

ADSORPTION PHENOMENA AND SURFACE

T. M. ROSHCHINA

The phenomena of gases and vapors adsorption on the surface of fine dispersed or porous solids are considered. Carbon materials are chosen as an example of application of adsorbents in modern science and technology.

Рассмотрены явления, происходящие при адсорбции газов и паров на поверхности тонкодисперсных или пористых тел. На примере углеродных материалов продемонстрированы возможности применения адсорбентов в современной науке и технике.

АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ПОВЕРХНОСТЬ

Т. М. РОЩИНА

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционные явления чрезвычайно широко распространены в живой и неживой природе. Толщи горных пород и почвы являются огромными колоннами с адсорбентами, по которым перемещаются водные и газовые растворы. Легочная ткань подобна адсорбенту – носителю, на котором удерживается гемоглобин крови, обеспечивающий перенос кислорода в организм. Многие функции биологических мембран живой клетки связаны со свойствами их поверхности, так, например, общая площадь биологических мембран в организме человека достигает десятков тысяч квадратных метров. Даже такие наши чувства, как обоняние и вкус, зависят от адсорбции молекул соответствующих веществ в носовой полости и на языке.

Явление адсорбции известно очень давно. Такие природные материалы, как песок и почва, использовались для очистки воды еще на заре человеческого общества. В конце XVIII века К. Шееле и одновременно Фонтана обнаружили способность свежeproкаленного древесного угля поглощать различные газы в объемах, в несколько раз превышающих его собственный объем. Вскоре выяснилось, что величина поглощенного объема зависит от типа угля и природы газа. Т.Е. Ловиц в 1785 году открыл явление адсорбции углем в жидкой среде, подробно исследовал его и предложил использовать уголь для очистки фармацевтических препаратов, спирта, вина, органических соединений. Ловиц показал, что древесный уголь способен быстро очищать испорченную воду и делать ее пригодной для питья. И сейчас основным действующим началом фильтров для воды служат углеродные материалы, конечно более современные, чем природные угли. Адсорбция отравляющих веществ из воздуха была использована Н.Д. Зелинским при создании противогаса во время первой мировой войны.

Сегодня адсорбция составляет основу многих промышленных операций и научных исследований. Наиболее важные из них – очистка, выделение и разделение различных веществ, адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. Адсорбция является важной стадией гетерогенного катализа и коррозии. Исследования поверхности тесно связаны с развитием полупроводниковой техники, медицины, строительства и военного дела. Адсорбционные

процессы играют ключевую роль при выборе стратегии защиты окружающей среды.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Описание процессов, происходящих на поверхности, изобилует специальными терминами, и при рассмотрении адсорбционных явлений приходится говорить на языке, часто отличном от языка остальной химии. В связи с этим в первую очередь следует остановиться на основных определениях и понятиях. Адсорбция – это изменение (обычно повышение) концентрации вещества вблизи поверхности раздела фаз (от лат. *ad* – на и *sorbeo* – поглощаю) [1]. Адсорбция может происходить на любой поверхности раздела между двумя фазами, например жидкость–газ или твердое тело–жидкость. Рассмотрим один из разделов науки о поверхности – адсорбцию газов и паров на твердых поверхностях.

Твердое тело, на котором происходит поглощение газов и паров, называется адсорбентом, а адсорбированное вещество – адсорбатом. Процесс, обратный адсорбции, называется десорбцией. Величину адсорбции, то есть количество адсорбированного газа (или пара), выражают в разных единицах, но наиболее часто в молях адсорбированного вещества на 1 г адсорбента. Понятно, что величина адсорбции данного вещества тем выше, чем более доступна для этого вещества поверхность адсорбента. Поэтому в качестве характеристики твердых тел приводят величину удельной поверхности S (площадь поверхности 1 г адсорбента).

Адсорбенты делят на непористые и пористые [2, 3]. Удельная поверхность непористых адсорбентов составляет от сотых долей до сотен $\text{м}^2/\text{г}$. Высокие значения площади поверхности тонкодисперсных материалов объясняются небольшими размерами непористых частиц (порядка сотен нм). Можно оценить, как увеличивается поверхность кубика твердого тела с ребром в 1 см в результате раздробления на кубики одинакового размера с ребром 500 нм. Оказывается, поверхность маленьких кубиков возрастает в 20 тыс. раз. Пористые адсорбенты отличаются наличием системы пор (каналов), которые представляют собой полости в твердом теле, как правило соединенные между собой и имеющие различную форму и размеры. Часто встречаются поры в агрегатах сферических частиц и щелевидные поры (рис. 1). У большинства пористых тел внутренняя поверхность пор на несколько порядков больше, чем внешняя [3]. Интересно, что 1 см^3 обычного пористого кремнезема обладает площадью поверхности около 90 м^2 . Удобная классификация пор по размерам предложена академиком М.М. Дубининым [1, 3, 4]. Микропоры с радиусом меньше 0,6 нм часто соизмеримы по размерам с адсорбируемыми молекулами. Если для микропористого адсорбента характерны поры строго определенных размеров, то внутрь его пор могут попасть

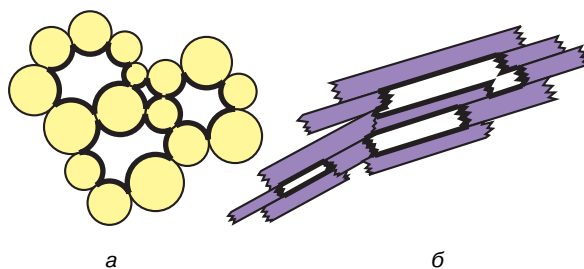


Рис. 1. Схематическое изображение системы пор в агрегатах сферических частиц (а) и щелевидных пор (б), характерных для пористых адсорбентов. Жирными линиями отмечена внутренняя поверхность пор

лишь те молекулы, диаметр которых меньше или равен ширине поры применяемого адсорбента. Такие адсорбенты называют молекулярными ситами. К группе молекулярных сит относятся природные и искусственные цеолиты, представляющие собой кристаллические алюмосиликаты, а также углеродные молекулярные сита (микропористый углерод) с удельной поверхностью, достигающей 1000 $\text{м}^2/\text{г}$.

АДСОРБЦИОННЫЕ СИЛЫ

Следует отметить, что не существует особых сил, вызывающих адсорбцию. Адсорбция молекул на поверхности твердого тела происходит за счет сил притяжения со стороны поверхностных частиц. Атомы, молекулы или ионы на поверхности адсорбента находятся в ином окружении, чем внутри объемной фазы, поскольку по крайней мере с одной стороны у них нет соседей. Газ можно представить как множество молекул, движущихся свободно по всем направлениям. Если в сосуд, в котором находится газ, поместить адсорбент, то во время своего движения часть молекул может удариться о поверхность адсорбента и остаться на ней на некоторое время (рис. 2). Продолжительность пребывания молекул на поверхности и величина адсорбции зависят

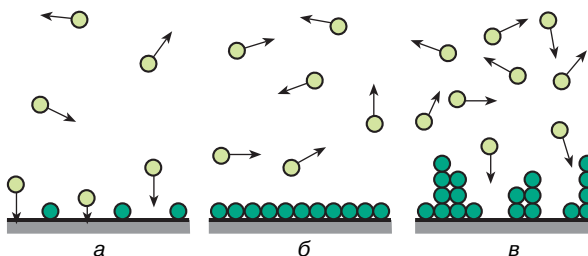


Рис. 2. Адсорбция молекул газа на поверхности твердого тела: а – малые количества адсорбированного вещества (область, которую можно описать уравнением изотермы Генри); б – образование плотного монослоя из адсорбированных молекул (модель Ленгмюра), в – полимолекулярная адсорбция (модель БЭТ)

от таких факторов, как природа поверхности и самой молекулы, а также температура и число молекул, ударяющихся о поверхность (пропорционально давлению газа). В случае тонкодисперсного или пористого твердого тела влияние поверхности может быть весьма значительным.

Традиционно считают, что молекулы могут адсорбироваться на поверхности двумя способами [1, 2]. В случае физической адсорбции взаимодействие между поверхностью и адсорбированной молекулой обусловлено межмолекулярным взаимодействием [1], которое не приводит к разрыву или образованию новых химических связей. При этом молекула сохраняет свою индивидуальность, хотя, вероятно, может быть растянута или изогнута из-за близости поверхности. Такие взаимодействия часто называют ван-дер-ваальсовыми в честь ученого, который вывел известное из курса физики средней школы уравнение состояния реального газа. К особенностям межмолекулярных взаимодействий в адсорбции, отличающих их от взаимодействий между молекулами в газах, относится весьма тесное сближение молекул адсорбата с атомами, ионами или функциональными группами, образующими поверхность адсорбента, а при относительно больших величинах адсорбции даже и между собой. Поэтому явление адсорбции часто имеет много общего с конденсацией пара и молекулярной ассоциацией в жидкостях. Кроме того, адсорбированная молекула взаимодействует не с одним центром на поверхности адсорбента, а со многими соседними центрами. В случае химической адсорбции (сокращенно хемосорбции) молекулы удерживаются на поверхности в результате образования химической, обычно ковалентной связи. Количество энергии, выделяющееся при хемосорбции, как правило, больше, чем при физической адсорбции, и часто равно энергии химической связи. В статье рассмотрен наиболее типичный случай, а именно физическая адсорбция.

АДСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Адсорбционные методы исследования свойств поверхности позволяют количественно охарактеризовать происходящие при адсорбции межмолекулярные взаимодействия адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат, определить термодинамические характеристики адсорбционного равновесия (например, теплоту и энтропию адсорбции), а также исследовать геометрические параметры адсорбента (величину удельной поверхности, объем пор и распределение пор по размерам, характерные для данного материала) [1–3]. Такие исследования необходимы для понимания факторов, управляющих адсорбционными процессами и обеспечивающих возможность выбора и разработки эффективных адсорбентов с необходимыми для решения конкретных задач свойствами.

Для очистки поверхности от ранее адсорбированных веществ исследуемый материал предварительно прогревают в вакууме при давлении ниже 10^{-3} Па (в случае статических методов) или в токе инертного газа (если применяют газохроматографические методы). Далее если твердому телу дать возможность войти в контакт с газом или паром вещества, количество которого до адсорбции нам известно, то поверхность тела начинает адсорбировать газ (пар) и его давление уменьшается. Спустя некоторое время давление p становится равновесным, то есть постоянным при заданной температуре опыта. Основываясь на законах идеальных газов, если известен свободный объем сосуда, в котором находится адсорбент, можно по снижению давления рассчитать количество адсорбированного вещества. Такие статические методы исследования адсорбции называют объемными. В случае весовых методов величину адсорбции при данном p определяют просто по увеличению массы адсорбента, используя высокочувствительные весы.

Для данного адсорбата и адсорбента равновесная величина адсорбции a газа или пара определяется температурой T и давлением p . При исследовании адсорбции одну из этих величин обычно поддерживают постоянной. Чаще всего в результате непосредственных измерений получают зависимость a от p при постоянной температуре, которая носит название изотермы адсорбции. Формы изотерм адсорбции чрезвычайно разнообразны, и на рис. 3 приведены некоторые из типичных изотерм. В принципе в изотермах адсорбции содержится вся информация об адсорбционной системе. Так, измеряя изотермы адсорбции при разных температурах можно определить зависимость p от T для данной величины адсорбции. Такие зависимости называют изостерами адсорбции. Из уравнения изостеры

$$\ln p = -\frac{q}{RT} + A,$$

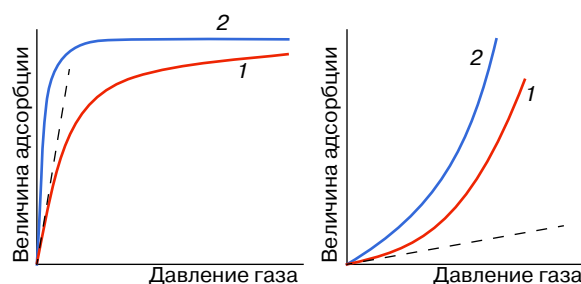


Рис. 3. Примеры типичных изотерм адсорбции, то есть зависимостей величины адсорбции a от давления газа или пара p при постоянной температуре. Пунктирные линии указывают на линейный участок изотермы, который можно описать уравнением изотермы Генри. Изотерма 1 определена при более высокой температуре, чем изотерма 2

где R – газовая постоянная, а A – константа, вытекает способ вычисления теплоты адсорбции q из изотерм для данной величины адсорбции. Теплота адсорбции является основной энергетической характеристикой, определяющей природу и величину сил, вызывающих адсорбцию. Исследуя зависимость теплоты адсорбции от количества адсорбированного вещества можно сделать определенные выводы о характере поверхности адсорбента и величине взаимодействия адсорбат–адсорбат. Известно, что адсорбция газов и паров на твердых поверхностях сопровождается выделением тепла, то есть $q > 0$. Необходимо отметить, что повышение температуры всегда приводит к падению величины адсорбции (см. рис. 3). Поэтому и удаление ранее адсорбированных веществ с поверхности с помощью десорбции проводят при нагревании.

Для прямых измерений теплот адсорбции используют калориметрический метод, аналогичный тому, который применяют для определения теплот химических реакций или энергетической ценности (калорийности) пищевых продуктов. К особенностям этого метода исследования адсорбционных систем относится необходимость комбинации двух приборов: вакуумной установки, позволяющей очищать адсорбент от примесей и определять количества адсорбированного вещества, и калориметра, в котором и происходит измерение теплового эффекта в зависимости от величины адсорбции на данной поверхности.

Однако ни статические, ни калориметрические методы не могут быть использованы для исследования свойств поверхности при очень маленьких количествах адсорбированного вещества (см. рис. 2, а). В этом случае широкое распространение получил метод газовой хроматографии, позволяющий получать характеристики адсорбции при введении даже 10^{-9} г адсорбата. Некоторые представления о методе газовой хроматографии приведены в статье К.Н. Зеленина “Газовая хроматография в медицине” (Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 11. С. 20). Напомним, что время удерживания адсорбируемого вещества определяется его природой и природой адсорбента, заполняющего хроматографическую колонку. Зная время удерживания и условия опыта (температуру, скорость газа-носителя, массу адсорбента в колонке и некоторые другие параметры) можно непосредственно рассчитать константу Генри адсорбционного равновесия K_r , связанную с межмолекулярным взаимодействием адсорбат–адсорбент и определяемую известным уравнением $a = K_r \cdot p$, которое называют уравнением изотермы Генри. Из зависимости константы Генри от температуры по уравнению, подобному упомянутому выше уравнению изотермы адсорбции, можно определить теплоту и энтропию адсорбции при малых количествах адсорбированного вещества.

Адсорбционные методы исследования дают основную информацию о возможности применения адсорбентов в разных областях. Теперь наряду с адсорбционными методами существует множество сложных современных инструментальных методов изучения поверхности. Так, многие из физико-химических методов исследования, которые рассматриваются в статье Л.В. Вилкова “Физические методы исследования в химии” (Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 5. С. 35), могут быть использованы для детального анализа строения поверхности твердых тел и адсорбции на них.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ АДСОРБЦИИ

Развитие теории адсорбционных сил еще не достигло такой стадии, когда по известным физико-химическим свойствам газа и твердого тела можно было бы рассчитать изотерму адсорбции, не проводя экспериментальных исследований. Поэтому попытаем описать экспериментальные изотермы с помощью различных теоретических уравнений, которым соответствуют определенные модели адсорбции, посвящено огромное количество работ. Если теоретическое уравнение изотермы адсорбции хорошо воспроизводит экспериментальные данные, то можно рассчитать неизвестные величины адсорбции при разных условиях (p и T) и определить различные геометрические параметры твердых тел. Рассмотрим лишь немногие, наиболее распространенные теоретические уравнения изотерм адсорбции.

Модель Ленгмюра

Основные положения, лежащие в основе вывода изотермы адсорбции согласно модели Ленгмюра, предложенной в 1916 году, следующие: 1) поверхность адсорбента однородна, то есть теплота адсорбции на разных участках поверхности одинакова; 2) теплота адсорбции не зависит от присутствия других адсорбированных молекул, следовательно, можно пренебречь взаимодействием адсорбированных молекул между собой; 3) молекулы не могут адсорбироваться на молекулах первого слоя и максимальная адсорбция, которую обозначают как a_m , наблюдается при плотной упаковке адсорбированных молекул на поверхности в слое толщиной в одну молекулу (рис. 2, б). Предполагая, что адсорбированные молекулы находятся в динамическом равновесии с молекулами в газовой фазе, процесс адсорбции можно описать с помощью следующей схемы:



Такая модель приводит к известному уравнению изотермы Ленгмюра:

$$a = a_m \frac{Kp}{1 + Kp},$$

где K – константа адсорбционного равновесия. В области малых давлений уравнение Ленгмюра переходит в уже знакомое нам уравнение изотермы Генри:

$$a = K_{\Gamma} p, \quad \text{где } K_{\Gamma} = K a_m.$$

И действительно, нередко экспериментальные изотермы имеют более или менее протяженный линейный участок при малых количествах адсорбированного вещества (см. рис. 3).

Для определения величины a_m удобно построить линейный график в координатах:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} = \frac{1}{a_m K p}.$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен обратной величине адсорбции в плотном монослое. Величина a_m представляет интерес не сама по себе, а как средство вычисления важнейшей характеристики адсорбентов – удельной поверхности. Если известна площадка ω , которую занимает одна молекула в плотном монослое, то можно рассчитать удельную поверхность S адсорбента по уравнению

$$S = a_m N_A \omega,$$

где N_A – постоянная Авогадро. Однако в настоящее время для обработки экспериментальных изотерм с целью определения величины S предпочитают использовать более надежное уравнение БЭТ.

Модель БЭТ

Знаменитая теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера, получившая название теории БЭТ (по первым буквам фамилий ученых), основана на модели адсорбционного процесса, предложенной Ленгмюром. Однако в модели БЭТ учтена возможность адсорбции как на первом, так и на втором, третьем и т.д. слое уже адсорбированных молекул и, следовательно, возможность полимолекулярной адсорбции (см. рис. 2, в). Не будем приводить здесь хотя и простой, но утомительный вывод, из которого следует ставшее столь известным уравнение БЭТ:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \cdot \frac{p}{p_0},$$

где C – постоянная для данной адсорбционной системы, непосредственно связанная с теплотой и энтропией адсорбции, а p_0 – давление насыщенных паров адсорбата. При $C \gg 1$ и небольших значениях p уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра. В качестве адсорбатов для определения удельной поверхности твердых тел по методу БЭТ из экспериментальных изотерм, измеренных при температуре кипения жидкого азота (77 К), наиболее подходящими являются азот или криптон с “посадочной” площадкой молекулы 0,16 и 0,2 нм² соответственно [3]. Модель БЭТ неоднократно критиковали, поскольку трудно представить себе абсолютно одно-

родные поверхности. Кроме того, реальные экспериментальные данные свидетельствуют о боковых взаимодействиях адсорбированных молекул между собой. Некоторые исследователи пытались усовершенствовать теорию БЭТ или получить другие модельные изотермы, однако и по сей день метод БЭТ является основным для определения удельной поверхности твердых тел, в том числе адсорбентов и катализаторов. Следует отметить, что адсорбционный метод является практически единственным способом определения величины поверхности непористых порошков и лучшим методом расчета внутренней поверхности пористых твердых тел, если, конечно, поры доступны по своим размерам для адсорбции исследуемых молекул. Другие теории позволяют рассчитать из изотерм адсорбции такие геометрические параметры, как объем и размер пор адсорбентов [1, 3, 4].

СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Попытаемся дать общее представление о свойствах и применении адсорбентов на примере весьма распространенных углеродных материалов. В [1–4], а также в статье Г.В. Лисичкина “Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ” (Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 4. С. 52) можно найти и другие интересные и полезные сведения, посвященные данной теме.

Углеродные адсорбенты получают из всевозможных материалов, которые содержат в большем или меньшем количестве сложные органические соединения, способные при определенных условиях образовывать твердый углеродный остаток. Наряду с активными углями, производимыми из ископаемых и древесных углей, скорлупы кокосовых орехов, фруктовых косточек и других веществ природного происхождения, в последние годы широкое распространение получили активные угли на основе полимерных материалов, например со сферическими частицами, углеродные волокна и ткани [4]. Активные угли имеют хорошо развитую пористую структуру и большую удельную поверхность (до 1000 м²/г). Углеродные адсорбенты применяют прежде всего для осушки, очистки и разделения газов, очистки сточных и природных вод, в процессах извлечения благородных металлов, дезактивации загрязненных радионуклидами растворов, для выделения вредных примесей, находящихся в атмосфере в малых концентрациях, в качестве носителей катализаторов и даже для анализа сложных смесей, отличающихся только изотопным составом. Удивительные адсорбционные свойства углеродных материалов определяют возможность их использования в клинической практике. К современным методам адсорбционной терапии относятся гемосорбция (очистка крови, лимфы от токсичных веществ), энтеросорбция (лечение желудочно-кишечных забо-

леваний, аллергии, диабета, в том числе с помощью хорошо известного медицинского препарата “уголь активированный”), а также аппликационная сорбция (использование тканей из углеродных волокнистых адсорбентов в качестве аппликационного и перевязочного средства при лечении раневых поражений, ожогов и трофических язв). Заслуживают внимание работы, посвященные исследованию новых сферических пористых углеродных адсорбентов (торговое название ФАС). Исключительно чистая поверхность, химическая инертность, гидрофобность, уникально высокая механическая прочность на истирание и сжатие (согласно оценкам, по пределу прочности на сжатие ФАС превосходит гранит и сопоставим с чугуном) и другие полезные свойства позволяют расширить область применения углеродных адсорбентов во многих традиционных технологиях.

Особо следует остановиться на непористом углеродном адсорбенте – графитированной термической саже (ГТС). Частицы этого адсорбента размером несколько сот нм представляют собой полиэдры, поверхность которых образована базисной гранью графита, что подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями. Благодаря однородной, плоской поверхности ГТС является идеальным адсорбентом для разделения молекул, различающихся по геометрии, поскольку энергия адсорбции в этом случае сильно зависит от расстояния отдельных атомов адсорбируемой молекулы до этой поверхности [2]. Таким образом, чем дальше находятся отдельные атомы молекулы от поверхности, тем меньший вклад вносят они в общую энергию межмолекулярного взаимодействия молекулы с адсорбентом. Поэтому на ГТС хорошо разделяются структурные и стереоизомеры многих классов органических соединений. В некоторых случаях на ГТС легко достигается разделение очень сложных смесей. Например, разделение одиннадцати изомеров семейства трициклотетрадекана (смесь изомеров пергидроантрацена и пергидрофенантрена), представляющих собой структурные фрагменты стероидов, можно выполнить на колонне длиной всего 2 м. Для достижения подобного разделения этих веществ методом газожидкостной хроматографии необходимо использовать капиллярные колонны длиной не менее 100 м [2]. Для примера на рис. 4 приведена хроматограмма шести изомеров пергидрофенантрена [2]. Если внимательно рассмотреть структурные формулы этих изомеров, можно увидеть, что уменьшение искривления молекул будет приводить к более выгодному их расположению на плоской поверхности ГТС и как следствие – к увеличению энергии адсорбции и времени удерживания. ГТС можно использовать не только для разделения отличающихся по геометрии молекул, но и для изучения самой структуры этих молекул или их идентификации при выполнении анализа. Однородная, неполярная и плоская поверхность ГТС

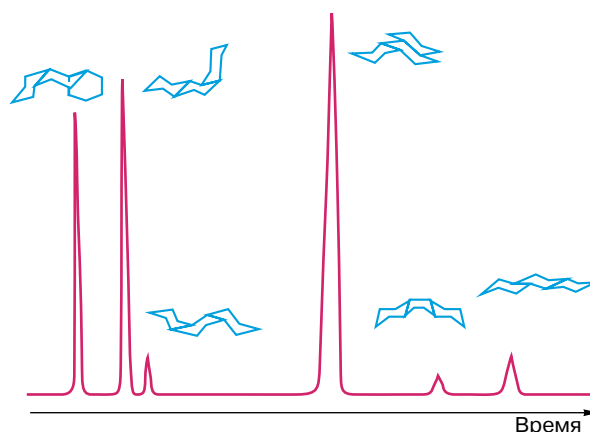


Рис. 4. Хроматограмма изомеров пергидрофенантрена на плоской поверхности углеродного адсорбента – графитированной термической сажи [2]

способствовала широкому применению этого материала в качестве модельного адсорбента для исследования межмолекулярных взаимодействий. К сожалению, небольшой объем статьи не позволяет рассказать даже о самых общих примерах использования адсорбционных методов для изучения межмолекулярных взаимодействий с участием поверхностей твердых тел.

Итак, как следует из далеко не полного описания адсорбционных явлений и их применения, адсорбция стала одним из ведущих методов и средств химии. Поэтому, на наш взгляд, стоит обратить внимание тех, кто в будущем выберет своей специальностью химию или смежные области (включая биологию, медицину, геологию или экологию), на то, что в случае тонкодисперсных или пористых тел адсорбционные свойства, обусловленные наличием поверхности, начинают играть определяющую роль по сравнению со свойствами всей массы вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1988.
2. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
4. Российский химический журнал. 1995. Т. 39, № 6. 153 с.

* * *

Татьяна Михайловна Рощина, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: химия поверхности, адсорбция и газовая хроматография. Соавтор более 80 научных публикаций, в том числе шести учебных пособий.