбция (или в более общем случае — регенерация) обычно требует энергозатрат, доля которых достигает 50—70 % и более от общей стоимости процесса очистки [2]. Поэтому необходимость регенерации в каждом конкретном случае определяется экономикой и вопросами безопасности. При поглощении радиоактивных и других особо опасных веществ или токсичных компонентов, например, при гемосорбции,

повторное использование адсорбента, как правило, недопустимо. Здесь применяется режим «одноразового» использования. Такой же режим часто выбирается из экономических соображений, когда дешевле заменить адсорбент, а использованный захоронить или сжечь, если это не связано с выделением вредных примесей. Так поступают, например, с адсорбентами, использованными для удаления разовых разливов масла или нефти с поверхности водоемов, для очистки при малом или нерегулярном объеме выбросов и т. д. В этих ситуациях целесообразно применять недорогие адсорбенты, синтезированные из дешевого сырья по несложной технологии, например, активированные глины или карбонизованные органические отходы.

Регенерация адсорбента становится рентабельной при больших объемах очищаемых компонентов, в условиях непрерывных или достаточно регулярных процессов. Выбор режима регенерации определяется экономикой и требуемой степенью очистки целевого компонента, так как в общем случае «чем чище, тем дороже». Кроме того, при многократном использовании адсорбента в режимах цикловой работы адсорбция/десорбция предельная адсорбционная емкость адсорбента определяется разницей равновесных величин адсорбции на стадиях адсорбции и регенерации.

Регенерация обычно проводится при температурах 100—400 °С (термическая десорбция) перегретым паром, горячими газообразными отходами, за счет перепада давлений при адсорбции и десорбции, реже — в токе инертного газа, путем вакуумирования, горячими теплоносителями через введенные в адсорбер теплообменные устройства, путем прямого пропускания электрического тока через электропроводящие адсорбенты, например, активные угли и т. д. На рис. 19.1, а показана принципиальная схема адсорбционной установки, состоящей из двух одинаковых адсорберов, один из которых находится в режиме адсорбции, второй — регенерации. Регенерация горячими газами обычно проводится в режиме противотока.

Полный цикл процесса очистки в режиме термической регенерации по показанной на рис. 19.1, а схеме обычно включает четыре стадии: 1) собственно адсорбции, 2) разогрева адсорбента, 3) собственно десорбции и 4) охлаждения. Для их реализации часто используется 4-адсорберная схема; хотя на практике распространены и одноадсорберные схемы периодической очистки (например, адсорбция в рабочую смену днем, остальные стадии — в нерабочее для основного производства время).

На рис. 19.1, б показан один из возможных вариантов

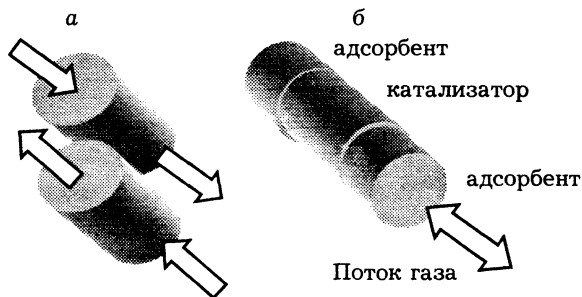


Рис. 19.1. Принципиальная схема двухадсорберной установки для очистки газов или жидкостей (а) и вариант совмещения адсорбционно-десорбционного и каталитического процесса (б).

совмещения адсорбционной очистки с каталитическим процессом. В этом случае адсорбент защищает катализатор от нежелательных компонентов исходной газовой смеси. Выходящие из каталитического реактора горячие газообразные продукты используются для регенерации второго адсорбера, схема предусматривает периодические изменения направления потока (reverse process).

### 19.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ГАЗОВЫХ И ЖИДКИХ СРЕД

К II подгруппе отнесем задачи типа поглощения с целью выделения ценного компонента в концентрированном или в предельно чистом виде. Это многочисленные задачи рекуперации, т. е. возврата в производство летучих растворителей, выделяющихся при сушке различных изделий, извлечение компонентов из морской воды или продуктов гидродобычи с подземной экстракцией ценных компонентов. На этом основана, например, современная добыча золота.

Россышное грубодисперсное золото преимущественно кончилось, сейчас чаще добывают высокодисперсное золото, экстрагируемое из породы комплексобразующими цианатами. Далее эти комплексы извлекают из раствора с помощью активных углей и десорбируют в виде концентрата для последующей переработки [1, 3]. Подобный метод начинает применяться и для добычи некоторых полезных ископаемых, его преимущества — в резком упрощении и удешевлении технологии, где вместо шахт с их сложным подземным оборудованием могут буриться более простые скважины с системами ввода и вывода экстрагирующего агента и выделения растворенных компонентов. В принципе в этих случаях возможно непосредственное введение адсорбента в экстрагирующий раствор, что приведет к резкому увеличению содержания извлекаемого компонента в единице объема раствора, хотя и связано с некоторыми потерями адсорбента.

В этой подгруппе задач важны как степень извлечения на стадии адсорбции, так и условия и полнота десорбции, которая здесь проводится уже не только с целью регенерации адсорбента. Такие процессы осуществляются, как правило, в цикловых режимах с периодическим проведением стадий адсорбции и десорбции. Принципиальная технологическая схема адсорбционного выделения аналогична приведенной на рис. 19.1, *a* и может отличаться только режимом десорбции. Десорбцию в таких режимах проводят путем нагрева, вакуумной откачки или продувки паром или газом, далее легко отделяемым от десорбата (например,  $\text{CO}_2$  или пары  $\text{H}_2\text{O}$ ), методами вытеснительной десорбции путем введения более сильно сорбирующихся компонентов, удаляемых на дополнительной стадии регенерации. В случаях, когда такая десорбция неэкономична или малоэффективна, целевой компонент можно выделять путем экстракции, растворения или даже сжигания адсорбента (последнее — при извлечении металлов с помощью малозольных активных углей).

На непрерывном протекании адсорбционно-десорбционных процессов основана аналитическая адсорбционная хроматография, которую можно использовать и для непрерывного разделения компонентов в вариантах препаративной или промышленной хроматографии. Последние обычно реализуются в движущемся слое адсорбента, циркулирующего в замкнутой системе, в различных зонах которой реализуются процессы адсорбции, нагрева, десорбции отдельных компонентов, охлаждения и пневмотранспорта. Уже в начале 1950-х гг. в США работало шесть промышленных установок подобного типа (с производительностью по газу порядка  $10^3 \text{ м}^3/\text{ч}$ ) для разделения легких углеводородов, выделения этилена из его низко концентрированной смеси с метаном и водородом и т. д.

#### 19.4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ДЛЯ ЗАДАЧ ХРАНЕНИЯ

Способность адсорбентов поглощать различные вещества в довольно больших количествах может быть использована и для задач хранения различных компонентов в адсорбированном виде. На этом же принципе могут быть основаны дозировщики микроконцентраций различных газов, наиболее эффективные при крутой изотерме десорбции, например, в области капиллярно-конденсационного гистерезиса, способные «хранить и отдавать» значительное количество компонента с практически постоянной концентрацией в газовой фазе. В качестве другого примера можно привести известный способ хранения ацетилен в адсорбированном или десорбированном виде для предотвращения его взрыва при хранении в чистом виде в баллонах.

В настоящее время очень актуальна задача создания адсорбентов—аккумуляторов водорода или природного газа ( $\text{CH}_4$ ), способных при давлении 4—8 МПа удерживать эти газы в количествах, эквивалентных их содержанию в баллонах при давлении 15—20 МПа и десорбировать при атмосферном давлении. Это позволит заменить тяжелые стальные баллоны высокого давления (с КПД по водороду менее 6,5 %) на гораздо более легкие баллоны из высокопрочных армированных полимеров или композитов и тем самым решить проблему перевода автотранспорта на экологически более чистое топливо —  $\text{H}_2$  или  $\text{CH}_4$ .

Способность адсорбировать при увеличении концентрации поглощаемых компонентов и десорбировать при снижении их концентрации используется в адсорбционных стабилизаторах концентрации или адсорбционных демпферах (рис. 19.2), которые могут устанавливаться, например, перед каталитическим дожигателем, работающим в условиях больших колебаний входной концентрации окисляемых компонентов. Слишком высокие концентрации компонента могут приводить к чрезмерному адиабатическому перегреву катализатора, а слишком низкие — чрезмерному охлаждению. Разместим перед таким реактором слой адсорбента, обратимо поглощающий окисляемые компоненты (см. рис. 19.2).

Пусть для простоты рассуждений изотерма адсорбции этих компонентов на выбранном адсорбенте имеет показанный на рисунке вид, а средняя

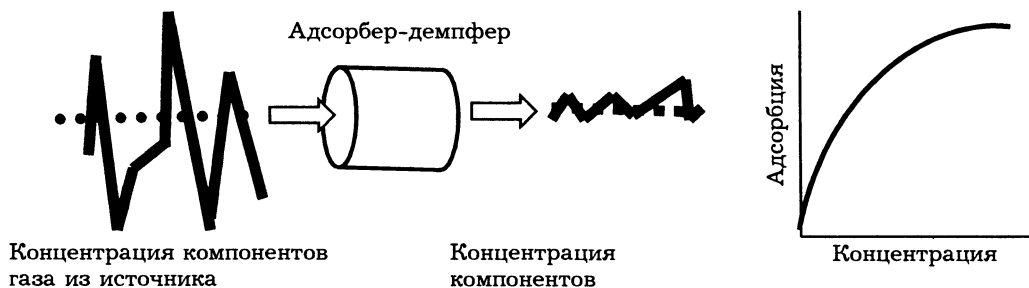


Рис. 19.2. Схема изменения концентрации компонента газовой смеси на входе и выходе из адсорбера-демпфера, справа — изотерма адсорбции основных компонентов.

концентрация компонента далека от насыщения. Через некоторое время в адсорбере установится равновесие между величиной адсорбции и средней концентрацией компонента в газовом потоке, в этом случае газ проходит через адсорбер без изменений. Всякое увеличение концентрации компонента на входе в адсорбер сопровождается его поглощением, а снижение концентрации — десорбцией ранее поглощенного. В результате такой демпфер сглаживает колебания концентрации до допустимых значений и повышает надежность работы каталитического дожигателя.

### 19.5. АДСОРБЕНТЫ КАК НОСИТЕЛИ И ДИСПЕРГАТОРЫ

Адсорбенты широко используются в катализе в качестве носителей катализаторов, обеспечивающих формирование и стабилизацию высокой дисперсности нанесенных активных компонентов катализатора. Из новых направлений здесь перспективны нанесенные гомогенно-гетерогенные катализаторы с относительно большим количеством активного компонента, совмещающие возможности тонкого направленного синтеза активных центров в гомогенном катализе с простотой отделения катализатора от продуктов реакции, достигаемой в гетерогенном катализе. Многообещающим представляется симбиоз ферментативного и гетерогенного катализа с разными формами иммобилизации. Такое объединение в принципе позволяет многократно использовать довольно сложные и дорогостоящие гомогенные катализаторы, открывает новые возможности регулирования их селективности и активности за счет направленной ориентации иммобилизованного на поверхности фермента и регулирования селективности за счет размера пор носителя.

Возможность иммобилизации биологических медицинских препаратов на носителях позволяет использовать особо сильно действующие препараты, которые опасно бесконтрольно приводить в контакт с человеческим организмом. Но иммобилизованные формы таких препаратов вполне могут контактировать, например, с кровью во внешнем устройстве, т. е. в режиме гемосорбции, с соответствующим контролем и последующим удалением или приниматься внутрь на ограниченное время пребывания в организме.

## 19.6. АДСОРБЕНТЫ В ЭНЕРГЕТИКЕ

В последнее десятилетие стали уделять внимание еще одной особенности адсорбции и адсорбентов — экзотермичности адсорбции и эндотермичности десорбции. На основе этих эффектов разрабатываются многочисленные адсорбционные тепловые машины, необходимость в которых обусловлена непрерывно растущей стоимостью энергии, ужесточающимися экологическими требованиями, а также поиском новых портативных и экологически безопасных устройств для получения тепла или холода. В этом плане любой адсорбер можно рассматривать как тепловую машину, выделяющую тепло при адсорбции и поглощающую его при десорбции.

В качестве простейшего примера возможных адсорбционных аккумуляторов тепла или холода рассмотрим холодильник, встроенный в бак молоковоза, который заполнен водой в виде пленки на каком-либо носителе для увеличения поверхности испарения. Это испарение обеспечивает охлаждение и происходит за счет адсорбции паров, например, в адсорбере с цеолитом или другим микропористым адсорбентом, который расположен вне бака с молоком. Эндотермический эффект охлаждения может быть несколько усилен при испарении не со свободной поверхности жидкой пленки, а из пленки, адсорбированной на каком-либо крупнопористом носителе. Регенерация этих адсорбентов может проводиться в стационарных условиях с использованием дешевых источников энергии и выполнением соответствующих экологических требований. Другой пример — устройство для быстрого разогрева двигателя автомобиля в зимних условиях, представляющее встроенный в двигатель адсорбер с цеолитом, заливаемый дозированным количеством воды. Температура при этом может превышать 100 °С, тепловыделение — ~15—20 ккал/моль воды (3,5—4,5 кДж/г воды). В настоящее время на этом принципе в США разрабатываются кондиционеры для автомобилей, жилых помещений и т. д. (в последнем случае возможно использовать солнечную энергию днем для регенерации и получать тепло в ночное время или пасмурные дни).

Кроме того, высокодисперсные и пористые системы в последнее время начали рассматривать как перспективные материалы для хранения и преобразования электрической энергии в различного рода электрохимических батареях, аккумуляторах, топливных ячейках и фильтрах. Известно, что емкость электрического конденсатора пропорциональна площади поверхности его пластин-электродов, диэлектрической проницаемости размещаемого между пластинами диэлектрика и обратно пропорциональна толщине слоя диэлектрика. Параметры такого конденсатора могут быть существенно улучшены при использовании композиций на основе пористых и дисперсных материалов. Один из наиболее перспективных электрохимических аккумуляторов для малой электроники (часы, калькуляторы и др.) изготавливается из пористого графитоподобного углерода, интеркалированного фтором. На внешней поверхности такого электрода размещается металлический литий, образуя

щий с фторуглеродом гальваническую пару. Взаимодействие лития и фтора приводит к выделению электрической энергии.

Наконец, адсорбенты, насыщенные газом при высоком давлении, могут использоваться как аккумуляторы механической энергии.

Совокупность возможных направлений использования адсорбции и адсорбентов представлена на схеме:

#### АДСОРБЕНТЫ

селективное поглощение  
выделение и концентрирование  
хранение  
хроматография

#### НОСИТЕЛИ

стабилизация дисперсности  
тепловые аккумуляторы  
аккумуляторы энергии

демпферы концентрации или энергии

### 19.7. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КИНЕТИКИ И ДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ

Кратко рассмотрим особенности адсорбции из потока в задачах очистки, выделения и концентрирования разных компонентов из газовых смесей. Закономерности таких процессов исследуются в отдельном разделе теории адсорбции, называемом теорией кинетики и динамики адсорбции [4, 5]. К кинетике адсорбции и десорбции обычно относят процессы, происходящие на уровне зерна или тонкого слоя зерен, в котором отсутствует градиент концентраций адсорбтива по толщине слоя и рассматриваются лишь градиенты по радиусу зерна адсорбента. В каталитических исследованиях это соответствует режиму идеального смешения, который реализуется в безградиентных реакторах.

Собственно акт физадсорбции обычно не требует энергии активации, проходит достаточно быстро и лимитируется процессами транспорта в объеме зерна (т. е. внутренней диффузией) или подводом к внешней поверхности зерна (т. е. внешней диффузией). Однако, ввиду экзотермичности адсорбции и зависимости равновесных величин адсорбции от температуры, кинетика адсорбции может лимитироваться отводом тепла. Стадия десорбции практически всегда связана с энергией активации, требуемой для отрыва молекулы адсорбата от адсорбента, поэтому может лимитироваться как собственно актом десорбции (связанным с теплоподводом), так и внутри- или внешнедиффузионными процессами. В остальном кинетика адсорбции и десорбции описывается общими уравнениями массообмена и теплообмена, которые приведены в литературе [4, 5].

К динамике адсорбции и десорбции относят процессы, происходящие в слое зерен с градиентом концентрации адсорбтива по длине слоя (в гетерогенном катализе их аналог — режим идеального вытеснения). Основная задача теории динамики адсорбции — моделирование и расчет аппаратов-адсорберов. Процессы адсорбции экзотермичны, а обратные им процессы десорбции эндотермичны.

### 19.7.1. Динамика адсорбции в изотермических условиях

Рассмотрим модельный случай изотермической адсорбции, не осложненной тепловыми эффектами. Пусть изотерма адсорбции поглощаемого компонента (адсорбтива) имеет выпуклую форму (например, типа изотермы Ленгмюра), которая характерна для тонкопористых адсорбентов. Через слой зерен адсорбента длиной  $L$  продувают смесь газа-носителя с адсорбтивом. Концентрацию адсорбтива на входе в слой обозначим  $C_0$ , удельную скорость газа, отнесенную к единице сечения адсорбера, обозначим  $w$ , эти значения в ходе эксперимента поддерживаются постоянными. Дополнительно допустим, что концентрация адсорбата в адсорбенте до начала эксперимента равна нулю. Проследим за изменениями концентрации адсорбтива  $C(L, \tau)$  и его содержанием в адсорбированном виде  $a(L, \tau)$  по длине слоя  $L$  в разные моменты времени  $\tau$  (рис. 19.3).

Исследования таких процессов показывают, что в начальный период времени  $\tau$  при  $\tau < \tau_0$ , где  $\tau_0$  — некоторое характерное время, происходит насыщение лобового слоя длиной  $L_\phi$  в нестационарном режиме (позиция 1 на рисунке). При  $\tau > \tau_0$  в слое длиной  $L > L_\phi$  устанавливается стационарный режим с показанным на рис. 19.3 изменением профиля концентраций, который называют фронтом сорбции. В стационарном режиме этот фронт перемещается по длине слоя с постоянной скоростью  $U = C_0 w / (a_0 \Delta)$ , где  $C_0$  — концентрация на входе,  $a_0$  — равновесная этой концентрации величина адсорбции,  $\Delta$  — насыпная плотность адсорбента. На этой стадии в слое сорбента можно выделить три характерные зоны: зону работающего слоя  $L_0$  (обозначенную на рисунке как MTZ), в которой простирается фронт адсорбции и концентрация адсорбтива снижается от  $C_0$  до  $C \sim 0$ ; зону уже отработавшего слоя, в котором концентрация адсорбтива равна  $C_0$ ; и зону, которая еще не участвует в процессе (еще не работающий слой).

На рис. 19.3 и 19.4 показаны последовательные стадии перемещения фронта сорбции по слою адсорбента. В момент, когда этот фронт дос-

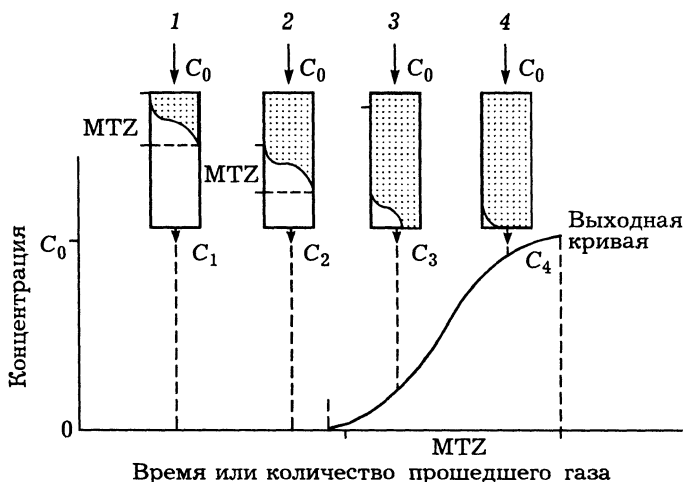


Рис. 19.3. Схема перемещения фронта адсорбции по слою адсорбента при выпуклой изотерме адсорбции.

1—4 — ситуации в различные моменты времени  $\tau$ . Ост. поясн. см. в тексте.



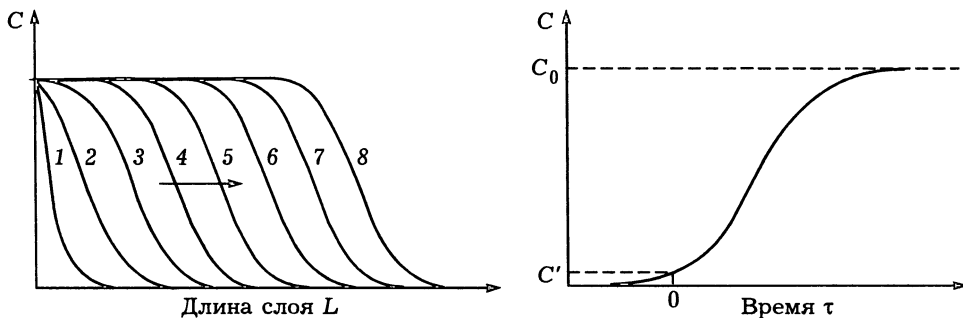


Рис. 19.4. Распределение концентраций в слое в различные моменты времени 1—8 (слева) и изменение концентрации за слоем, т. е. выходная кривая (справа).

тигает конца слоя (позиции 3 и 4 на рис. 19.3 или позиции, например, 7 и 8 на рис. 19.4), концентрации адсорбтива в газовом потоке на выходе из слоя начинают увеличиваться от  $C \approx 0$  до  $C_0$ . График изменений концентрации адсорбтива на выходе из слоя в зависимости от времени  $\tau$  называется выходной кривой (или кривой проскока).

Время до появления заданной концентрации адсорбтива  $C_n$  за слоем называется *временем до проскока*  $C_n$  или *временем защитного действия*  $\tau(C_n)$  слоя  $L$  данного адсорбента до заданного проскока. Реализуемая за время до проскока величина адсорбционной емкости называется *динамической емкостью*, которая всегда несколько ниже равновесной емкости в статических условиях из-за неполной отработки замыкающего слоя. Зависимость времени защитного действия от длины слоя адсорбента  $L$  обычно описывается в хорошем приближении уравнением Шилова

$$\tau(C_n) = KL - \tau_0, \quad (19.1)$$

где в современной трактовке  $K = a_0\Delta/(C_0w) = U^{-1}$ ,  $U$  — скорость перемещения фронта адсорбции в стационарной области. Параметр  $\tau_0$ , который может быть назван *потерей времени защитного действия*, связан с начальным периодом формирования работающего фронта.

Это уравнение Николай Александрович Шилов (1872—1930), выдающийся русский физикохимик, получил в 1916 г. при испытаниях первых противогазов в условиях фронтальной лаборатории Западного фронта русской армии. В более современной трактовке параметр  $\tau_0$  аппроксимируется как  $\tau_0 = [a_0\Delta/(C_0\beta)]f(C/C_0)$ , в результате  $\tau = [a_0\Delta/(C_0w)]L - [a_0\Delta/(C_0\beta)]f(C/C_0)$  или  $\tau = [a_0\Delta/(C_0w)](L - L_\Phi)$ , где  $L_\Phi \approx L_0 = (w/\beta)f(C/C_0)$  — длина зоны формирования стационарного режима,  $f(C/C_0)$  — функция фиксированных значений проскоковых концентраций за слоем.

Более строгие решения основаны на уравнении материального баланса изотермической адсорбции в элементе слоя адсорбента длиной  $dL$  в виде

$$\partial(a\Delta)/\partial\tau + \partial C/\partial\tau + \partial(wC)/\partial L = D^*(\partial^2 C/\partial L^2), \quad (19.2)$$

где  $\partial(a\Delta)/\partial\tau$  — изменение содержания адсорбированного компонента в единице объема слоя за единицу времени (величина  $\Delta$  — насыпная плотность, если  $a$  — величина адсорбции на единицу массы адсорбента),  $\partial C/\partial\tau$  — изменение концентрации адсорбтива в пространстве между зернами,  $\partial(wC)/\partial L$  — изменение содержания адсорбтива при прохождении фронта через единицу длины слоя. Правая часть уравнения определяет изменения концентрации из-за продольной диффузии. Здесь  $D^*$  — коэффициент продольной диффузии, учитывающий нарушения структуры потока в слое, связанные с неравномерностью упаковки зерен, стеночными эффектами, застойными зонами и т. д.

Для описания суммарного процесса изотермической динамики адсорбции к этому уравнению необходимо добавить выражение для изотермы адсорбции  $a = f(C)_T$  и уравнение кинетики адсорбции в слое малой толщины  $\partial(a\Delta)/\partial\tau = \psi(a, C)$ .

Полученная система уравнений не имеет общего аналитического решения и решается в численном виде. Аналитические решения получены для идеализированных и некоторых частных случаев. Так, в условиях, когда эффект продольной диффузии пренебрежимо мал и допустимо полагать, что  $D^* \sim 0$ , последний член «зануляется», кроме того, в ряде случаев допускают, что скорость установления равновесия в зерне бесконечно велика. При этих упрощающих условиях оставшаяся система уравнений имеет два решения:

$$U = w/[1 + a_0\Delta/C_0] \quad (19.3)$$

и

$$U = w/[1 + f'(C_i)]. \quad (19.4)$$

Решение (19.3) называется уравнением Вильсона, оно соответствует гипотетическому случаю движения «обрывного» фронта, при котором концентрация адсорбтива изменяется скачкообразно от  $C_0$  до 0. Здесь  $a\Delta$  — величина равновесной адсорбции в единице объема слоя при концентрации  $C_0$ . Более реальное решение (19.4) называют законом Зельдовича—Викке. В этом уравнении  $f'(C) = \partial a\Delta/\partial C|_C$  — производная изотермы адсорбции при концентрации  $C_i$ .

Рассмотрим особенности решения (19.4) для разных видов изотерм адсорбции.

### 19.7.2. Влияние формы изотермы адсорбции на динамику сорбции

Выпуклая изотерма адсорбции — наиболее распространенный и практически значимый случай. Рассмотрим движение двух точек адсорбционного фронта  $C_1$  и  $C_2$ , причем  $C_2 > C_1$  (рис. 19.5, б). Производная изотермы адсорбции  $f'(C_1) > f'(C_2)$ , поэтому точка с концентрацией  $C_2$  должна двигаться быстрее точки с концентрацией  $C_1$ . Но насыщению слоя при концентрации  $C_2$  должно предшествовать насыщение при концентрации  $C_1 < C_2$ . В результате фронт по мере перемещения по слою должен становиться все круче, в пределе превращаясь в обрывной фронт, все точки которого двигаются с постоян-

ной скоростью, определяемой уравнением Вильсона. Но эти решения относятся к модельной ситуации, возникающей в реакторе идеального вытеснения без учета факторов размытия фронта. На практике конечная скорость адсорбции, как и неоднородности слоя, неизбежно приводит к размытию адсорбционного фронта. При этом кинетика адсорбции обычно выражается уравнениями

$$da/d\tau = \beta_{out}(C - C^*) \quad (19.5)$$

или

$$da/d\tau = \beta_{in}(a^* - a), \quad (19.6)$$

где уравнение (19.5) соответствует условиям, когда лимитирует внешняя диффузия, а уравнение (19.6) — условиям лимитирующей внутренней диффузии. В этих уравнениях  $\beta_{out}$  и  $\beta_{in}$  — коэффициенты внешнего и внутреннего массообмена;  $C$  — концентрация в потоке вне зерна;  $C^*$  — концентрация у внешней поверхности, равновесная величине адсорбции в объеме зерна;  $a^*$  — величина адсорбции, равновесная концентрации в потоке  $C$ ,  $a$  — текущее значение величины адсорбции.

Суммарный эффект размытия при выпуклой изотерме адсорбции обычно выражают уравнением Тодеса—Биксона

$$1/\beta = 1/\beta_{out} + 1/\beta_{in} + D^*/w^2, \quad (19.7)$$

где  $\beta$  — суммарный коэффициент массообмена, включающий вклад внешней ( $\beta_{out}$ ), внутренней ( $\beta_{in}$ ) и продольной ( $D^*/w^2$ ) диффузии. Согласно этому уравнению, суммарное диффузионное сопротивление равно сумме сопротивлений как в законе Кирхгоффа для электрических цепей.

В результате положение концентрационных точек адсорбционного фронта при выпуклой изотерме адсорбции определяется двумя противоположно действующими факторами: фактором размытия, стремящимся ускорить перемещение точек с низкой концентрацией, и фактором сжатия, вытекающим из значений производной изотермы адсорбции, стремящимся

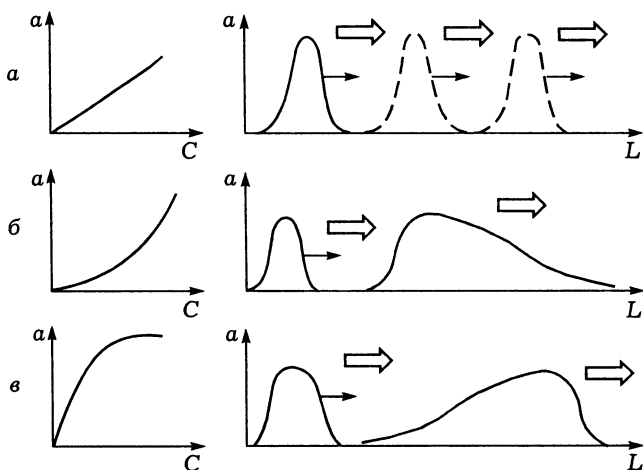


Рис. 19.5. Слева — характерный вид ИА, справа — соответствующее размытие импульса при его перемещении по слою адсорбента.

$a$  — линейная ИА,  $b$  — ИА вогнутой и  $c$  — выпуклой формы (без соблюдения масштаба).

сдерживать перемещение точек с низкой концентрацией. На некотором расстоянии от входа в слой (на длине  $L \sim L_{\phi}$ ) эти факторы взаимно компенсируются и устанавливается стационарный режим параллельного переноса фронта. Длина слоя  $L < L_{\phi}$  соответствует нестационарному режиму или зоне формирования работающего слоя  $L_0$ , причем обычно  $L_0 \sim L_{\phi}$ . Эта гипотеза впервые была предложена Я. Зельдовичем и далее развита О. Тодесом.

Скорость перемещения стационарного фронта  $U$  определяется уравнением Вильсона (19.3), которое с учетом условия  $a\Delta \gg C_0$  записывается в виде

$$U = w/[1 + a\Delta/C_0] = wC_0/[C_0 + a\Delta] \approx wC_0/(a\Delta). \quad (19.8)$$

Это позволяет обосновать уравнение Шилова (19.1).

Особенности перемещения адсорбционного фронта при другой форме ИА удобно рассмотреть на примере перемещения порции адсорбтива, введенного в слой адсорбента в импульсном газохроматографическом режиме (см. рис. 19.5). Пусть через слой адсорбента перемещается импульс (порция), проекция которого в исходном положении имеет, например, треугольную форму. Ограничимся изотермическим режимом.

При выпуклой изотерме адсорбции лобовая часть фронта находится, как показано выше, под действием сжимающих и размывающих факторов, в результате на длине слоя  $L > L_{\phi}$  формируется режим перемещения с постоянной скоростью. Но на замыкающей части фронта фактор формы изотермы усиливает размытие и поэтому точки фронта с низкой концентрацией должны отставать от точек с более высокой концентрацией. Факторы продольного размытия, обусловленные, например, конечной скоростью десорбции, дополнительно усиливают размытие. В результате по мере перемещения фронта его замыкающая часть прогрессивно размывается (приблизительно пропорционально времени  $\tau$ ), образуя «хвост» возрастающей длины. Из-за этого эффекта системы с выпуклой изотермой адсорбции неудобно использовать в аналитической хроматографии.

Интенсивное размытие замыкающей части фронта при выпуклой ИА осложняет осуществление цикловых адсорбционно-десорбционных процессов очистки и разделения с проведением десорбции в изотермическом режиме. Частично этот нежелательный эффект может быть устранен в режиме вытеснительной десорбции, осуществляемой путем дополнительного введения более адсорбируемого компонента 2 с достаточно большой концентрацией, обеспечивающей его перемещение по слою со скоростью  $U_2 > U_1$ . Это приводит к вытеснению целевого компонента 1, который в отсутствие конкурента движется со скоростью  $U_1$ . В результате зона десорбции целевого компонента принудительно ограничивается участком слоя между фронтами компонентов 1 и 2. Другой способ борьбы с эффектом размытия десорбционной части фронта при такой форме ИА — проведение десорбции в режиме противотока, т.е. с противоположным направлением потоков при адсорбции и десорбции, что также ограничивает зону распространения десорбируемого компонента.

При линейной ИА (ИА Генри) эффекты, способствующие сжатию адсорбционного фронта, отсутствуют. Диффузионное размывание приводит к симметричному расширению лобовой и замыкающей частей адсорбционного фронта, приблизительно пропорционально  $\tau^{0.5}$ . Поведение адсорбционного фронта при вогнутой ИА зеркально обратное поведению фронта при выпуклой изотерме. В этом случае нарастающее размывание лобовой части фронта сочетается с крутым замыкающим фронтом.

Идеальным условием цикловой работы слоя адсорбента, на котором попеременно проводятся стадии адсорбции и десорбции, была бы выпуклая форма изотермы при адсорбции и вогнутая — при десорбции. На практике такая ситуация может быть реализована в режиме программируемого повышения температуры при десорбции, компенсирующего рост значений производной  $f'(C)$ .

### 19.7.3. Динамика неизотермической адсорбции

Реальный процесс адсорбции происходит в условиях выделения теплоты адсорбции. Для учета тепловых эффектов к уравнению материального баланса необходимо добавить уравнения теплового баланса в виде

$$h_a(\partial T_a/\partial \tau) + h_g(\partial T_g/\partial \tau) + wh_g(\partial T_g/\partial L) = \partial Q_a(a)/\partial \tau, \quad (19.9)$$

где  $h_a$ ,  $h_g$ ,  $T_a$ ,  $T_g$  — теплоемкость и температура адсорбента и газа соответственно,  $Q_a(a)$  — тепловой эффект адсорбции; и уравнение для учета теплообмена между адсорбентом и газом, которое в простейшем случае имеет вид

$$h_a \partial T_a / \partial \tau = K_g (T_a - T_g) + \partial Q_a(a) / \partial \tau, \quad (19.10)$$

где  $K_g$  — коэффициент теплообмена. Ограничимся простейшими ситуациями, когда  $T_a \approx T_g$ , т. е. тепловое равновесие между адсорбентом и газом устанавливается достаточно быстро, но по слою адсорбента распространяются фронт адсорбции и порождаемая им тепловая волна (тепловой фронт). При этих условиях тепловой фронт движется со скоростью  $U_\tau = wh_g/H$ , где  $H = h_g \varepsilon + h_a(1 - \varepsilon)$  — суммарная объемная теплоемкость газа и адсорбента,  $\varepsilon$  — пористость слоя адсорбента (свободная доля объема между зёрнами адсорбента).

Здесь можно выделить два крайних режима [4]. Сначала рассмотрим простейшую ситуацию, когда скорость тепловой волны  $U_\tau \gg U_c$ , где  $U_c$  — скорость движения адсорбционного фронта. В этом случае все тепло отводится проходящим потоком газа, и адсорбция проходит в практически изотермических условиях на «холодном» адсорбенте. В этом предельном случае тепловой эффект не влияет на динамику адсорбции, схема распределения температур и концентраций по длине слоя показана на рис. 19.6, а. Максимальная температура  $T_{\max}$  в ядре тепловой волны определяется уравнением  $T_{\max} = [Q_{a0}/H][U_c/(U_\tau - U_c)]$ .

В другом предельном случае скорость тепловой волны  $U_\tau < U_c$ , тепло не успевает отводиться и адсорбция происходит на разогретом адсорбенте, что

снижает адсорбционную емкость в зоне адсорбции. Но дальнейшее охлаждение зоны отработавшего адсорбента приводит к дополнительной адсорбции. В конечном итоге в этом случае по слою адсорбента распространяются два адсорбционных фронта (рис. 19.6, б).

При  $U_\tau \gg U_c$  расширяющаяся тепловая волна движется перед фронтом сорбции, но не может от него оторваться, так как тепло непрерывно порождается в адсорбционном процессе. При  $U_\tau < U_c$  постепенно расширяющаяся тепловая волна движется вместе с первым тепловым фронтом со скоростью  $U_{c1}$  (поскольку также не может оторваться), в холодной зоне движется второй адсорбционный фронт, приводя к дополнительному поглощению адсорбата. В идеализированном случае это «допоглощение» соответствует разнице  $a_0 - a_1$ , где значения удельной адсорбции  $a_0$  и  $a_1$  соответствуют равновесным концентрациям  $C_0$  и  $C_1$  при соответственно температуре опыта и  $T = T^*$ . Более детально эти вопросы рассмотрены, например, в [4].

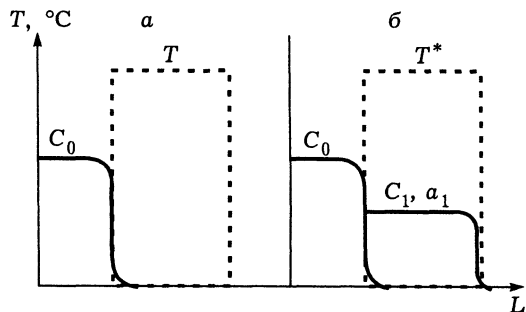


Рис. 19.6. Схема перемещения теплового (пунктир) и адсорбционного (сплошная линия) фронта по слою адсорбента:

а — при  $U_\tau \gg U_c$ , б — при  $U_\tau < U_c$ ;  $T^*$  — средняя температура тепловой волны.

### 19.8. СХЕМЫ АДОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ ЦИКЛОВ С ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ

Вернемся к принципиальным схемам осуществления адсорбционных процессов очистки, разделения и сепарации газов. В настоящее время наиболее широко используются и разрабатываются два метода, называемые в зарубежной литературе методами TSA и PSA.

Метод TSA (temperature swing adsorption) — традиционный метод проведения адсорбционных процессов в циклах адсорбции-десорбции при разных температурах, так что  $T_a < T_d$  (температуры адсорбции и десорбции, соответственно) (см. рис. 19.1). Полный технологический цикл включает стадии адсорбции, нагрева слоя адсорбента, стадию десорбции и стадию охлаждения перед проведением следующего цикла. Необходимость периодического нагрева и охлаждения слоя адсорбента осложняет использование этого метода и является его главным недостатком. Стадия нагревания обычно весьма энергоемка, так как здесь приходится прогревать не только адсорбент, но и весь адсорбер, а далее это тепло необходимо отводить, тепловой кпд такой схемы довольно низок.

Температура нагрева при регенерации  $T_d$  определяется адсорбентом и адсорбатом. Так, регенерация цеолитов, используемых для глубокой осушки

воздуха, проводится в токе сухого воздуха при 300—400 °С, при тех же температурах обычно регенерируют осушители на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , регенерацию тонкопористых силикагелей проводят при  $T \sim 200\text{—}300$  °С, крупнопористых — при 150—200 °С. Активные угли обычно регенерируют острым паром при 200—400 °С с последующей отдувкой влаги при 150—200 °С и т. д. Процессы адсорбционной очистки могут проводиться в одно-, двух- или многоадсорберном вариантах. Одноадсорберный вариант обеспечивает периодическую очистку с проведением длительной (десять часов) стадии адсорбции и более кратковременным проведением всех остальных стадий. Полную непрерывность процессов очистки из-за многостадийности часто реализуют в многоадсорберном варианте, включающем четыре—шесть и более адсорберов, в которых последовательно осуществляются все стадии.

### 19.9. МЕТОД PSA

Метод PSA (pressure swing adsorption, или по-русски — КБА — короткоцикловая безнагревная адсорбция) — новый прогрессивный метод, предложенный и запатентованный в 1960-х годах Скарстромом. Главная отличительная особенность этого метода в том, что циклы адсорбции и десорбции проводятся при одной и той же температуре ( $T_a \approx T_d$ ), но парциальное давление адсорбирующихся компонентов при адсорбции ( $P_a$ ) больше, чем при десорбции ( $P_d$ ), т. е.  $P_a > P_d$ .

Рассмотрим суть метода PSA на примере разделения воздуха на кислород и азот при 20 °С (рис. 19.7). Начнем с того, что при 20 °С кислород и азот очень слабо адсорбируются даже на микропористых адсорбентах и до недавнего времени считались в таких условиях «несорбирующимися». Так, многие цеолиты при 20 °С и атмосферном давлении сорбируют всего несколько  $\text{нсм}^3/\text{г}$  азота и существенно меньшие количества кислорода. Разница в адсорбируемости азота и кислорода в этом случае объясняется тем, что кроме обычного дисперсионного взаимодействия при адсорбции азота проявляется дополнительный вклад взаимодействия квадруполь азота с катионами решетки цеолита. При адсорбции воздуха на микропористых углеродных системах наблюдается обратная картина — при малом времени контакта кислород адсорбируется лучше, чем азот. Это объясняется чисто кинетическим эффектом, связанным с тем, что ван-дер-ваальсовские размеры молекулы кислорода ( $0,39 \times 0,28$  нм) немного меньше, чем молекулы азота ( $0,41 \times 0,30$  нм).

А теперь рассмотрим принципиальную схему на рис. 19.7. Пусть для определенности адсорберы заполнены цеолитом CaA. Воздух при повышенном давлении (3—8 атм) подается в правый адсорбер, работающий в показанном на схеме положении в режиме адсорбции. Происходит преимущественная адсорбция азота, и выходящий из слоя поток обогащается кислородом (до 50—70 % и более). Часть обогащенного кислородом воздуха пропускается через дроссель  $D$ , где давление снижается до ~1 атм и используется для регенерации левого адсорбера. Регенерация проводится при давлении  $P_d < P_a$  проти-

вотоком без дополнительного подвода тепла. Выделяющийся десорбат, обогащенный азотом, в такой схеме обычно не используется. Переключение адсорберов с помощью автоматического клапана переводит правый адсорбер в режим десорбции и левый — адсорбции.

Главное преимущество процессов PSA перед TSA — в устранении стадий нагрева и охлаждения адсорбера, требующих больших затрат времени и энергии. Стадии повышения и снижения давления в адсорбере осуществляются быстро, что позволяет резко сократить суммарную продолжительность цикла. Количество адсорбента в адсорбере  $m$ , которое необходимо для обеспечения производительности  $W$  (кг/мин) по поглощаемому компоненту, в первом приближении связано с динамической активностью  $a_d$  (в кг/кг адсорбента) и продолжительностью стадии адсорбции  $\tau_a$  соотношением  $m = W\tau_a/a_d$ , и малые (порядка минут) значения  $\tau_a$  позволяют обеспечить высокую производительность даже при очень малых величинах динамической активности  $a_d$ . Поэтому другая важнейшая отличительная особенность PSA — малая продолжительность цикла, которая лимитируется временем срабатывания клапанов и установления давления в адсорбере. В типовых ситуациях продолжительность полного цикла — несколько минут. Именно по этому в русскоязычной литературе PSA называют КБА — короткоцикловая безнагревная адсорбция.

Простейший цикл многоциклового работы адсорбера в режиме PSA состоит из четырех стадий: а) селективной адсорбции при давлении  $P_a$  на входе в слой; б) снижения давления до  $P_d$ ; в) безнагревной регенерации адсорбента (десорбции поглощенных компонентов) при давлении десорбции  $P_d < P_a$ ; г) поднятия давления от  $P_d$  до  $P_a$  для осуществления следующего цикла. Комбинируя число адсорберов и фазы их работы, можно оптимизировать работу PSA системы в целом, настроить процесс на режимы очистки, выделения или полного разделения компонентов газовой смеси. В стационарном режиме работы системы обеспечивается непрерывный поток исходных и продукционных газов.

Величина динамической активности  $a_d$  определяется изотермой и кинетикой адсорбции, причем на стадиях адсорбции—десорбции значение имеют факторы размытия адсорбционного фронта, определяемые формой изотермы адсорбции (см. рис. 19.5), так как «полезными» (рабочими) являются области с установившейся концентрацией компонентов, а переходная область ухудшает разделение. Эффективность разделения в простейшем процессе скаростромов-

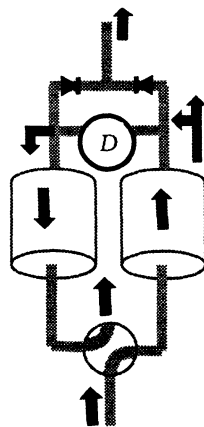


Рис. 19.7. Принципиальная схема адсорбционной установки, работающей в режиме PSA.

Установка включает (снизу вверх) автоматический клапан, два адсорбера, дроссель  $D$  и два обратных клапана, пропускающих поток газа только в одном направлении.



ского типа (очистка менее сорбирующегося компонента с частичной противоточной продувкой продукционным газом при десорбции) равна [6]:

$$\xi = \bar{C}_k / C_0 = (K - 1) \exp(-\zeta) / [K - \exp(-\zeta)], \quad (19.11)$$

где  $C_0$  и  $\bar{C}_k$  — исходная и конечная (продуцируемая при десорбции) концентрации целевого компонента соответственно;  $K$  — отношение линейных (не объемных!) скоростей потока при десорбции и адсорбции;  $\zeta = (\pi/8)^{1/2} [(K - 1)/K] \chi L$ ,  $\chi = [D\Gamma/\tau_a]^{1/2} (A/V)$  — параметр, характеризующий разделительные свойства слоя;  $L$  — длина слоя;  $D$  — эффективный коэффициент диффузии в зерне;  $\Gamma$  — константа Генри ИА;  $A$  и  $V$  — удельная поверхность и объем адсорбента соответственно. При этом предполагается, что  $D$  не зависит от концентрации, а распределение адсорбированного компонента в слое в начале каждой стадии идентично распределению в конце предыдущей.

Приведенная на рис. 19.7 одноступенчатая схема приводит к обогащению, а не полному разделению, но двух- или трехступенчатые варианты схемы позволяют получать кислород (или азот) с чистотой 99,99 % и более [6]. В настоящее время в США более 30 % чистого азота и кислорода получают этим методом, а во всем мире функционирует уже несколько тысяч таких установок.

Этот же принцип используется в производстве водорода, для осушки воздуха, выделения  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $n$ -алканов ( $\text{C}_3$ – $\text{C}_5$ ) (процесс Isosiv фирмы Union Carbide) и т. д. Так, фирма Union Carbide разработала установки с несколькими адсорберами для выделения водорода чистотой до 99,9999 % из продуктов риформинга углеводородов мощностью 2,15 млн  $\text{м}^3 \text{H}_2/\text{сут}$ . Фирма Air Products реализовала процесс PSA для одновременного выделения  $\text{H}_2$  чистотой 99,999 % и  $\text{CO}_2$  чистотой 99,4 % и т. д. За этими прогрессивными схемами адсорбционного разделения — большое будущее, хотя им «на пятки» и наступают, например, методы диффузионного разделения на мембранах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фенелонов В. Б. Пористый углерод/ ИК СО РАН. Новосибирск, 1996.
2. Лукин В. Д., Анцыпович И. С. Регенерация адсорбентов. Л.: Химия, 1983.
3. Bansal R. Ch., Donnet J.-B., Stoecli F. Active Carbon. N. Y.; Basel: Marcel Dekker, 1988.
4. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.
5. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
6. Ruthven D. M., Farooq S., Knaebel K. Pressure Swing Adsorption. N. Y.: VCH, 1994.

**ПРОШЛОЕ, НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ АДСОРБЦИИ  
И ТЕКСТУРОЛОГИИ**

---

*Рассмотрены место адсорбции и текстурологии среди других наук о природе, история химии, адсорбции, текстурологии и гетерогенного катализа с древнейших времен, в том числе любопытная роль флогистона в научном открытии явления адсорбции, а также становлении современной химии, даны некоторые осторожные прогнозы на развитие адсорбции и текстурологии в ближайшем будущем*

Эта глава завершает монографию. Прошло время разбрасывать камни, пришло время собирать камни (Екклесиаст 2;5), подводить итоги и осмысливать результаты. Посвятим эту главу прошлому и будущему науки об адсорбции и текстурологии, поверхностных явлениях и текстуре, оценке их роли в общей эволюции естествознания, используя материалы предыдущих глав.

**20.1. МЕСТО ТЕКСТУРОЛОГИИ СРЕДИ НАУК О ПРИРОДЕ**

Окружающий нас мир гетерогенен, так как состоит из объектов конечных размеров, имеющих границы с другими объектами или фазами. Мерой этой гетерогенности является дисперсность или обратное ей объемно-поверхностное соотношение, характеризующее размер объекта (см. главу 1). Дисперсные системы составляют основу нашего гетерогенного мира. Из них составлены почвы и горные породы, клетки и элементы клеток живых организмов. Реальный поликристалл из-за границ между составляющими его первичными кристаллами также является дисперсной системой, но с очень низкой пористостью, а атмосферу и океаны из-за капель, пыли и других микроскопических включений можно рассматривать как аэро- и гидрозоли, но с очень высокой пористостью. К явно «не дисперсным» системам следует, строго говоря, относить лишь идеальные крупные монокристаллы и бездефектные аморфные фазы, но именно бездефектные, так как, например, любая вакансия, по Я. Е. Гегузину [1], может рассматриваться как высокодисперсная «капля пустоты» с характерным для высокодисперсных систем поведением. А механизмы эволюции высокодисперсных систем, их термодинамическое состояние, их ответы на внешние воздействия специфичны и во многом отличаются от присущих гомогенным системам.

С необходимостью моделирования синтеза и свойств гетерогенных систем постоянно сталкиваются исследователи, работающие в совершенно разных научных направлениях — от биологии до геологии, включая материаловедение, сушку, пропитку, мелиорацию, строительные и конструкционные

материалы, керамику и т. д. и т. п. Однако независимые исследования в разных областях знаний часто приводят к результатам, которые мало влияют на исследования тех же проблем в других научных направлениях. Они печатаются в разных специализированных журналах, основаны на исследовании разных объектов, изложены на специфических языках разных специальностей, базируются на разных теоретических аргументах и т. д. Но, по сути, исследуются во многом подобные факторы, определяющие фундаментальные свойства гетерогенных систем. Поэтому назрело время для выделения наряду с супрамолекулярной химией [2] родственного ей междисциплинарного направления — текстурологии (или физической химии супрамолекулярных структур), которая, обобщая закономерности поведения супрамолекулярных дисперсных систем, является важным самостоятельным научным направлением и в то же время важной составляющей многих материаловедческих наук, посвященных «живой» и «неживой» природе (см. Введение).

Греческое слово гетерогенный составлено из слов *heteros*, т. е. другой, иной, разный и *genos* — происхождение или рождение. Буквальный перевод этого слова как разнородный, разный по рождению неплохо отражает теперешнюю ситуацию в науке о текстуре или адсорбционной текстурологии, общие закономерности которой непрерывно рождаются в разных научных направлениях, но пока мало связаны. В настоящее время в разных науках в совокупности уже накоплен достаточный потенциал знаний, необходимо лишь объединить эти разрозненные кластеры знаний во взаимосвязанный единый кластер. Современное состояние текстурологии весьма напоминает момент преодоления порога перколяции. Надо лишь собрать все вместе, критически переосмыслить и преодолеть этот порог, а дальше, как следует из теории, велика вероятность быстрого развития «бесконечного» кластера, пронизывающего все смежные науки, имеющие дело с дисперсными системами. Данной задаче и была посвящена данная монография. Но для этого пришлось охватить достаточно приличную площадь знаний, что, при ограниченном объеме книги, привело к явно недостаточной глубине проникновения в разные рассматриваемые в ней конкретные вопросы (опять то же объемно-поверхностное соотношение!). Кроме того, у читателя может возникнуть естественный вопрос — а вправе ли был автор браться за столь обширную тему, которая находится на стыке ряда наук и направлений, в большинстве из которых он не является профессионалом? Но подобных прецедентов было много. С подобного вопроса начинается, например, авторское предисловие Эрвина Шредингера к замечательной его книге «Что такое жизнь? С точки зрения физика», написанной в 1944 г. великим физиком, но о самых сакраментальных проблемах далекой, казалось бы, от него биологии. Шредингер пишет, что, как принято считать, ученый должен в совершенстве знать свою узкую область науки и *noblesse oblige* (франц. — благородство обязывает) не вторгаться в соседние области. Но если всегда следовать этому правилу, то естественные науки будут продолжать самодиспергироваться во все более узко специализированные направления, и в пределе не только исследователи окончательно

перестанут понимать друг друга, но и наука как таковая деградирует. Поэтому иногда следует нарушать это правило и соединять смежные направления, хотя и с риском стать не только непонятым, но и даже осмеянным...

И насколько правильной была выбранная стратегия — пусть судит читатель. А теперь, завершая монографию, определим историческое место текстурологии в общей истории естествознания и химии.

## 20.2. Истоки

Начнем с того, что с проявлениями адсорбционно-капиллярных явлений, характерных для пористых тел, мы сталкиваемся ежедневно и ежечасно. Они проявляются в теплообмене, вкусовых ощущениях, запахах, при растворении, кристаллизации, кипении и конденсации жидкостей, «фобности» и «фильности», моющем действии, в механике разрушения многих материалов и т. д. Важнейшую роль эти явления играют в обеспечении жизнедеятельности живых систем (причем по мере эволюционного развития — от растений и простейших микроорганизмов до млекопитающих — роль и специфичность адсорбционно-текстурных факторов существенно возрастает). В качестве характерных примеров упомянем лишь определяющую роль дальнедействующих сил и адсорбции в механизмах распознавания «своих» и «чужих» макромолекул, в явлениях наркоза, в передаче нервного импульса, и, наконец, передаче информации от НМК в подавляющем большинстве процессов на клеточном, субклеточном и молекулярном уровнях (см., например, [4—6]).

Но человечество знало и неосознанно использовало адсорбционно-текстурные эффекты с незапамятных времен. Список литературы по этому поводу можно начинать с Ветхого Завета, где в Книге Судей, гл. VI, п. 36—40, Бог демонстрирует сомневающемуся Гедеону зависимость эффективности конденсации паров воды на шерсти от контактного угла, уменьшающегося при обезжиривании. Правда, в Библии лишь описан этот эксперимент, а для его физико-химического объяснения понадобилось несколько тысячелетий. Но человеку присуще использовать многие эффекты и без объяснений, основываясь на опыте.

Так, еще Гиппократ за три века до нашей эры со ссылкой на еще более древние египетские источники рекомендовал присыпать открытые раны древесным углем для ускоренного их заживления. Этот секрет был известен и в нашей Запорожской Сечи, описан в древнейших документах тибетской и других народных фармакологий. Гиппократ также описал применение угля для лечения уремии, т.е. болезней почек. Рекомендации по медицинскому использованию углей можно найти в трактате «Естественная история» Плиния Старшего (Рим, I в. н. э.). С современной точки зрения, эти рекомендации — не что иное, как интуитивное применение адсорбентов, сорбирующих стафилококки и выделяемые ими токсины, способствуя тем заживлению ран и предупреждая развитие гангрены, а также регулирующих обмен веществ в пищеварительном тракте. Сегодня — это быстро развивающееся направление

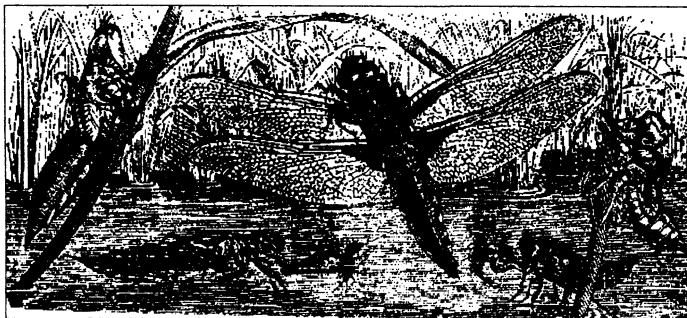


Рис. 20.1. Стрекоза и ее личинки (из А. Э. Брэма «Жизнь животных»).

адсорбционной медицины и фармацевтики: адсорбенты для аппликационной терапии (применяемые при внешних поражениях — ранах, язвах, ожогах); энтеросорбенты (используемые для приема внутрь при пищевых и химических отравлениях, острых и хронических заболеваниях почек, для регулирования обмена веществ и т. д.), гемосорбенты (предназначенные для адсорбционной очистки крови) и т. д. [7].

Но это уже не история, а современность. Зарождение же науки об адсорбции датируется концом XVIII в., который является вообще переломным в развитии химии, моментом перехода от натурфилософии и алхимии к современной химии и физхимии. Остановимся чуть подробнее на истории и пред- истории учения об адсорбции и ее связи с общей историей химии.

В истории химии XVIII в. можно образно сравнить с моментом превращения личинки стрекозы в изящное крылатое насекомое, моментом, когда безобразная и хищная личинка вылезает из воды, на ней лопается жесткий хитиновый покров, из которого выбирается нежная стрекоза, подсыхает, расправляет крылья и начинает новую жизнь.

Стадию личинки в развитии можно представить многовековой стадией алхимии, предшествовавшей рождению современной химии. И вот личинка полностью перевоплотилась. Так и у алхимии была своя жизнь, свои задачи. Почти два тысячелетия основной задачей алхимии был поиск универсального катализатора — философского камня — териака — или универсального растворителя — алкагеста — способного превращать любой металл в серебро или золото, а владельцу давать бессмертие [8—11].

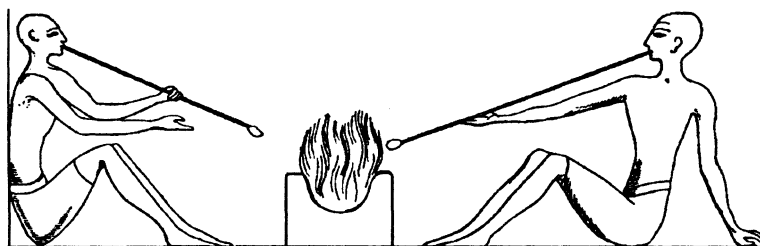
Корни алхимии уходят в тысячелетия Древнего Египта, а может быть, и дальше. Именно Египет Платон называет Черной страной — по-гречески Хемейя (khem, khame, chemi, chuma), откуда, возможно, и пошло слово химия. Но существуют и другие этимологические версии — от лат. Humus — земля, древнегреческого химевсис (χημεις) — смешивание или даже китайского ким — золото, а впервые термин химия упомянут в трактате Зосимы Пано-политанского (ок. 400 н. э.). В свою очередь, термин алхимия происходит от позднелатинского, а скорее, — арабского alchemia. Начало этой эпохи, ее по-

будительные мотивы затеряны во времени — о них можно только гадать и спорить. Но осталось высокое искусство бальзамирования, цветные стекла, сохранившие до сих пор яркость краски, металлургия и искусство лечения (рис. 20.2).

Любопытно, что в конце прошлого века немецкий химик фон Байер восстановил древнеегипетскую технологию синтеза некоторых красок. Она оказалась весьма непростой. Так, черную краску получали нагреванием свинца на воздухе, затем оксид переводили в уксусно-кислую соль, из которой квасцами осаждали серно-кислый свинец. Его термообработка с углем и давала долговечную краску, которой египетские красотки подводили глаза и брови. Зеленые тени делали из малахита и смолы, румяна — из свинцового и сурьмяного блеска. Так что одним из побудительных мотивов развития алхимии, была, по-видимому, и женская красота, а не только религия, нужды армии и фараонов.

Но величайшим достижением древнейшей химии было получение металлов из руд, открытие поистине «волшебных» свойств древесного угля как восстановителя и одновременно — единственно доступного тогда средства повышения температуры от  $\sim 1000$  °С, когда плавится медь, до  $\sim 1500$  °С, температуры плавления железа. Древесный уголь получали пиролизом древесины без доступа воздуха, и только в XVIII в., когда леса Европы были почти вырублены, древесный кокс удалось заменить каменноугольным. И именно усовершенствование технологии получения кокса — повышение в нем содержания углерода — определило переход от бронзового века к железному. Поэтому наряду с традиционным делением на каменный, бронзовый и железный века возможна химическая хронология — деление на эпохи дерева, древесного, затем каменноугольного кокса с переходом к современной эпохе нефти, газа, полимеров и композитов, а также атомной энергии, информатики, био- и нанотехнологий.

Но достижения химии Египта или Вавилона тщательно оберегали жрецы, они предпочитали торговать продуктами, а не *know how*, и многие их тайны погибли вместе с Древним миром. Позже часть секретов была восстановлена алхимиками в поисках философского камня, когда были перепробованы, наверно, все возможные комбинации всех известных тогда веществ. Но



Древнеегипетские стеклодувы

Рис. 20.2. С фрески, изображающей элементы технологии Древнего Египта.

имена первых алхимиков тоже почти не сохранились. Величайшим из них, владевшим знаниями египетской Александрийской школы, был, возможно, легендарный Гермес (Египет), прозванный Трисмегистос, т. е. Трижды Величайший. Предание свидетельствует, что по повелению Александра Македонского (это IV в. д. н. э.) на каменном надгробье Гермеса был выбит текст его 13 заповедей, названных «Изумрудной скрижалю», ставший на многие века манифестом алхимии. Гермес прозван Трижды Величайшим за его вклад в тройственный фундамент средневековой системы знаний, базирующийся на алхимии, астрологии и кабалистике<sup>1</sup>. Этот фундамент полностью охватывал все вопросы мирознания того времени, составлял единую герметичную систему, не допускающую какие-либо другие подходы или знания. Алхимия, астрология и каббала в совокупности составляли систему герметических наук. В этом треугольнике (см. далее рис. 20.3, а) — корень всех оккультных наук, которые теперь неожиданно вылезают из каких-то темных углов. От Гермеса осталось имя, эти числа да слово герметичность. Но, как записано в сохранившихся манускриптах его учеников и последователей, только краткое изложение сочинений Гермеса занимало 42 тома. Сами сочинения до нас не дошли, но сохранилось множество ссылок и изложений его открытий (в том числе по герметизации сосудов), многие из которых, возможно, просто приписаны Гермесу более поздними последователями для большей цены найденных ими рецептов.

Поздняя алхимия опиралась на предложенную Аристотелем систему составляющих первоматерии (теплое и холодное, сухое и влажное), сочетание которых образовывало все множество элементов и стихий (земля, воздух, вода и огонь). Вещества были составлены из элементов, число которых, согласно «строгой» кабалистике, могло быть только семь (как и известных в то время планет). Самым совершенным элементом считалось золото, самым несовершенным — сера — как единственный из известных тогда элементов, который прямо не соединяется с золотом. Считалось, что железо — это просто «плохое» золото, которое можно «вылечить» с помощью философского камня. Трансмутации (т.е. превращения) элементов считались само собой разумеющимися, прямым их доказательством была возможность растворения золота в ртути и «вылечивания» многих элементов при соединении с амальгамой золота, которое, как мы теперь знаем, просто образует тонкую пленку на внешней поверхности после испарения ртути. Предполагалось, что взору алхимика открыты три мира: материальный, человеческий и божественный. В первом — сера, ртуть и соль — составляют начало всех вещей, погруженное в единую материю. Во втором, человеческом — тело, дух и душа (микрокосм) со-

---

<sup>1</sup> *Кабалистика* или *каббала* — мистическое учение, проповедовавшее поиск истины всех вещей в цифрах, буквах, символах и их сочетаниях. Корни этого учения — в древнеиудейской религии, именно отсюда магия «хороших» чисел: 3, 4, 7, 12, 60 или «плохих» 13 — «чертова дюжина», 666 — «число дьявола» и т. д.

единяются в человеке, живом и неделимом. И, наконец, в мире божественном — три лица Троицы в едином Боге.

### 20.3. НЕМНОГО О ФИЛОСОФИИ ЕСТЕСТВЕННОГО И НЕЕСТЕСТВЕННОГО РАЗВИТИЯ НАУКИ

«Герметичный» мир Гермеса и его последователей — принципиально замкнутая система, как и системы, созданные учеными-жрецами Египта, Вавилона, Индии и др. Эти системы заранее ограничивают круг решаемых вопросов жестко заданными рамками догм, направлены на решение одного центрального вопроса и поэтому могут быть названы центростремительными (рис. 20.3, а).

Более демократичная система мировоззрения древних греков, основанная на широком обсуждении с привлечением специалистов разного профиля, является антиподом таких систем — это *центробежная система*, которую можно представить в виде неограниченно растущего трехмерного кластера (рис. 20.3, б). Каждому направлению научного знания в этом случае соответствует свой сектор, но все сектора взаимосвязаны, и если развитие какого-либо одного сектора отстает от других, то возможно «переливание» информации (т. е. знаний) из одного сектора в другой. Такая схема в идеализированном виде отражает диалектический метод Сократа, основанный на поиске истины в непрерывном диалоге равноправных собеседников.

Идеальная сократовская демократическая схема союза равноправных граждан — это схема идеального общества (хотя не следует забывать, что Сократ считал равноправными только граждан, а права рабов в его идеальном обществе мало отличались от прав животных). В то же время обычно излагаемая человеческая история — скорее история правителей, войн, революций, которую условно можно назвать «историей плоти». События такой истории во многом подобны историям любого экологического сообщества, где волки едят

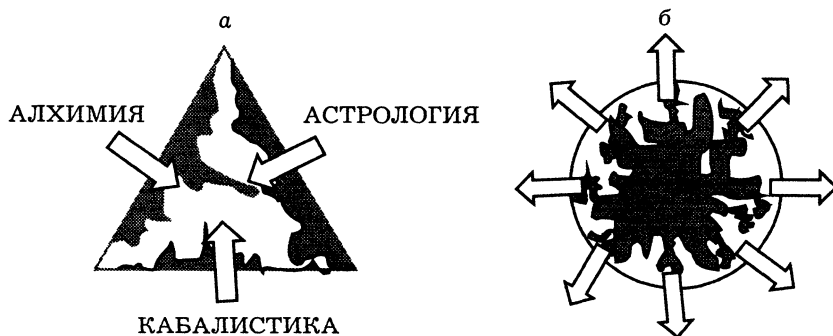


Рис. 20.3. Принципиальная схема двух полярно противоположных систем мировоззрения: а — догматичная система халдеев и алхимиков, б — демократичная схема Сократа и древних греков.



овец, самцы дерутся друг с другом за еду, территорию и самок, а вся совокупность событий медленно эволюционирует по Ч. Дарвину благодаря «генетической памяти». Но в человеческом обществе параллельно развивались культура и естествознание, религии и новые технологии, эту сторону истории можно условно назвать «историей духа». Именно такой историей человек принципиально отличается от зверя, а история эта развивается уже совсем не по Дарвину, а как самоорганизованная система накопления знаний и передачи их следующим поколениям. И это единственный путь, уводящий человека от зверя, от забот только о пропитании и размножении, путь, который может привести к идеальному обществу.

Диалектическую и демократичную древнегреческую систему можно использовать и для моделирования развития знаний о текстуре и свойствах реальных пористых тел. Представим трехмерную решетку, состоящую из узлов, отражающих текстурологическую информацию, накопленную в разных областях знаний. По мере накопления и обобщения знаний о текстуре в пределах каждого узла и увеличения числа узлов повышается вероятность их кластеризации, в результате которого эти узлы приобретают новое качество — узнают общность задач, решаемых в смежных узлах, выявляют взаимные связи. Начинает расти кластер из взаимосвязанных узлов, который после преодоления порога перколяции растет быстро и неограниченно, включая в себя все новые и новые узлы знаний. В результате явления, казавшиеся разобщенными, неожиданно становятся лишь разными аспектами одного и того же свойства или процесса. Именно в этом — главный секрет успешного развития всех естественных наук. А в догматично-метафизической системе алхимиков все связи заранее заблокированы, рост кластера невозможен, такие системы обречены лишь на бесконечное самоусовершенствование «вглубь» в поисках своего философского камня, роль которого могут выполнять и другие идолы или идеи.

#### 20.4. РАСЦВЕТ И ГИБЕЛЬ АЛХИМИИ. ТЕОРИЯ ФЛОГИСТОНА

Герметичная система Гермеса включила в себя значительную часть знаний как Древней Греции, так и Египта, Вавилона и их предшественников, но, ограничив себя замкнутыми рамками и кругом задач, методологически была регрессом по сравнению с греческим мировоззрением.

Расцвет алхимии пришелся на средневековье, хотя она торжествовала вплоть до XVIII в. [8—11]. Одним из крупнейших средневековых алхимиков был, по-видимому, Гебер из Севильи (он же Джебир ибн Хайан), живший приблизительно в ~721—815 гг. Он тоже автор сотен трудов, умел растворять золото в царской водке, знал серу, мышьяк, сулему, нашатырь. Другие дошедшие до нас имена: Абу-ар-Рази (865—925) из Персии, Ибн Син (Авиценна, 980—1037), Альберт Великий (фон Больштедт, 1193—1280), его ученик, теолог и алхимик Фома Аквинский (1225—1274), Роберт Бойль (1627—1691), соавтор закона Бойля—Мариотта, и множество других.

В XII—XVI вв. каждый уважающий себя король, герцог и т.д. содержал при дворе алхимическую лабораторию. А задача у всех была одна — трансмутировать с помощью философского камня неблагородные металлы в золото и в результате решить все финансовые проблемы данного правителя. Среди наиболее известных меценатов были герцог Эрнст Август Саксон-Веймарский, Фридрих II Прусский, австрийский император Франц I. Но это меценатство было своеобразным. Для примера кратко рассмотрим типичную для многих алхимиков историю Александра Сетония Космополита (XVI в.) [10].

Сетоний заявил, что раскрыл секрет Трисмегистоса и владеет тайной териака. Но это ему стоило очень дорого. Палачи саксонского курфюрста Христиана II жгли его расплавленным свинцом, кололи иглами, тянули жилы, добиваясь выдачи тайны. Потом многолетняя тюрьма, откуда его чудом похищает польский алхимик Михаил Сендивогий и везет в Краков, где Сетоний умирает. Перед смертью он, не доверяя полностью Сендивогому, все же передает ему чудодейственный порошок и свитки рукописей. Далее Сендивогий блистательно гастролирует по Европе, обещая за высокую плату продать тайны «германского Гермеса». И император Священной Римской империи Рудольф II дарует ему титул императорского советника и поместье, далее его перекупает царскими почестями герцог Фридрих Вюртембергский, тоже дарит поместье и титулы, а порошок вроде бы на самом деле совершает чудо трансмутаций. Но через некоторое время остатки этого порошка выкрал другой алхимик — Мюлленфельс, который их куда-то прячет и кончает жизнь на виселице. Обворованный Сендивогий исчезает почти на четверть века и появляется снова, теперь с чудодейственным «эликсиром жизни», который он продает, уже менее успешно и менее блистательным вельможам. Одним из его покровителей в эту эпоху его жизни был воевода Сандомирский Мнишек, отец известной в русской истории Марины Мнишек, супруги двух первых Лжедмитриев. Умирает Сендивогий в Кракове в 1646 г. с дурной славой мошенника и авантюриста.

Но в те же времена постепенно развиваются ремесла и промышленность, крепнет буржуазия. Новому среднему классу тоже хотелось бы сразу получить много золота, но эти были уже люди практики, умеющие считать и вкладывающие свои, а не чужие деньги. Они не могли бесконечно долго субсидировать туманные проекты алхимиков, им была нужна реальная прибыль в реальные сроки, и они начинают поддерживать лишь практическую химию, тем самым способствуя постепенному ее отделению от алхимии. А нужда в специалистах привела к появлению первых университетов. В 1215 г. открылся университет в Париже, в 1222 — в Саламанке, в 1224 — в Неаполе, в 1227 — в Падуе и в 1228 г. — в Тулузе (в России Академический университет был организован и существовал в 1726—1766 гг. в Петербурге, в 1775 г. открылся университет в Москве).

И постепенно алхимия переключилась на фармацевтику, рудознание и другие прикладные задачи. Первая аптека появилась еще в конце VIII в. в Багдаде, а в X в. в Италии уже были фармацевтические школы. В IX в. Сабир

Ибн Сахем написал первое руководство по приготовлению лекарств. Великим алхимиком-фармацевтом был Ауреоль Теофаст Парацельс Бомбаст из Гогенгейма (1493—1541), затем Георг Агрикола (1494—1555) из Мейсена и Иоганн Рудольф Глаубер (1604—1668). А трансмутационная алхимия все больше и больше себя компрометировала. Ее противником был уже Авиценна. Данте в конце XIII в. поместил алхимиков как фальшивомонетчиков в 9-й ров 8-го круга ада. Над их неудачами издевались Шекспир, Петрарка (XIV в.) и Эразм Роттердамский (XV—XVI вв.), Джорджано Бруно и Леонардо да Винчи, их высмеивают карикатуры Гольбейна и Брейгеля (оба — XVI в.).

С алхимией покончила теория флогистона, которую обосновал Георг Эрнст Шталь (1660—1734). Зачастую только критикуют эту теорию, игнорируя ее роль как могильщика алхимии и крестной матери экспериментальной химии. А ситуация здесь и сложнее и интереснее. Прочитируем самого Штала: *«Именем алхимии... можно и следует называть златодеяние. Напротив, химия обозначает обоснованные разумные исследования, в результате которых возникают надежные, проверенные фундаментальные знания»*. Сам Шталь еще признавал возможность действия философского камня, но сомневался в рентабельности его поиска. Во главу исследований он ставил воспроизводимый эксперимент плюс теорию, но его теория была, увы, ошибочна.

Несколько слов о сути этой теории. Термин флогистон, соответствующий греческому «воспламеняющийся» или «горючий» (он же — «теплород»), введен Шталем для обозначения особого вещества, которое выделяется при горении или прокаливании, оставляя золу или известь (на современном языке — оксид или соль). Но Шталь полагал, что зола и известь — первичные элементы, а чистые металлы — это их соединения с флогистоном. Увеличение массы металла при прокаливании на воздухе он объяснял тем, что флогистон имеет отрицательную массу. А воздух необходим при окислении лишь для того, чтобы вбирать в себя флогистон, который далее попадает в листья растений, в их древесину и снова освобождается при горении. Заметим, что эти представления соотносятся с современными как негатив с позитивом, надо лишь все поменять местами: заменить флогистон кислородом с положительной массой, назвать металл элементом, оксид — соединением. Но это смог сделать лишь Лавуазье шесть десятилетий спустя и лишь после открытия кислорода.

Важнейшая заслуга Штала — в создании экспериментальной, пусть и ошибочной теории, которая полностью отделила химию от алхимии. В результате произошла радикальная переоценка ценностей, которая, как писал в 1756 г. Циммерман, привела к тому, что *«люди перестали называть химика лгуном и специалистом по подделке золота, как раньше величали алхимика»*. А поиск флогистона стимулировал обширнейшие исследования процессов горения и прокалки и выделяющихся при этом продуктов. В ходе этого поиска Карл Вильгельм Шееле (1742—1786) в 1772 г. и независимо Джозеф Пристли (1733—1804) в 1774 г. открывают кислород. Позже Пристли открыл ам-

миак, HCl, закись азота, а Шееле первым выделил в чистом виде Cl<sub>2</sub> и ряд твердых элементов и их простейших соединений: Mn, оксиды Ba, W, MgO, KMnO<sub>4</sub> и т. д. Генри Кавендиш (1731—1810) в 1781 г. открыл H<sub>2</sub>, окислы азота и правильно определил состав воздуха: 21 % O<sub>2</sub> и 79 % N<sub>2</sub>. И все это делалось в поисках флогистона, который стали отождествлять то с O<sub>2</sub>, то с H<sub>2</sub>.

## 20.5. ОТКРЫТИЕ ЯВЛЕНИЯ АДСОРБЦИИ

В поисках того же флогистона в 1777 г. итальянский химик, проф. Пизанского университета Феличе Фонтана (1730—1805) и уже упомянутый шведский химик Карл Вильгельм Шееле независимо открыли способность древесного угля поглощать газы. Чуть позже в 1785 г. русский фармацевт (позже академик) Иоганн Тобиас Ловиц (1757—1804) обнаружил способность таких углей обесцвечивать растворы виннокаменной и других кислот, а далее очищать спирт, вино и питьевую воду. С этих работ началась наука об адсорбции. Несколько слов о первых работах.

Фонтана открыл адсорбцию газов, исследуя выделение флогистона при прокалке угля. Он обнаружил, что свежепрокаленный уголь, охлажденный под ртутью, поглощает различные газы в объемах, в несколько раз превышающих собственный объем угля. Шееле, также работая с прокаленным углем, писал: *«...я наполнил реторту на половину ее объема очень сухим толченым углем и соединил ее с пузырьем, из которого был предварительно удален воздух. Когда дно нагреваемой реторты раскалялось докрасна, пузырь переставал расширяться. Я оставлял реторту охлаждаться, воздух при этом вновь возвращался из пузыря в уголь. Я снова нагревал реторту, и воздух снова выделялся из угля, когда же уголь охлаждался, воздух опять им поглощался. Таким образом, воздух восемь раз переходил в пространство, заполненное углем»*. Заметим, что эта цитата — первое документальное описание многоциклового работы адсорбента с периодическим поглощением и выделением адсорбированных газов.

Чуть подробнее о первооткрывателе адсорбции из растворов российском ученом Ловице. Товий Егорович Ловиц, он же Иоганн Тобиас Ловиц, родился в 1757 г. в Геттингене в семье астронома. Его отец был приглашен работать в Российскую академию наук, где вскоре был избран академиком. В итоге Товий Ловиц с 11 лет жил в Петербурге, где окончил академическую гимназию, работал аптекарским учеником, затем фармацевтом, преподавал химию и фармацевтику в Медицинской школе, а потом в Медико-хирургической академии. В 1780—1782 гг. учился в Геттингене, в 1790 г. избран адъюнктом Российской академии наук, а в 1793 г. — действительным членом Академии по кафедре химии.

Начало его работ по химии относится к 1784 г., когда в возрасте 27 лет ему пришлось заниматься приготовлением больших количеств виннокаменной кислоты в аптеке. Чтобы устранить потемнение растворов при выпаривании, он избрал путь, теоретически наиболее обоснованный с позиций теории фло-

гистона. С весны 1785 г. Ловиц ищет вещество, цитируем: «*которое способно притягивать к себе флогистон и вместе с тем не может... соединяться с кислотой или растворяться в ней... После того, как в различных опытах я испробовал все возможности для решения этого вопроса, хорошо известное свойство углей стойко удерживать собственный флогистон при прокаливании их на сильном огне в замкнутых сосудах навело меня на мысль, не способен ли уголь, который может с такой силой удерживать собственный флогистон, притягивать и поглощать флогистон другого тела... Таким образом, я нашел в угле столь желанное для меня вещество*». Этот пример, кроме всего прочего, демонстрирует важность добросовестно выполненных экспериментов, ценность которых сохраняется и при неправильной интерпретации. Добросовестный эксперимент — основа основ, интерпретации могут оказываться верными или неверными, судьба большинства интерпретаций — развиваться и видоизменяться, а хороший эксперимент может только уточняться из-за снижения погрешностей измерений.

Сам Ловиц отказался от идеи флогистона только после блистательного разгрома этой теории в работах Лавуазье. Интересно, что Ловиц работал на кафедре, которую за четверть века до него возглавлял Михаил Васильевич Ломоносов. Широко известно знаменитое письмо М. В. Ломоносова к Эйлеру, написанное еще в 1756 г., т. е. за 30 лет до работ Ловица, где опровергается важнейшее доказательство существования флогистона, сделанное веком ранее Робертом Бойлем. Бойль объяснял изменения веса при прокаливании металлов способностью флогистона проникать через любые стенки. Возражение Ломоносова сформулировано в знаменитой фразе: «*...славного Роберта Бойля мнение ложно, ибо без пропускания внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере*».

В этой строчке, как и написанной еще 5.7.1748 г. в другом письме Эйлеру «*...сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому...*», советское науковедение много лет видело первооткрытие закона сохранения вещества. Но эти письма впервые обнародовал лишь в 1827 г. выдающийся русский химик Н. А. Меншуткин в общественно-политическом журнале «Московский телеграф». Поэтому эти идеи не оказали влияния на развитие химии и общего естествознания, хотя, безусловно, свидетельствуют о выдающихся способностях М. В. Ломоносова. Действительное величие М. В. Ломоносова как ученого-энциклопедиста было вскрыто и обосновано только в изданном к 200-летию его рождения «Жизнеописании», которое после многолетней работы в архивах создал сын Н. А. Меншуткина, тоже крупный химик, Б. Н. Меншуткин (1874—1938) [12]. Из-за своих многосторонних увлечений Михаил Васильевич занимался химией только с 1745 по 1756 г., наиболее интенсивно — в 1752—1756 гг., а многое из задуманного не довел до конца [12]. И в результате признанным автором основополагающего закона сохранения материи, как и теории горения, является Антуан Лоран Лавуазье (1743—1794), начавший свои эксперименты на 17 лет позже М. В. Ломоносова.

## 20.6. ПЕРЕХОД К СОВРЕМЕННОСТИ

Начнем с того, что идея вечности и неуничтожаемости материи высказывалась задолго до Лавуазье и Ломоносова. Еще в 1620 г. Ф. Бэкон сформулировал закон сохранения массы в следующих словах: *«Нет в природе ничего вернее... двойного предложения: из ничего — ничего не происходит и ничто не уничтожается. Все количество материи или ее сумма остаются постоянными, не увеличиваются и не уменьшаются»*. Эти же положения сформулированы в 1644 г. в «Началах философии» Р. Декарта, следуют из ньютоновских «Математических начал натуральной философии» (1687), т. е. к середине XVIII в. закон сохранения массы принимался как очевидность. Заслуга Лавуазье в том, что он опроверг флогистон как нематериальную субстанцию, показав, что изменения веса при прокаливании связаны не с отрицательной массой мистического флогистона, а с присоединением материального кислорода.

Лавуазье вслед за Шталем ввел в обязательную практику измерение веса материалов до и после их обработки, использование материального баланса, предложил первую близкую современной классификацию химических реакций и веществ. Он сделал очень много для создания основ современной химии, и сделал бы еще больше, но в 1794 г. в расцвете сил в возрасте 51 года был гильотинирован по ложному обвинению в финансовых злоупотреблениях как секретарь комиссии по налогам Франции. Он занял эту выгодную должность еще до революции, чтобы без проблем заниматься наукой, которая и в те времена плохо финансировалась. Но это совмещение его и погубило, видно, не зря в Евангелии от Матфея сказано *«Не можете служить и богу и мамоне»*.

Но именно с работ Лавуазье ведет свою историю современная химия, расправившая, наконец, стрекозиные крылья. С этого переломного для всей химии момента началась история разработок в области теории как адсорбции, так и гетерогенного катализа. Но об этом чуть позже.

Ровесником Лавуазье был другой великий француз — математик, физик и астроном Пьер Симон Лаплас (1742—1827), который более удачно сочетал занятия наукой с общественной деятельностью. В 1790 г. Лаплас был председателем Палаты мер и весов, после Великой Французской революции активно участвовал в перестройке системы образования, а в 1799 г. даже был недолго министром внутренних дел в первом правительстве Наполеона. Но он сумел отдавать *«богу — богово, а кесарю — кесарево»*. Лаплас внес неоценимый вклад в теорию вероятности (по существу, создал теорию ошибок и метод наименьших квадратов), решение дифференциальных уравнений (оператор Лапласа и др.), завершил создание классической небесной механики на основе закона всемирного тяготения Ньютона, заодно развил и обосновал теорию происхождения Солнечной системы, описал движение спутников Юпитера, доказал дисперсность колец Сатурна, определил сжатие земного сфероида, предложил теорию приливов, теорию устойчивости динамических систем и т. д.

Лаплас много занимался шаровыми функциями, которые применяются в математической физике при решении задач, связанных с поведением систем, ограниченных сферическими поверхностями. Одна из таких задач — теория устойчивости оболочек постоянной кривизны — стала одним из основных законов капиллярности, который много раз использовался в данной монографии. Лаплас описал этот закон в книге, опубликованной в 1805 г., и возвращался к нему в работах 1819—1824 гг. Следует отметить, что первая формулировка этого закона дана чуть раньше Юнгом в том же 1805 г., между ними был долгий спор о приоритете, потому этот закон часто называют уравнением Юнга—Лапласа. В 1830 г. новый вывод этого уравнения на основе вариационного исчисления предложил великий Гаусс.

В 1871 г. Уильям Томсон (1824—1907), получивший за научные заслуги в 1892 г. титул барона Кельвина (и ставший в результате Томсоном лордом Кельвином), предложил второй важнейший закон капиллярных явлений, известный как уравнение Кельвина. Кельвин — автор одной из формулировок второго начала термодинамики, эффекта Джоуля—Кельвина, шкалы температур, многих работ в теории электричества, магнитных явлений и т. д. Томсона-Кельвина не следует путать с множеством его знаменитых однофамильцев, например, двумя известными физиками Томсонами — отцом и сыном. Отец — Джозеф Томсон (1856—1940), долголетний директор Кавендишской лаборатории (1884—1919) — автор одной из первых моделей атома, Нобелевский лауреат 1906 г. Сын — Джордж Паристом Томсон (1892—1975), получил Нобелевскую премию в 1937 г. за открытие дифракции электронов. Кроме того, современниками Кельвина был профессор Джеймс Томсон, также работавший в области теории капиллярности, автор уравнения, похожего на уравнение Кельвина, связывающего температуру плавления с кривизной поверхности (см. ур. (14.11)), крупный историк химии Томас Томсон (1773—1853) и т. д. Во избежание недоразумений следует Томаса-Кельвина называть Кельвином, иначе можно подумать о каком-то соавторе, о температурной шкале Томсона и т. д.

Теперь вернемся к адсорбции. В 1814 г. Т. Сосюр, с работ которого начинаются систематические исследования явления адсорбции, предположил, что величина адсорбции зависит от доступной для газа поверхности, а в 1843 г. Э. Митчерлих отметил важность тонких пор для адсорбции. По его оценкам, средний размер пор в активных углях близок 10 мкм, а толщина адсорбционной пленки  $\text{CO}_2$  ~5 мкм. Эти цифры, конечно, чрезмерно завышены, но сама идея определяющего влияния двух независимых геометрических факторов — пористости и поверхности, правильна. Первые изотермы адсорбции измерены одновременно и независимо в 1881 г. Чэпписом и Кайзером. Кайзер предложил первое эмпирическое уравнение изотермы в виде  $V = a + bP$  и ввел термин адсорбция (1881). Термин изотерма адсорбции впервые использован В. Оствальдом в 1885 г., термины адсорбция и абсорбция разделил Дж. Макбэн в 1909 г., а термины энергия активации и активированная адсорбция ввел в 1931 г. Х. С. Тейлор.

В конце XIX в. американец Джозайя Уиллард Гиббс (1877—1903), профессор провинциального Йельского университета, создал основы термодинамики поверхностных явлений (см. раздел 3.7). В 1906 г. Михаил Семенович Цвет (1872—1919) открыл явление хроматографии.

Несколько слов о Михаиле Семеновиче, который родился в Чернигове 14.05.1872 [13]. Его отец, статский советник (чин, эквивалентный генеральскому), родом из семьи, жившей на Украине по крайней мере со времен Мазепы, а мать — из семьи одного из братьев Жемчужниковых, которые вместе с А. К. Толстым сочинили бессмертного «Козьму Прутков». Образование М. С. Цвет получил в Швейцарии, где его отец был торговым представителем России. Он кончил там колледж и физмат Женевского университета, защитил диссертацию по физиологии клеток растений. В конце 1896 г. он переехал в Санкт-Петербург, где работал в биологической лаборатории проф. Ф. Лесгафта. Из-за отсутствия соглашения между Россией и Швейцарией о взаимном зачете ученых степеней ему пришлось перезачитать диссертацию магистра (Казань, 1901 г.). С конца 1901 г. он преподавал ботанику и микробиологию в Варшаве. Все эти годы, начиная с Санкт-Петербургского периода, его крайне интересовала проблема разделения хлорофилла на отдельные компоненты. Ее решение на основе открытого им метода хроматографии впервые доложено на конференции Натуралистического общества Варшавского университета в 1903 г. После краткой заметки — три года молчания, но в 1906 г. две статьи по развитию метода хроматографии, а в 1910 — с блеском защищенная докторская диссертация «Хлорофилл в растительном и животном мире», основанная на использовании хроматографического метода. Но при жизни Цвета метод хроматографии не получил должного признания. После защиты докторской он безуспешно пытался получить кафедру в МГУ, Самаре, Новороссийске, пригласили его только в Томск, от которого он отказался из-за климата и слабого здоровья. В годы Первой мировой войны вместе с Варшавским университетом в 1916 г. он был эвакуирован в Нижний Новгород. Возникли еще более серьезные проблемы со здоровьем (сердечная недостаточность), врачи рекомендовали переехать на Кавказ. Но началась революция, осенью 1917 г. Цвет переехал в Тарту, где получил долгожданную кафедру, а затем в Воронеж, где друзья предоставили ему небольшую комнату с выходом в сад и на близкую речку. Здесь он стал одним из первых профессоров Воронежского университета, но здоровье все ухудшалось и 26.06.1919 Цвет умер. Его похоронили на территории Алексеевского монастыря, который во время Второй мировой войны был полностью разрушен. Могилу не нашли, а на доме, где он жил последние свои дни, установили мемориальную доску «Здесь жил выдающийся русский ученый Михаил Семенович Цвет». Мемориальные доски есть в Ленинграде, Тарту и в Швейцарии. Такова судьба ученого, попавшего в жернова истории.

А теперь вернемся к векам более общей истории. Первое научное объяснение физики адсорбционных явлений, основанное на существовании поля межмолекулярных сил на межфазовой поверхности, дали в 1914 г. М. Поляни



и А. Эйкен, позже в 1920-х гг. появилась потенциальная теория Поляни, предшественница ТОЗМ (см. раздел 5.5). Межмолекулярные силы притяжения с квантово-механических позиций впервые описал Ф. Лондон в 1929 г., а в 1932 г. М. Борн и Г. Мейер ввели силы межмолекулярного отталкивания. Комбинация этих сил широко используется в виде наиболее популярного потенциала ЛД (Леннард-Джонса, 1924 г., см. уравнение (1.2)).

Но идея о равновесии межмолекулярных сил притяжения и отталкивания высказывалась и ранее. Так, еще в 1814 г. уравнение, подобное ЛД, предложил профессор математики Кембриджского университета Дж. Вудхауз [14], а в 1903 г. — Ми (с более произвольными значениями показателей степени) [15], из-за чего это уравнение иногда называют уравнением Ми. Но наиболее популярным до сих пор остается потенциал, предложенный Леннард-Джонсом [16], с  $n = 12$  и  $m = 6$ . Продолжим наш маршрут по векам истории адсорбции. Первое теоретическое уравнение изотермы адсорбции — это знаменитое уравнение Ленгмюра (1916).

В 1916 г. Николай Дмитриевич Зелинский (1861—1953) и инженер А. Кумант создали первый противогаз, основанный на способности активных углей эффективно адсорбировать отравляющие вещества. А Николай Александрович Шилов (1877—1930) в условиях фронтовой лаборатории Западного фронта Российской армии, и одновременно Г. Макленбург и П. Кубелька — в лабораториях австрийской армии, воюющей против России и Антанты, — разработали первую теорию динамики адсорбции для противогаса.

Дальше начинается почти совсем современность, которая уже рассмотрена в данной монографии. Направления адсорбции начали размножаться и ветвиться, как перколяционный кластер, что затрудняет сохранять хронологию и называть все имена. Назовем только авторов важнейших изотерм адсорбции: в 1938 г. С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер использовали вывод уравнения Ленгмюра для получения уравнения БЭТ. Другие важные для развития адсорбции уравнения изотерм предложены в работах Х. Фрейндлиха, М. Фольмера, Р. Фаулера и Е. Гугенгейма, Я. Френкеля, Т. Хилла, Я. Зельдовича, А. Фрумкина, С. Рогинского, М. Дубинина и Л. Радушкевича, А. Киселева и т. д. Дополнительно назовем лишь некоторые имена, связанные с наиболее примечательным вкладом в развитие адсорбции: это англичане Р. Баррер, Д. Эверетт, К. Синг, Д. Никольсон, американцы У. Гаркинс, Н. Адам, Д. Брек, Р. Эванс, К. Габбинс, немцы Х. Фрейндлих, Е. Гюккель, Р. Зигмонди; венгры М. Поляни и вышеупомянутый С. Брунауэр, родившийся и учившийся в Венгрии, но работавший в США, голландец Дж. де Бур, французы Дж. Дьюар и Дж. Рокероль, швейцарец Х. Стёкли, российские ученые А. Титов, Я. Б. Зельдович, М. М. Дубинин, А. А. Жуховицкий, А. В. Киселев, Б. В. Дерягин, С. Рогинский, М. Темкин. Так что эта наука вполне интернациональна и через какое-то время, может быть, в этот список попадет фамилия кого-то из читателей этой монографии.

Раннюю историю текстурологии можно связать, например, с историей коллоидной химии, которая началась в середине XIX в. с работ Ф. Сельми

(1845) по коллоидам, которые он предложил считать псевдорасторами, хотя явление электрофореза коллоидных систем было открыто еще в 1808 г. в России Ф. Ф. Рейссом (1778—1852). Сам термин коллоиды ввел в 1861 г. Томас Грэм (1805—1869), выделив их в особый класс веществ. С 1897 г. начали публиковаться работы Дж. М. Ван Беммелена по обезвоживанию и оводнению гидрогелей и ксерогелей  $\text{SiO}_2$ , которые были воспроизведены и теоретически осмыслены в работах Х. Фрейндлиха (1910), Р. Зигмонди (1911), У. Бахмана (1913), Дж. Андерсона (1914); хотя понятие о капиллярно-пористых телах впервые сформулировано в работе В. Оствальда (1909). В 1916 г. М. Смолюковский предложил первую теорию быстрой и медленной коагуляции, основанную на расчетах взаимодействия частиц. Но геометрии частиц и агрегатов долго не уделяли должного внимания. Еще в 1934 г. в книге Г. Р. Кройта «Коллоиды», допущенной в качестве университетского учебника, первичные частицы геля  $\text{SiO}_2$  представлены в виде остроугольных полиэдров (со ссылкой на более раннюю монографию Р. Зигмонди). Сферическая форма глобул  $\text{SiO}_2$  «прижилась», по-видимому, только после работы Е. А. Манегольда (1941), хотя такая модель предлагалась Х. Фрейндлихом еще в 1926 г. и была обоснована П. Карманом в 1940 г. В этих ранних моделях структура силикагеля представлялась в виде регулярных упаковок монодисперсных глобул. Первая классификация пористых тел, хоть как-то учитывающая их реальную геометрию, предложена А. В. Киселевым в 1949 г., и в более развернутом виде — в 1951 и 1953 гг. (см. раздел 10.2). Все это было до электронной микроскопии или на заре ее появления. Дальнейшие события охвачены в данной монографии.

Теперь еще более кратко очертим зарождение науки о катализе. Г. К. Боресков [2] рождение катализа связывает с 1806 г., когда французские ученые Н. Клеман и Ш. Дезорм открыли эффект воздействия оксидов азота на окисление  $\text{SO}_2$  в производстве  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Но датой рождения можно считать и 1812 г., когда российский академик Константин Сигизмундович Киргофф (1764—1833) открыл уже явно каталитическую реакцию гидролиза крахмала до глюкозы в присутствии разбавленной серной кислоты или диастазы ячменного солода. Это было началом гомогенного катализа. Первую гетерогенную каталитическую реакцию — окисление водорода воздухом на платиновой сетке (а затем на палладию) — описал Гемфри Дэви в 1817 г. Ранее в 1815 г. он сконструировал рудничную лампу, где зона горения была окружена медной сеткой, которая благодаря высокой теплопроводности резко снижала риск взрыва и повышала безопасность использования лампы в условиях шахты. И. Деберейнер в 1823 г. усовершенствовал эту лампу. В его лампе водород, образующийся при взаимодействии цинка с  $\text{HCl}$ , горел на воздухе в присутствии губчатой платины. Это была первая каталитическая горелка. Далее каталитические свойства платины подробно исследовал Майкл Фарадей (1791—1867), который впервые измерил скорость и описал механизм окисления, обнаружил явления обратимой и необратимой дезактивации, т. е. в результате был пионером исследования каталитических реакций.

В 1834 г. Э. Митчерлих (1794—1863) ввел термин контактная реакция, а в 1836 г. швед Йонс Якоб Берцелиус (1779—1848) обобщил известные в то время факты и ввел термин катализ, определив это явление как результат нестехиометрического вмешательства третьего тела — катализатора — в химическую реакцию с разрушением химических связей в реагентах. Сам термин он вывел из греческого *katalysis* — разрушение, ввел понятие каталитическая сила, по смыслу аналогичное каталитической активности, указал на решающую роль катализа в биологии живых организмов. И уже в 1839 г. эта идея была развита немецким химиком Юстусом Либихом (1803—1873), который находился под сильным влиянием Берцелиуса [8]. Именно Либих предложил первую теорию катализа, полагая, что катализатор находится в состоянии неустойчивости (разложения, гниения) и ослабляет связи между составными частями реагентов. В 1852 г. ученик Берцелиуса Фридрих Велер (1800—1882), обессмертивший свое имя искусственным синтезом мочевины и многих других органических соединений, впервые приготовил медно-хромовый катализатор окисления  $\text{SO}_2$ .

И уже в 1854 г. Пьер Эжен Марселен Бертло (1827—1907) синтезировал этиловый спирт гидратацией этилена в присутствии серной кислоты. До этого спирт получали только брожением углеводов, и в результате родилась знаменитая фраза Бертло: *«Химия не нуждается в жизненной силе»*. Бертло также удачно совмещал науку с государственной деятельностью, в 1886—1887 гг. был министром народного образования и изящных искусств Франции, в 1895 г. — министром иностранных дел, в 1866, 1875, 1882, 1889 и 1901 гг. — президентом французского химического общества и с 1876 г. — иностранным членом-корреспондентом Петербургской академии наук. Ему же принадлежит и пророческая фраза о сути катализа: *«благодаря химическому воздействию контактных веществ образуются промежуточные соединения, которые, в свою очередь, по мере своего возникновения, вновь разрушаются и пропадают в конечной метаморфозе»*.

В конце XIX в. Вильгельм Фридрих Оствальд (1853—1932) ввел скорость реакции в качестве меры каталитического действия и определил катализатор как вещество, изменяющее скорость реакции, но отсутствующее в продуктах реакции. По образному выражению крупнейшего американского каталитика Хью Тейлора (1890—1974), катализатор по Оствальду — это смазочное масло для скользящего предмета, бич для лошади, толпа, возбуждающая игроков.

И уже во второй половине XIX в. появились первые промышленные каталитические технологии: в 1860 г. процесс Дикона ( $2\text{HCl} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ ), окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  на платине (Мессель, 1875), конверсия  $\text{CH}_4$  с водяным паром на Ni катализаторах до CO и водорода (Монд, 1888), парофазовое гидрирование непредельных углеводородов на Ni (Сабатье, 1899). А в самом начале XX в. были предложены каталитические технологии окисления аммиака (Оствальд, 1901), гидрогенизация этилена (Сабатье, 1902), синтез аммиака (Хабер, Митташ, 1905—1912) и полиэтилена (В. Н. Ипатьев, 1913).

Дальше следует огромный список, который, чтобы никого не обидеть (у каждого свои кумиры), ограничим всего четырьмя российскими фамилиями: В. Н. Ипатьев, А. А. Баландин, С. З. Рогинский и Г. К. Боресков. И очень кратко о В. Н. Ипатьеве, имя которого долгое время было под запретом [17].

Владимир Николаевич Ипатьев (1867—1952), выдающийся химик-катализатор, академик Санкт-Петербургской академии наук (1916), РАН (1917), АН СССР (1925—1936). Окончил артиллерийское училище и артиллерийскую академию, военный инженер, генерал-лейтенант (1914), в 1908 г. защитил докторскую диссертацию «Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях», эта тематика стала главным делом его жизни. Приветствовал приход большевиков в 1917 г., неоднократно встречался с В. И. Лениным, с 1919 г. — председатель Техсовета химической промышленности ВСНХ, с 1921 г. — член президиума ВСНХ, начальник Главхим'а, член Госплана. В 1930 г. уезжает в годовой отпуск с женой в Германию и США лечить болезнь горла. Далее отпуск продлен до 1933 г. для продолжения лечения, одновременно ему разрешают поработать в США в фирме Universal Oil Product Co. А в России в это время массовые аресты, в том числе многих его коллег и друзей, арестованы два лучших его аспиранта. Его ходатайства и речительства, что это честнейшие люди, остаются без внимания. Друзья сообщают Ипатьеву, что его арест тоже неизбежен. И он задерживает свое возвращение. До 1936 г. Ипатьев посылал в Россию все результаты собственных исследований, выполненных в США, направлял дефицитное оборудование, встречался с командированными химиками и инженерами. В 1936 г. в России и США выходит большая его монография «Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях», печатаются статьи. Но от него требуют возвращения. 23.12.1936 г. Общее собрание АН СССР исключает его и другого «зубра» — крупнейшего химика-органика А. Е. Чичибабина из Академии. После этого его связи с Родиной оборвались. Он тяжело это переживает и находит забвение только в работе. Его лаборатория каталитических процессов существует и сейчас как Лаборатория высоких давлений им. В. Н. Ипатьева при Норт-Уэстернском университете в Эвансоне (40 км от Чикаго). Он автор 399 работ и 205 патентов США. Впервые осуществил синтез полиэтилена (1903—1913) на  $AlCl_3$  и  $ZnCl_2$  катализаторах. Во время Второй мировой войны вместе с другим «невозвращенцем», гениальным С. В. Рахманиновым, организует движение по сбору средств для помощи России. Делает две попытки вернуться, но из Москвы получает отрицательный ответ. Третьей попытке — в 1951 г. — помешала тяжелая болезнь и смерть. В доме его родного брата в Екатеринбургe расстреляна семья Николая II, его двоюродный брат Л. А. Чугаев (1873—1922) — основатель российской школы комплексных соединений.

## 20.7. Взгляд в будущее

Что можно сказать о будущем текстурологии и адсорбции? Конечно, о достаточно близком, ибо очень далеко смел заглядывать из своего XVI в.

только Нострадамус, сумевший дать настолько туманно-многозначные прогнозы, что они не могут не выполняться при наличии минимальной фантазии у толкователя этих прогнозов во все времена и при любых обстоятельствах (пусть искренние почитатели Нострадамуса простят меня за вольное отношение к их кумиру). При этом прогнозы не должны быть и слишком приземленными («на две недели вперед»), и чрезмерно рискованными, так как многие из моих читателей, надеюсь, смогут застать то будущее, которое я не застану, а смешным быть не хочется даже и после...

И еще одна опасность ожидает предсказателя — новые неожиданные эффекты, приводящие к многоплановым следствиям. Так, в мире пористых материалов за последние 20—30 лет произошло несколько микрореволюций, которые уже «аукнулись» и готовы «откликнуться». Это создание углерод-углеродных композитов, открытие семейства фуллеренов, начало биомиметического синтеза неорганических веществ и, конечно, расшифровка ДНК. И все это происходит на фоне мощной революции в информатике, компьютерной технике, биологии, интенсивного развития нанотехнологий, освоения космоса и, одновременно, возрастающей тревоги по поводу состояния экологии, роста народонаселения, не прекращающихся малых войн и, похоже, снижения роли гуманного начала. Дабы не уходить в далекие и глубокие общеполитические проблемы, ограничимся задачами, связанными только с текстурологией и адсорбцией, и заранее предупредим читателя о безусловной субъективности представлений автора о рассматриваемых проблемах. Итак, по мнению автора, к числу ближайших задач текстурологии и адсорбции с ожидаемым успешным решением относятся:

быстрое развитие их фундаментальной базы и практических возможностей на основе союза обоснованных физико-химических представлений с достижениями современной вычислительной и измерительной техники (МК и MD + полевая сканирующая микроскопия и т. д.);

использование этой базы и возможностей для широкого проникновения методов численного эксперимента в повседневную практику экспериментальных лабораторий, где выбор методики численного или физико-химического эксперимента будет определяться лишь экономией времени и средств при практически эквивалентной надежности их результатов;

использование этой базы и возможностей для создания преимущественно экологически безопасных производств и гарантированной защиты внешней среды от продуктов недостаточно безопасных производств. Переход от экологии на словах к экологии на практике, с использованием экономически оправданных средств поддержания экологии на требуемом уровне;

интенсивное развитие стратегии синтеза пористых материалов с заданными свойствами, основанное на принципах самоорганизации, развитие широкого спектра нанотехнологий для миниатюризации изделий различного назначения — от электроники до медицины;

наконец, огромные возможности сулят работы в области различных био- и биомиметических технологий, в том числе интенсифицируемые разви-

тием генной инженерии. К числу возможных задач относится, например, прямая комплексная переработка углеродсодержащих (твердых и жидких) в целевые продукты прямо на месте их залегания с прекращением добычи угля и руд шахтным методом. Эти задачи имеют отношение и к текстурологии, так как должны решаться с учетом пористости и связности грунта, его прочности после удаления части компонентов и т. д.

Эти примеры можно многократно умножить. И во всех случаях для их реализации многое надо еще придумать, изобрести и экспериментально подтвердить. А оптимизм внушает цитата из книги Митчелла Уилсона [18], американского физика, работавшего вместе с Ферми, ставшего потом автором ряда популярных в 1960—1970 гг. романов об ученых. Уилсон писал: *«История снова и снова показывает, что ни одно изобретение или открытие не было задумано одним человеком... идея нового изобретения появляется почти одновременно у людей, которые могут жить далеко друг от друга, могут никогда не слышать о существовании друг друга, у людей, которые не похожи друг на друга ни по интеллекту, ни по характеру. Их объединяет только то, что они живут в одну и ту же эпоху. Одновременное появление новой идеи... означает только, что зов эпохи становится слышен, а то, что слышит один человек, может услышать и другой... ибо идеи приходят, когда время требует их. Очень редко изобретения опережают время... а если один изобретатель не найдет поддержки, то посчастливится другому. Общество, как природа, защищает себя количеством, рассеивая почти бесчисленные семена, часть из них упадет на бесплодную почву, но хотя бы одно из тысячи непременно даст всходы».*

Мне кажется, что и в текстурологии слышен глас времени, который хочу передать вам, ради чего и написана данная монография.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984.
2. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1998.
3. Шредингер Э. Что такое жизнь. М.: Атомиздат, 1972.
4. Николаев Л. А. Основы физической химии биологических процессов. М.: Высш. школа, 1976.
5. Климов А. Н., Никульчева Н. Г. Обмен липидов и липопротеидов и его нарушения. СПб.: Питер, 1999.
6. *Chemical Reviews*. 1997. V. 97. N 5 (том посвящен проблеме Molecular Recognition).
7. Рачковская Л. Н. Углеродминеральные адсорбенты для медицины. Новосибирск: Изд-во СО РАСХН, 1996.
8. Вселенная и Человечество. История исследований природы и приложения ее силъ на службу человечеству/ Под общ. ред. Г. Крэмера. СПб.: Просвѣщение, 1896.

9. *Промышленность и техника*. Энциклопедия промышленных знаний в 11 томах. Т. VII. Обработка камней и земель. Технология химических производств. 3 изд. СПб.: Просвещение, 1903.
10. *Рабинович В. Л.* Алхимия как феномен Средневековой культуры. М.: Наука, 1979.
11. *Штубе В.* Пути развития химии. М.: Мир, 1984.
12. *Меншуткинъ Б. Н.* Михайло Васильевичъ Ломоносовъ. Жизнеописание. Типографія Императорской Академіи Наукъ. 1911 г.
13. *Sakodynskii K. L.*// Michael Tswett. Milan: Carlo Erba, 1985.
14. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхности раздела фаз. М.: Мир, 1984. С. 14.
15. *Mie G.*// Ann. Phys. 1903. V. 11. P. 657.
16. *Lennard-Jones J. E.*// Proc. Phys. Soc. 1924. V. A106. P. 463; 1931. V. 43. P. 471.
17. *Кузнецов В. И., Максименко А. М.* Владимир Николаевич Ипатьев, 1867—1952. М.: Наука, 1992.
18. *Уилсон М.* Американские ученые и изобретатели. М.: Знание, 1975.

---

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

---

- Абсорбция** 16, 18, 402  
**Абсорбент** 16  
**Агрегации механизмы** 243, 246, 258, 293, 337  
**Адгезия** 24, 130, 132, 247, 273  
**Адсорбат** 16  
**Адсорбция** 16, 30, 48, 299, 371—388, 391, 399, 402—404  
— из растворов 48, 69, 242, 374  
— мономолекулярная 35—37, 55  
— полимолекулярная 37—40, 80  
— положительная 50—52  
— отрицательная 51, 70  
— теплота 26, 31, 38, 40, 70—74, 76  
— терминология 16, 70, 76  
— физическая 17, 24  
— химическая 17, 24  
**Аквакомплексы** 240, 332, 345, 357  
**Активация углеродных материалов** 303, 307, 309
- Биконтинуальные поверхности** 139, 356  
**Биомиметические методы** 358, 408  
**Биоминерализация** 357—358
- Взаимосвязь пор** 125, 165—167, 196, 205
- Гамакера константа** 217, 256, 261  
**Гемосорбция** 372, 392  
**Гетерогенное зародышеобразование** 242  
**Гетерополикомплексы** 241, 332, 345, 357  
**Гидрогели** 259, 266  
— образование 279  
— старение 266, 277, 335  
**Гидрофильность** 131, 262, 351  
**Гидрофобность** 131, 262, 351  
**Гидрофобное притяжение** 261  
**Гистерезис** 152—160, 224, 282, 344
- Графены** 300, 310, 320  
**Графит** 300, 306, 309
- Двойной электрический слой (ДЭС)** 14, 133, 256—258, 351  
**Десорбция** 16, 68, 373  
**Диффузия**  
— объемная 215, 230, 381  
— поверхностная 32, 216, 218  
**Динамический характер адсорбции** 29  
**Диспергирование** 14, 235, 259, 380  
**Дисперсионное взаимодействие** 20—22, 33, 217, 255, 294  
**Дисперсность** 14, 97, 389  
**Диссипативные системы** 318, 319, 327, 334  
**Домены** 214, 233, 304, 307
- Жидкие кристаллы** 343
- Зародышеобразование (нуклеация)** 236—244, 311, 335  
**Золи** 255, 263, 276
- Избыточная поверхностная энергия** 15, 46, 235  
**Изобара адсорбции** 26, 59, 66  
**Изостера адсорбции** 59, 65, 70  
**Изотерма адсорбции** 35, 55—58, 62—67, 80, 90, 107, 123, 290, 362, 383, 402  
— БЭТ 38, 77  
— Генри 34, 35, 55, 230, 384  
— Гиббса 50  
— Ленгмюра 35—36, 38, 55  
— Киселева 37  
— Фаулера—Гугенгейма 36, 55  
— Фольмера 55  
— Хилла—де Бюра 55



- Интеркаляция** 30, 316, 344—346
- Капиллярная конденсация**  
— гистерезис 155—160  
— обратимая 153, 154
- Катализаторы** 10, 13, 105, 224, 232, 309, 315, 405—407
- Каталитический волокнистый углерод (КВУ)** 171, 302, 314, 345
- Классификация пористых материалов**  
— де Бура 174  
— Дубинина 76, 173  
— Карнаухова 174  
— Киселева 173  
— Китайгородского 175  
— Радужкевича 174  
— IUPAC 76, 161, 173
- Коагели** 287—291
- Коагуляция** 259—260, 266, 285
- Коалесценция** 268, 306
- Когезия** 130, 247, 273
- Кокс** 100, 105, 303, 321, 342, 393
- Координационное число** 159, 167, 175, 184, 191, 240, 243, 264—266
- Кривизна поверхности** 134—137  
— радиусы кривизны 135  
— средняя кривизна 136  
— полная (Гауссова) кривизна 136
- Кристаллизация** 241, 244—248, 252, 293—297, 332—334
- Липофильность** 351
- Макропоры** 76, 305
- Межмолекулярное взаимодействие** 18—22, 37, 44, 55, 217, 256, 310, 350, 363
- Мезопоры** 76, 82, 122, 161, 301
- Мезофазы** 171, 304, 326, 350, 355
- Методы измерения**  
— адсорбции 48, 54, 62—70  
— поверхности 67, 77, 82, 95, 100  
— объема микропор 82, 92, 93
- Методы расчета распределения пор** 92, 124—125, 148, 150, 161—175
- Механизмы переноса**  
— при спекании 269—271  
— при сушке 216, 222, 279
- Микропоры** 76, 82, 90, 120, 122, 181, 289, 301, 305, 308, 320
- Мицеллы** 257, 350 и далее
- Моделирование в компьютерных экспериментах**  
— модели молекул 112—114  
— модели поверхности 32, 108, 111, 120, 202  
— модельные изотермы адсорбции 117, 119, 123, 167  
— метод молекулярной динамики (МД) 114—115, 126  
— метод Монте-Карло (МК) 83, 116, 155, 205  
— методы функционала плотности (DFT и NLDFT) 116, 118—119  
— расчеты адсорбции в порах различного размера и морфологии 118—126
- Моделирование строения пористых материалов**  
— иерархия строения 170, 178, 190, 301  
— метод Вороного—Делоне 191—194  
— модель ХРС 204  
— модели поверхности 107, 112  
— решеточные модели 111, 191, 195
- Молекулярные посадочные площадки в монослое** 34, 40—42, 77, 79, 96, 203, 353
- Молекулярные сита** 305, 345, 389
- Монослой адсорбата** 34—36, 40, 74, 96, 117, 244
- Морфология пористых материалов** 170
- Нанесенные катализаторы**  
— адсорбционные 229—231  
— пропиточные 223—229
- Объем пор удельный** 181, 278, 285
- Онзагера механизм** 293, 346
- Опалы** 170
- Параметр формы** 14, 185, 353, 354
- Пептизация** 235, 259, 278, 346
- Перекоденсация** 263
- Пересыщение** 221, 237, 290, 311, 315, 335
- Перколяция** 125, 196, 225, 315, 390, 396
- Пилларирование** 83, 263, 345—346
- Пиллинга—Бедворта соотношение** 249, 274, 293, 317, 322
- Пируглерод** 311—313
- Плотность**  
— кажущаяся 181, 340  
— насыпная 184, 312  
— пикнометрическая 180, 249, 301, 311, 320
- Поверхностная энергия** 15, 46, 302, 311
- Поверхностно-активные вещества (ПАВ)** 51—52, 235, 292, 349—350

- Поверхностное натяжение 51, 53, 54, 129—131, 142—145, 242
- Поверхностно-объемное соотношение 14, 16, 186, 187, 353, 354
- Поверхностная миграция (диффузия) 31—33, 126, 216, 268—270, 309
- Поверхностные силы 18—24, 134
- Поверхность 13, 44, 46, 186, 201, 205, 210, 252, 271, 278, 285, 354
- постоянной средней кривизны 136, 139—140
- раздела фаз 9, 44, 354
- Пористость 41, 176, 181—184, 249, 261, 271, 279, 285
- Потенциал взаимодействия 19—22, 32—33, 119—122, 126, 256—258
- Радиальная неоднородность** 175, 178, 231
- Размерные эффекты 140—144, 269, 270
- Размеры пор и частиц 14, 124—125, 204, 209, 252, 264, 341, 364
- Расклинивающее давление 217, 345
- Распределение пор по размерам 124—125, 148—150, 161—165
- Растекание 131, 274
- Реконструкция и релаксация поверхности 29—30, 315
- Решеточные модели 111, 195, 200, 329
- Ртутная порометрия 145—150, 167, 197
- Самоорганизация** 294, 304, 306, 324, 327, 337—339, 343, 346, 350, 408
- Связность 13, 125, 166—168, 176, 196, 205
- Сибунит 313—314
- Силикагели 171, 268, 276—287
- Синергетика 327
- Синерезис 286
- Смачивание 130, 138, 243, 309
- Сорбция 17
- Спекание 251, 268, 271, 283, 307
- Срастание частиц 265—268, 278, 307
- Стабилизация дисперсий 255—260
- Стандартные изотермы адсорбции 80—81, 98, 124
- Супермикропоры 76, 122
- Супрамолекулярная
- структура 9, 10, 13, 170—180, 241, 339, 390
- химия 9, 240, 358, 364, 390
- Сушка 224—229, 276—285
- Таммана температура 270
- Текстура 9, 10, 13, 166, 170—180, 241, 339, 371, 390, 396, 407
- Темплаты (шаблоны) 333, 339, 350, 358, 359, 364
- Теплоты адсорбции 25, 31, 40, 70, 70—74, 76, 384
- Термодинамика адсорбции 44—50
- Технический углерод (сажа) 310—313
- Топотаксия 250
- Точка нулевого заряда 257
- Турбостратная структура 300, 304, 307
- Узлы и связи** 166, 179, 195, 329
- Ультрамикропоры 76, 122
- Уравнение
- БЭТ 38—40, 77, 341
- Вульфа—Гиббса 144—145
- Гаусса для кривизны поверхности 137
- Лапласа 137, 143, 146, 159, 214, 268, 280, 402
- Леннард-Джонса 21, 24—25, 54, 112, 118, 404
- Кельвина 141, 152, 163, 215, 219, 263, 402
- Пиллинга—Бедворта 249, 274, 293, 317, 318, 322
- Толмена 143
- Уилера 162
- ФХХ (Френкеля—Хелси—Хилла) 37, 38, 164, 165
- Юнга—Дюпре 130
- Фазовые превращения**
- в гетерогенных средах 242, 334
- в гомогенных средах 236, 334
- в твердых фазах 249—251
- Фракталы 199, 282
- Фуллерены 182, 322—324
- Хайнеса механизм** 222—225, 230, 282
- Хемосорбция 17, 24—28, 95—97
- Химические транспортные реакции 271—272
- Химический потенциал 49, 60, 116, 140, 236, 261, 264, 316, 322
- Электростатическое взаимодействие частиц** 256
- Эпитаксия 247

Тематический план  
выпуска изданий СО РАН  
на 2001 г., доп. № 22

Научное издание

*Владимир Борисович Фенелонов*

**ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ  
ФОРМИРОВАНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ**

Редактор *Н. А. Лившиц*  
Технический редактор *Н. В. Бутакова*  
Художественный редактор *М. Г. Рудакова*  
Корректор *И. А. Абрамова*

---

Лицензия ЛР 020909 от 01.09.99

Подписано в печать с оригинал-макета 28.02.2003. Формат 70×100/16.  
Уч.-изд. л. 30. Усл. печ. л. 33,37. Гарнитура Journal.  
Печать офсетная. Тираж 400 экз. Заказ № 568

---

Издательство СО РАН  
630090, Новосибирск, Морской просп., 2

