

Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах

Р.Ш.Вартапетян, А.М.Волощук

*Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–5308*

В работе обобщены результаты изучения с применением различных физико-химических методов механизма адсорбции молекул воды непористыми и микропористыми углеродными адсорбентами. Проанализировано влияние химического состояния поверхности и пористой структуры адсорбентов на теплоту адсорбции и механизм заполнения углеродной поверхности микро- и мезопор углеродных адсорбентов. Исследована природа первичных адсорбционных центров, а также влияние адсорбции молекул воды на рентгеноструктурные параметры (микрорекристаллическую структуру) углеродных адсорбентов. Рассмотрены методы изучения пористой структуры и химического состояния поверхности углеродных адсорбентов, основанные на анализе изотерм адсорбции паров воды.

Библиография — 80 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1055
II. Адсорбция молекул воды на поверхности непористых углеродных адсорбентов	1056
III. Адсорбция молекул воды на активных углях	1060
IV. Природа первичных адсорбционных центров	1066
V. Влияние адсорбции паров воды на параметры микрорекристаллической структуры активных углей	1069

I. Введение

Адсорбция неполярных молекул, в частности аргона, криптона, азота, кислорода, диоксида углерода, а также различных углеводородов на углеродных адсорбентах (УА) изучена достаточно хорошо. Эти адсорбтивы широко применяются для определения параметров пористой структуры и адсорбционных свойств УА.¹ Так, аргон используется для определения удельной поверхности твердых тел с малой удельной поверхностью; диоксид углерода — для характеристики ультрамикропористых адсорбентов, в том числе, ископаемых углей. Разработанный в последнее время метод «вычитания», основанный на совместном анализе изотерм адсорбции диоксида углерода и азота, применяется для определения структурных параметров микропор различного типа.² Бензол принят в качестве стандартного пара для характеристики УА в странах бывшего СССР. В европейских странах, Японии и США для этой цели применяется обычно азот и четыреххлористый углерод.

Методы определения параметров пористой структуры из изотерм адсорбции перечисленных выше веществ основаны на применении уравнений физической адсорбции.

Р.Ш.Вартапетян. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории кинетики и динамики адсорбции ИФХ РАН. Телефон (095)955–4624.

А.М.Волощук. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией. Область научных интересов авторов: адсорбция, углеродные адсорбенты, диффузия.

В первую очередь это широко известные уравнения Дубинина–Радужкевича, Дубинина–Астахова и Дубинина–Стекли теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), разработанной школой академика М.М.Дубинина,^{3–5} а также различные уравнения теории полимолекулярной адсорбции, в частности, уравнение Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ),^{1,5} уравнение Майкла, Брунауэра и Бодора (МР) и др.¹

Адсорбция молекул воды на углеродных адсорбентах имеет ряд особенностей по сравнению с адсорбцией неполярных веществ. Закономерности и особенности адсорбции паров воды на углеродных адсорбентах обусловлены прежде всего склонностью полярных молекул воды к образованию водородных связей при относительно слабых дисперсионных взаимодействиях с углеродной поверхностью.

Известные из литературы попытки разработать методы анализа пористой структуры УА по изотермам адсорбции паров воды основаны на различных, иногда взаимоисключающих представлениях о механизме адсорбции.

Одним из отличительных свойств углеродных адсорбентов, определяющим в значительной степени области их применения, является относительная гидрофобность. Однако в зависимости от пористости и химического состояния поверхности, которое может изменяться при длительном хранении или продолжительном использовании адсорбентов, влажность среды может заметно влиять на адсорбционную способность УА по отношению к тем или иным веществам.^{6,7} В связи с этим изучение закономерностей и особенностей адсорбции паров воды на УА приобретает важный прикладной характер.

Изучение механизма адсорбции паров воды на УА предполагает нахождение ответов на следующие вопросы: какую роль играют первичные центры адсорбции УА при адсорбции молекул воды, что представляют собой эти центры с

химической точки зрения, где они расположены и как взаимодействуют сорбирующиеся молекулы с этими центрами; каким образом происходит заполнение поверхности и объема микропор УА; какие изменения самого адсорбента сопровождают адсорбционный процесс.

Несмотря на значительное количество исследований по адсорбции паров воды на УА,^{8–22} в настоящее время нет единых представлений о механизме адсорбции, о роли химического состояния поверхности и о природе адсорбционных центров. Первоначально высказанные мнения о механизме адсорбции паров воды на УА можно разделить на две основные группы: 1) концепция о капиллярно-конденсационном механизме заполнения микропор (наиболее последовательным сторонником этой теории является Юхола^{11–13}) и 2) концепция о первичных адсорбционных центрах и специфическом взаимодействии воды с углеродной поверхностью (эта концепция независимо была разработана Пирсом и Смитом¹⁴ и Дубининым¹⁵). В работе¹⁵ приведены данные о поверхностных оксидах УА, играющих важную роль при адсорбции молекул воды. Кроме того, в работах^{16,17} было высказано предположение, что особенность адсорбции паров воды на УА связана с изменением свойств адсорбата, обусловленным увеличением среднего числа водородных связей, а в работе¹⁸ отмечалось, что особенность адсорбции воды обусловлена раздвижением углеродных сеток и проникновением молекул воды в межрешеточное пространство УА по механизму «коллективной» адсорбции.

В рамках концепции о первичных адсорбционных центрах (ПАЦ) также существует несколько представлений о механизме дальнейшего заполнения адсорбционного пространства: 1) «островной» механизм, где ПАЦ служат зародышами образования микрокапель, слияние которых приводит к образованию объемной фазы,^{14,19,20} и 2) мономолекулярно-слоевой, где основную роль в формировании мономолекулярного слоя играют водородные связи.^{21,22}

Работы последних лет также не внесли окончательной ясности в вопрос о механизме адсорбции паров воды на углеродных адсорбентах, в частности, на активных углях (АУ). Некоторые авторы широко применяют уравнения Кельвина¹³ и Сиркара,²³ в основе которых лежит капиллярно-конденсационный механизм адсорбции, другие обращают внимание на то, что наличие кислых кислородсодержащих комплексов в УА увеличивает адсорбцию и облегчает заполнение микропор.^{24–27} При этом наличие неких кислородных комплексов не влияет на полярность поверхности УА и не увеличивает адсорбцию паров воды.²⁸

В настоящей работе основное внимание уделено роли химического состояния поверхности и микропористой структуры УА в адсорбции паров воды, природе ПАЦ, характеру взаимодействия адсорбированных молекул с ПАЦ и механизму заполнения объема пор. В связи с этим проведен систематический анализ экспериментальных данных по адсорбции паров воды на УА, различающихся пористостью и химическим состоянием поверхности, а также на одних и тех же УА с применением различных физико-химических методов. Всего изучено около 300 образцов УА, полученных из различных материалов различными способами.

Все изученные УА характеризовались по адсорбции паров азота при температуре 77 К. Величины удельной поверхности (S_{sp}) непористых УА рассчитывали по уравнению БЭТ или определяли из сравнительных графиков, обзор и описание которых приведены в работе¹. При этом в качестве «опорной» брали либо так называемую «абсолютную» изотерму адсорбции на поверхности графитированной термической сажи при анализе графитированных образцов УА,²⁹ либо усредненную изотерму адсорбции на образцах непористого технического углерода (сажи)³⁰ при анализе остальных образцов УА.

Параметры пористой структуры микропористых АУ (предельный объем адсорбционного пространства микро-

пор (W_0) и характеристическую энергию адсорбции (E_0) рассчитывали по уравнениям теории объемного заполнения микропор⁵ с применением сравнительного γ/F -метода определения поверхности мезопор.^{30,31} Ширину микропор ($2x$) для щелевидной модели определяли по обобщенному уравнению Стекли,³² связывающему величину $2x$ (нм) с характеристической энергией адсорбции E_0 (кДж·моль⁻¹).

$$2x = \frac{10.8}{E_0 - 11.4}$$

Из соотношения W_0/x определяли величину геометрической поверхности щелевидных микропор (S_g).⁴

Параметры мезопористых АУ определяли по методу МР.^{1,33}

Изотермы адсорбции паров воды на образцах технического углерода (сажах), а также на некоторых АУ (особенно в области малых относительных давлений) получали в вакуумной адсорбционной установке с коромысловыми микровесами чувствительностью 1.0 мкг при навеске около 2 г, а на остальных АУ — пружинными кварцевыми весами чувствительностью около 3 мкг при навеске 100 мг. Низкие давления адсорбтива (меньше 1 Торр) измеряли емкостным мембранным манометром чувствительностью 10^{-2} Торр.

Анализ экспериментальных данных по адсорбции паров воды проводили в основном с помощью сравнительного метода,³⁴ широко применяемого при определении параметров пористой структуры адсорбентов из изотерм адсорбции неполярных веществ.¹ В качестве «опорной» (стандартной) изотермы в этом случае брали изотерму адсорбции паров воды на непористой графитированной саже.³⁴

II. Адсорбция молекул воды на поверхности непористых углеродных адсорбентов

1. Адсорбенты с низкой концентрацией первичных адсорбционных центров

Согласно концепции первичных адсорбционных центров при адсорбции молекул воды на непористой углеродной поверхности происходит образование водородных связей молекул воды сначала с ПАЦ, а с ростом относительного давления паров p/p_s (p_s — давление насыщенного пара) и между собой. В результате этого вокруг ПАЦ образуются кластеры из ассоциированных молекул воды.¹⁴ Киселевым и Ковалевой³⁵ отмечается, что адсорбция паров воды на графитированной саже во всей области относительных давлений остается недостаточной для покрытия поверхности плотным мономолекулярным слоем. По-видимому, только образованием «островков» или кластеров можно объяснить наблюдаемый этими же авторами факт, что на поверхности различных саж, обработанных при 1973 К в токе водорода, предельная адсорбция молекул воды составляет примерно $8 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$, что эквивалентно заполнению примерно 50% поверхности плотным мономолекулярным слоем воды.³⁶ Эта величина была определена при построении абсолютной изотермы адсорбции паров воды на различных сажах.³⁶

Анализ данных, полученных в работе³⁷ при изучении адсорбции паров воды на поверхности высокодисперсного графита, свидетельствует о том, что и в этом случае образования плотного мономолекулярного слоя не происходит. Можно предположить, что в зависимости от поверхностной концентрации ПАЦ адсорбция паров воды будет завершаться образованием либо изолированных кластеров, находящихся в равновесии с насыщенным паром, либо сплошной адсорбционной пленки на поверхности. В первом случае расстояние между ПАЦ (l_m) должно быть больше некоторого предельного размера кластеров воды на углеродной поверхности, а предельная величина адсорбции (a_s) должна

Таблица 1. Удельная поверхность (S_{sp}), количество первичных адсорбционных центров (a_m), расстояние между ними (l_m), предельная величина адсорбции (a_s) и количество статистических мономолекулярных слоев (N_s) на изученных графитированных УА (образцы 1–8)

Образец	S_{sp} , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	a_m , $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$	l_m , нм	a_s , $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$	N_s^a
1	47	0.5	12.5	240	0.32
2	50	8.0	3.22	1200	1.50
3	51	12.0	2.66	1790	2.20
4	47	5.0	3.96	610	0.82
5	63	15.0	2.65	1790	1.80
6	50	2.5	5.76	390	0.49
7	33	1.6	5.85	250	0.48
8	100	4.0	6.44	590	0.37

^a Величина N_s рассчитана для посадочной площадки молекулы воды 0.105 нм^2 , определенной из плотности объемной воды.

быть пропорциональна не площади поверхности УА, а числу ПАЦ. Во втором случае величина l_m должна быть меньше предельного размера кластеров, и величина a_s — пропорциональна поверхности УА.

В качестве УА с малой поверхностной концентрацией ПАЦ были изучены адсорбенты, полученные на основе ультрадисперсного технического углерода³⁸ с последующей графитизацией при температуре 2800°C . По данным ртутной порометрии исходный образец 1 (табл. 1) обладал объемом пор $0.425 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ с узким распределением пор по размерам с максимумом вблизи 25 нм. С целью нанесения ОН-групп образец 1 подвергали хлорированию с последующим гидролизом (образцы 2 и 3) по методике, описанной для поверхности алмаза в работе³⁹. Образцы 4 и 5 получены окислением образца 1 в концентрированной HNO_3 при температурах 298 и 373 K соответственно. Кроме того, изучен образец 6, представляющий собой УА, обработанный фенолом. Образец 7 отличается от исходного образца 1 меньшей удельной поверхностью и большей концентрацией ПАЦ. Для сравнения изучена также графитированная при температуре 3073 K сажа Вулкан-7Н (образец 8), принятая за «опорную».

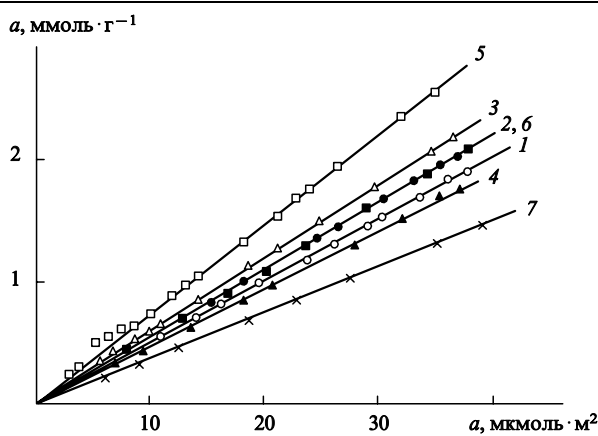


Рис. 1. Сравнительные графики адсорбции паров азота на исследованных графитированных образцах УА (1–7) при температуре 77 K . Номера образцов на рис. 1–4 соответствуют обозначению образцов в табл. 1

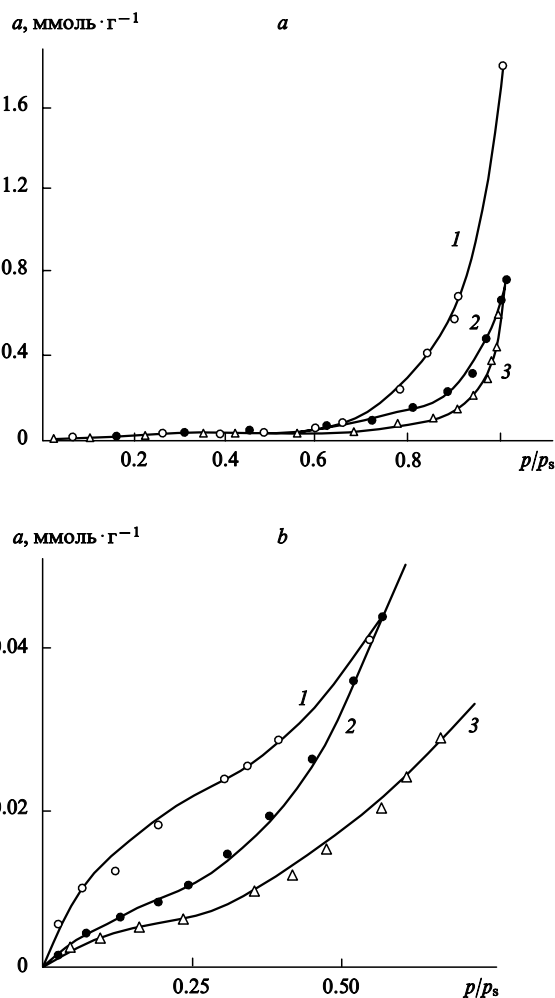


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды при температуре 293 K на графитированных образцах 3 (кривая 1), 4 (кривая 2) и 8 (кривая 3). *a* — общий вид, *b* — при малых заполнениях

На рис. 1 приведены сравнительные графики адсорбции паров азота на образцах 1–7 при температуре 77 K . В качестве стандартной в данном случае взята «абсолютная» изотерма адсорбции на поверхности графитированной термической сажи.²⁹ Для всех изученных образцов 1–7 графики представляют прямые линии, проходящие через начало координат. Это свидетельствует о совпадении механизмов адсорбции азота на исследованных образцах и стандартной непористой углеродной поверхности, а также об энергетической и структурной однородности поверхности изученных адсорбентов. Из наклона сравнительных графиков для азота можно определить удельную поверхность образцов (S_{sp}).^{29, 30} На рис. 2 приведены изотермы адсорбции паров воды при температуре 293 K на некоторых из изученных образцов, а на рис. 3 — сравнительные графики адсорбции паров воды. В качестве стандартной в этом случае взята изотерма адсорбции паров воды на образце 8. Наклон сравнительных графиков для воды пропорционален концентрации ПАЦ (a_m).³⁴ Расстояние между ПАЦ (l_m) вычисляли в предположении их равномерного распределения по поверхности.

Из табл. 1 видно, что количество ПАЦ на исходном образце 1 значительно меньше, чем на «опорной» графитированной саже, и оно резко возрастает при окислении УА. Величина S_{sp} практически одинакова для образцов 1–4 и 6 и несколько возрастает для образца 5, полученного кипячением 1 в концентрированной HNO_3 . Для образцов 1, 4, 6, 7 и 8 величина a_s соответствует долям плотного мономолеку-

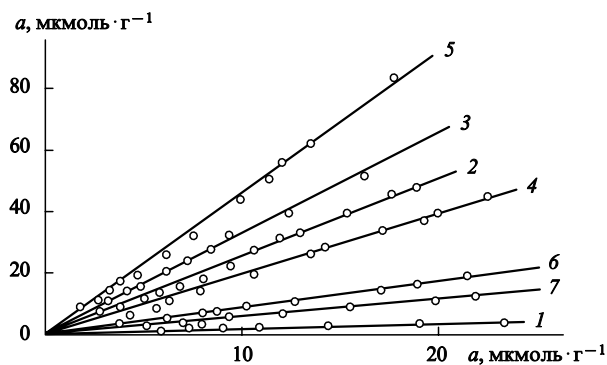


Рис. 3. Сравнительные графики адсорбции паров воды на графитированных образцах 1–7 при температуре 293 К

лярного слоя.

Зависимость предельной величины адсорбции a_s от концентрации ПАЦ a_m на графитированных УА приведена на рис. 4. Она представляет собой прямую линию, исходящую из начала координат. Наклон прямой дает среднее число молекул воды в кластере, образованном вокруг ПАЦ при величине $p/p_s = 1$, которое составляет примерно 150 молекул на центр. Размер такого кластера можно оценить исходя из данных по численному моделированию адсорбции молекул воды на углеродной поверхности.⁴⁰ Если принять геометрическое подобие адсорбированных кластеров воды (кластер из 19 молекул воды имеет форму полусферы диаметром 1.4–1.5 нм и высотой 0.7 нм),⁴⁰ то кластер, содержащий на поверхности 150 молекул воды, должен иметь диаметр около 3.0 нм, а высоту 1.5 нм.

Таким образом, если расстояние между ПАЦ больше 3 нм, то на поверхности графитированных УА сплошного адсорбционного слоя не образуется. Этот результат подтверждается независимыми калориметрическими измерениями теплот погружения в воду образца 7 с различным количеством преадсорбированной воды (рис. 5).⁴¹ Из рисунка видно, что теплоты погружения непрерывно растут с увеличением количества преадсорбированной воды вплоть до предельных величин адсорбции и достигают 1.5 Дж·г⁻¹. Это означает, что дифференциальные теплоты адсорбции, рассчитанные из теплот погружения, во всей области заполнений ниже теплоты конденсации (кривая 2 на

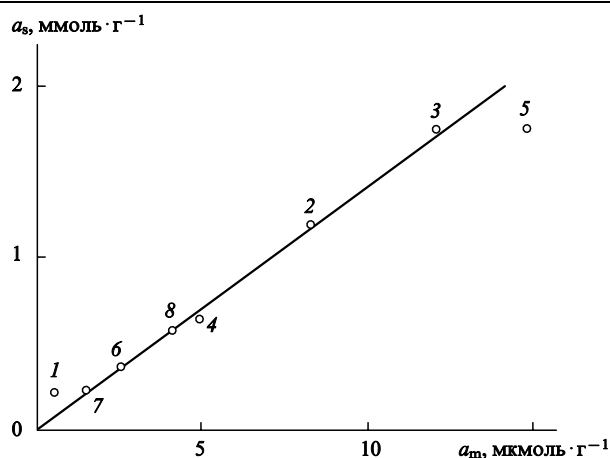


Рис. 4. Зависимость предельной величины адсорбции паров воды от количества первичных адсорбционных центров (a_m) на графитированных образцах УА

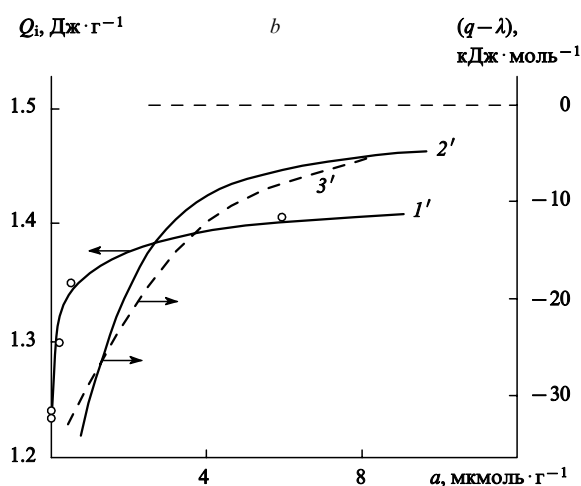
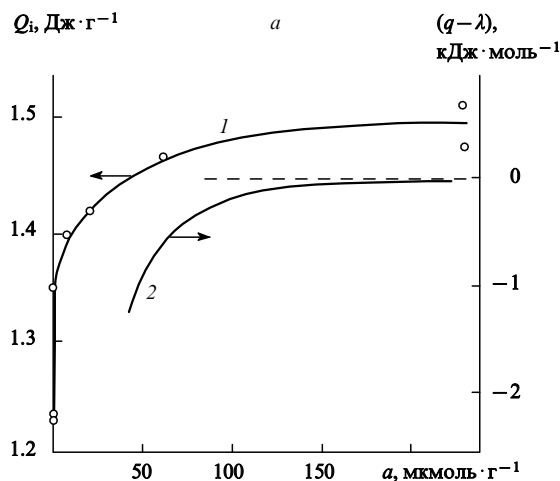


Рис. 5. Зависимость теплоты погружения (Q_i) образца 7 в воду при температуре 298 К от количества преадсорбированной воды (кривые 1, 1') во всей области заполнений (а) и на начальном участке (б). «Чистые» дифференциальные теплоты адсорбции паров воды ($q-l$) рассчитаны из значений Q_i (кривые 2 и 2'). Изостерические теплоты адсорбции паров воды на этом же образце (кривая 3') рассчитаны из изотерм адсорбции, измеренных при температурах 273, 293 и 298 К

рис. 5). В начальной области адсорбции дифференциальные теплоты согласуются с изостерическими теплотами, рассчитанными по изотермам адсорбции паров воды на этом образце при температурах 298, 293 и 273 К (кривая 3).

С учетом величины поверхностной энергии нормальной воды ($118 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$) теплоте погружения $1.5 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ соответствует исчезновение водной поверхности размером $12.7 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, т.е. при преадсорбции предельных количеств молекулы воды занимают примерно 40% всей поверхности графитированного образца, составляющей $33 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см. табл. 1).

Таким образом, если расстояние между ПАЦ больше критического размера кластеров адсорбированных на углеродной поверхности молекул воды, то рост кластеров происходит независимо друг от друга вплоть до предельной величины адсорбции. Определив предельную величину адсорбции паров воды, можно оценить количество ПАЦ на углеродной поверхности.

Необходимо отметить, что в изложенном подходе большую роль играет корректное определение числа ПАЦ для молекул воды. Количество ПАЦ на УА может быть вычис-

лено по уравнению Ленгмюра для локализованной адсорбции

$$a = \frac{a_m b p}{1 + b p}$$

(p — равновесное давление, b — энергетический коэффициент), описывающему экспериментальные изотермы адсорбции паров воды в области низких относительных давлений, где адсорбция обязана в основном взаимодействию молекул воды с ПАЦ. Оно совпадает с числом кислых поверхностных функциональных групп, определяемых независимым методом при нейтрализации раствором Na_2CO_3 . Применение уравнений Дубинина–Серпинского для определения числа ПАЦ дает, как правило, более высокие значения a_m (см. 42), что в конечном итоге приводит к меньшим расстояниям между ПАЦ и, соответственно, к меньшим значениям критического размера кластера на углеродной поверхности.

Первое уравнение Дубинина–Серпинского (ДС-1) имеет вид

$$a = \frac{a_m c h}{1 - c h},$$

где c — постоянная, равная отношению констант скоростей адсорбции и десорбции, h — равновесное относительное давление (p/p_s).

Учет изменения числа ПАЦ по мере адсорбции все новых молекул воды приводит ко второму уравнению Дубинина–Серпинского (ДС-2).

$$h = \frac{a}{c(a_0 + a)(1 - k a)},$$

где k определяется из условия $a = a_s$ при $h = 1$, т.е.

$$k = \frac{1}{a_s} - \frac{1}{c(a_0 + a_s)}.$$

Здесь a — величина адсорбции при относительном давлении h , a_s — величина адсорбции при $h = 1$.

2. Адсорбенты с относительной высокой концентрацией первичных адсорбционных центров

Адсорбция паров воды на УА с относительно высокой концентрацией ПАЦ может происходить с образованием сплошного адсорбционного слоя. В этом случае предельная величина адсорбции должна быть пропорциональна удельной поверхности УА.

В табл. 2 приведены величины S_{sp} , a_m , l_m и a_s , а также число статистических мономолекулярных слоев N_s для образцов таких саж. Обозначения образцов и удельные поверхности большей части изученных саж взяты из работ 29, 30 (в качестве S_{sp} приведены величины S_7). Дополнительно были изучены образцы технического углерода ПМ-75, Ухтинской канальной сажи (УХТ-К) и ацетиленовой сажи типа С-7 29 с нанесенным пироуглеродом в количестве 5.5% (АС-5.5). Все образцы подвергались предварительной термообработке при 1273 К. Как видно из табл. 2, значения l_m для этих образцов меньше критического размера кластера, что свидетельствует о возможности образования сплошной адсорбционной пленки. Величины a_s для таких саж соответствуют образованию (1.7 ± 0.3) статистического плотного мономолекулярного слоя.

На рис. 6 приведена зависимость величин a_s от S_{sp} для УА, приведенных в табл. 2. Она линейна и исходит из начала координат. Из наклона прямой в этом случае можно определить предельную величину адсорбции паров воды на единицу

Таблица 2. Удельная поверхность, количество ПАЦ, расстояние между ними, предельная величина адсорбции и число статистических мономолекулярных слоев для саж с большой концентрацией ПАЦ

Образец	Сажа	S_{sp} , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	a_m , $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$	l_m , нм	a_s , $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$	N_s^a
1	С-3	31	0.013	1.99	0.85	1.75
2	ПМ-75	68	0.061	1.36	1.85	1.74
3	С-4	73	0.027	2.11	1.90	1.66
4	СТ-4	84	0.283	0.70	2.85	2.16
5	СТ-6	87	0.023	2.50	2.25	1.65
6	СТ-7	91	0.060	1.59	2.50	1.75
7	С-8	95	0.220	0.85	2.20	1.48
8	АС-5.5	97	0.022	2.71	2.75	1.81
9	СТ-8	112	0.337	0.74	3.25	1.85
10	УХТ-К	120	0.311	0.80	2.90	1.54
11	СТ-10	126	0.068	1.75	2.95	1.49
12	С-9	126	0.132	1.26	2.50	1.27

углеродной поверхности: она составляет примерно $26 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$.

Линейная зависимость между предельной величиной адсорбции паров воды и S_{sp} непористых углеродных адсорбентов позволяет определить поверхность непористых и мезопористых углеродных адсорбентов. В работе 43 этот метод использован также для оценки поверхности мезопор АУ, содержащих микро- и мезопоры.

Таким образом, в зависимости от поверхностной концентрации ПАЦ на непористых УА можно предложить две схемы заполнения поверхности (рис. 7). Первая схема (рис. 7,а) соответствует концентрации ПАЦ ниже критической, когда имеет место образование и рост кластеров адсорбированных молекул независимо друг от друга до предельной величины примерно 150 молекул на центр. Вторая (рис. 7,б) — соответствует достаточно высокой поверхностной концентрации ПАЦ и образованию сплошного адсорбционного слоя.

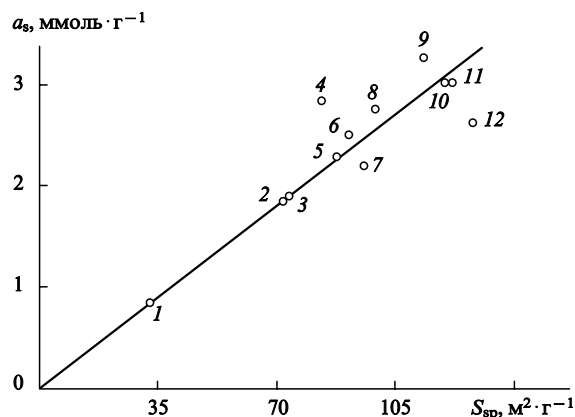


Рис. 6. Зависимость предельной величины адсорбции паров воды от удельной поверхности непористых УА. Номера образцов соответствуют обозначению образцов в табл. 2

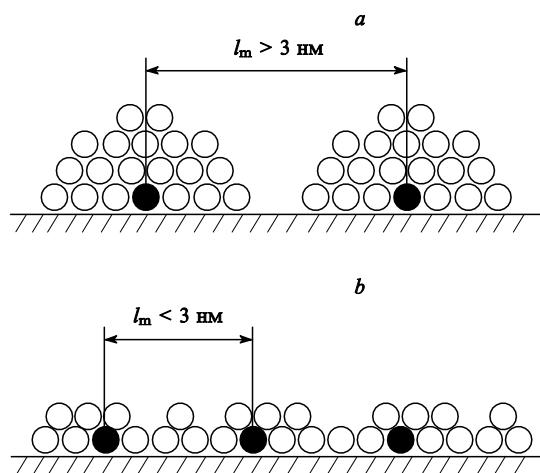


Рис. 7. Схемы заполнения поверхности непористых УА в зависимости от поверхностной концентрации ПАЦ.

a — $l_m > 3$ нм, b — $l_m < 3$ нм

III. Адсорбция молекул воды на активных углях

Параметры пористой структуры некоторых типичных представителей изученных АУ приведены в табл. 3. Образцы АУ-1 и АУ-5 получены из каменного угля методом парогазовой активации и близки по своим свойствам к промышленным образцам АУ типа АГ-3 и АГ-5. Образцы АУ-2 и АУ-3 на основе торфа близки по свойствам к промышленным рекуперационным АУ типа АРТ. Образцы АУ-6, АУ-7 и АУ-8 получены в лабораторных условиях из фурфурола. Образец АУ-4 представляет собой промышленный АУ типа MSC-5 (Япония), а АУ-10 и АУ-11 — промышленные АУ

Таблица 3. Параметры пористой структуры типичных представителей изученных активных углей

Образец	S_m , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	W_o , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	E_o , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	x , нм
АУ-1	100	0.28	19.0	0.71
АУ-2	35	0.40	24.4	0.42
АУ-3	140	0.26	19.5	0.67
АУ-4	18	0.20	32.4	0.28
АУ-5 ^a	—	0.18 0.38	23.6 10.4	0.85
АУ-6	30	0.32	34.0	0.24
АУ-7	120	0.60	19.8	0.64
АУ-8	300	0.67	17.6	0.87
АУ-9	30	0.47	21.8	0.52
АУ-10	—	0.55	21.4	0.54
АУ-11	20	0.49	21.5	0.53
АУ-Ц	25	0.82	17.8	0.84
АУ-У-3	~0	0.10	29.2	0.30

^a Расчет проводили по двучленному уравнению теории объемного заполнения для бидисперсной пористой структуры, величина x усреднена.⁴ Расчет по уравнению Дубинина–Стекла дает $S_m = 300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $W_o = 0.38 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $x = 0.73 \text{ нм}$

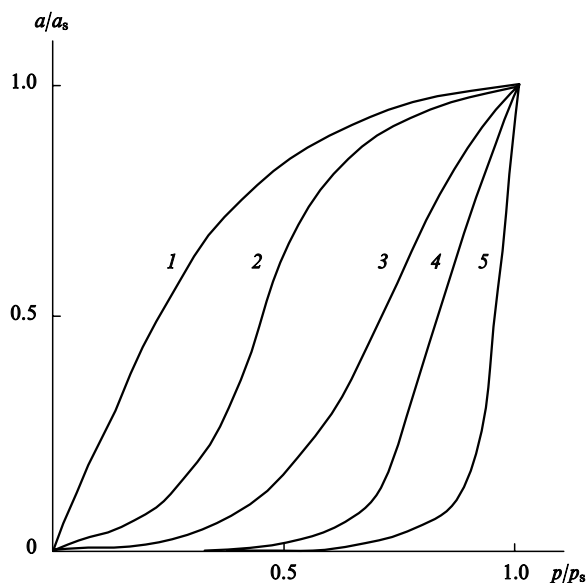


Рис. 8. Изотермы адсорбции паров воды в относительных координатах для типичных представителей АУ: АУ-У-1 (1), АУ-2 (2), АУ-1 (3), АУ-7 (4), АУ-М (5)

типа СКТ-6А и СКТ соответственно. Образцы АУ-9, АУ-Ц и АУ-У-3 получены в лабораторных условиях: первые два при карбонизации карбида кремния и циркония соответственно, а ультрамикропористый АУ-У-3 — из полиакрилонитрила.

Кроме приведенных в табл. 3 микропористых АУ изучены также ультрамикропористые АУ-У-1 (на основе полиакрилонитрила) и АУ-У-2 (АУ с молекулярно-ситовыми свойствами MSC-4А), а также супермикропористый АУ-С (на основе каменного угля) и мезопористый АУ-М (из карбида молибдена). Удельные поверхности образцов АУ-М и АУ-С составляют 470 и $1870 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. Предельные величины адсорбции азота W_s на этих образцах равны 0.85 и $1.44 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, а рассчитанные из этих величин средние размеры пор (полуширины x) для щелевидной модели составляют соответственно 1.8 и 0.77 нм . Образцы АУ-У-1 и АУ-У-2 практически не адсорбируют бензол.

Параметры пористой структуры других АУ будут приводиться по мере необходимости.

Изотермы адсорбции паров воды для изученных АУ перекрывают практически весь спектр известных изотерм адсорбции. На рис. 8 даны изотермы адсорбции для типичных АУ в относительных координатах a/a_s от p/p_s . Приведенные изотермы адсорбции различаются по форме от нетипичной, практически выпуклой во всем интервале давлений для ультрамикропористого АУ-У-1, до вогнутой для мезопористого АУ-М.

1. Изотермы адсорбции в области малых заполнений

При исследовании адсорбции паров воды на АУ особое внимание уделялось начальной области на изотермах адсорбции, поскольку эта область практически не изучалась ранее, а из нее может быть получена ценная информация о числе и природе ПАЦ и механизме взаимодействия молекул воды с ПАЦ.

На рис. 9 в качестве примера показаны начальные участки изотерм адсорбции паров воды на двух АУ, эвакуированных при температурах 293 и 673 К . Видно, что они имеют более или менее заметный выпуклый участок в области относительных давлений до 0.05 – 0.10 . Наличие выпуклого участка свидетельствует о том, что в области малых относительных давлений адсорбция происходит пре-

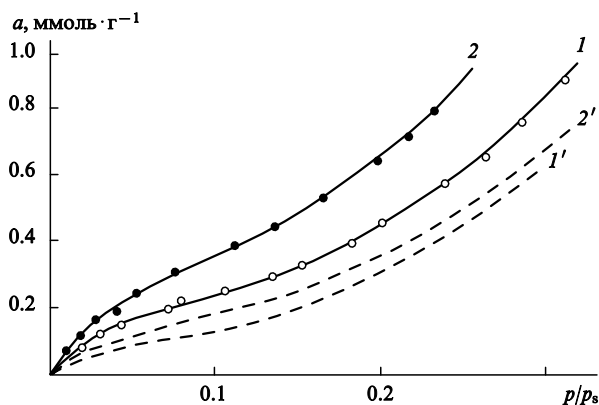


Рис. 9. Начальные участки изотерм адсорбции паров воды при 293 К на АУ-1 и АУ-2, откачанных при 293 К (кривые 1, 2) и 673 К (кривые 1', 2'). Знаками показаны изотермы адсорбции образцами, содержащими соответственно 0.6 и 1.8 ммоль · г⁻¹ прочно удерживаемой воды

имущественно на ПАЦ, число которых можно определить по известному уравнению Ленгмюра для локализованной адсорбции. Параметр a_m в уравнении Ленгмюра и есть число ПАЦ. Как правило, для различных АУ количество ПАЦ близко к величине адсорбции при $p/p_s = 0.1$.

В работе⁴² сравнивается количество ПАЦ, определенных по уравнению Ленгмюра и уравнениям Дубинина–Серпинского. Показано, что величина a_m , рассчитанная по уравнению Ленгмюра, значительно отличается и практически всегда меньше числа ПАЦ (a_o), определяемого по уравнениям Дубинина–Серпинского. На наш взгляд, величина a_m имеет более ясный физический смысл, чем a_o , поскольку определяется из начального участка изотермы адсорбции, характер которого обусловлен взаимодействием адсорбированных молекул с ПАЦ. В пользу этого свидетельствуют также данные для окисленных АУ, приведенные в работах^{44–46}, в которых величина адсорбции паров воды при $p/p_s = 0.1$ практически совпадает с количеством кислотных функциональных групп, определяемых по методу Беа при нейтрализации основаниями различной силы.⁴⁷

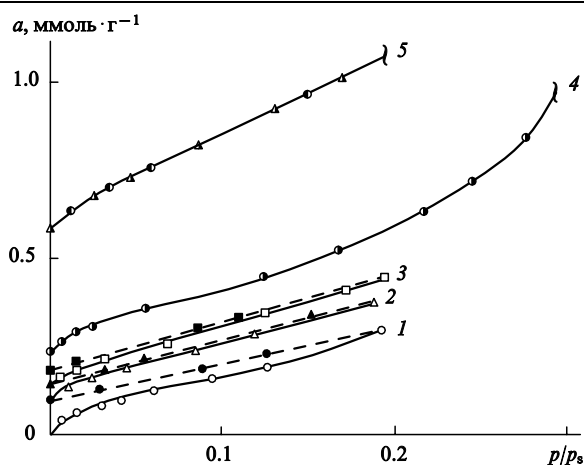


Рис. 10. Изотермы адсорбции (светлые значки) и десорбции (темные) паров воды при 293 К образцом АУ-1, эвакуированным при 673 К. Цифры обозначают номер адсорбционно-десорбционного цикла

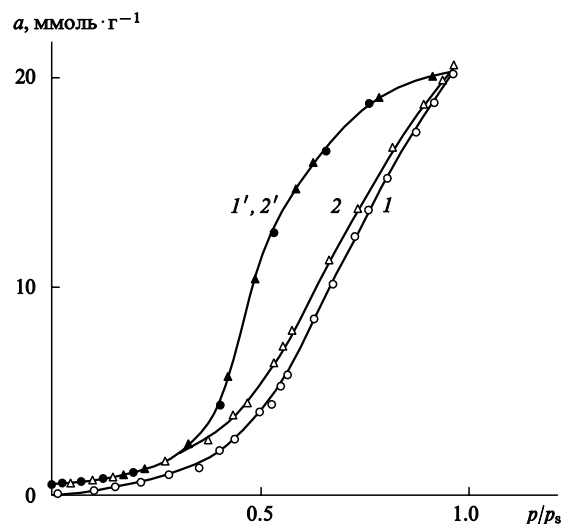


Рис. 11. Полные изотермы первого (кривые 1, 1') и второго (кривые 2, 2') циклов адсорбции (1, 2) и десорбции (1', 2') на АУ-1 при 293 К

Из рис. 9 видно, что при увеличении температуры предварительной откачки от 293 до 673 К изотерма адсорбции паров воды располагается ниже, что связано с уменьшением числа ПАЦ при нагреве АУ.

Для более детального изучения влияния условий подготовки образец АУ-1 откачивали при температуре 673 К и давлении 10^{-2} Па до постоянного веса и после охлаждения образца до 293 К проводили последовательно три цикла адсорбции (до $p/p_s = 0.2$) и десорбции (результаты опытов приведены на рис. 10). В четвертом цикле продолжили измерения до достижения давления насыщенного пара и начиная с пятого цикла получили воспроизводимую кривую. В результате была получена полная изотерма адсорбции (рис. 11) с так называемым «открытым» гистерезисом — когда десорбционная ветвь располагается выше адсорбционной во всей области относительных давлений (кривая 1, рис. 11). Следующий цикл адсорбции-десорбции (кривая 2, рис. 10) практически не привел к росту количества прочно удерживаемой воды, и изотерма адсорбции стала обратимой в области малых p/p_s с «закрытым» гистерезисом в области $p/p_s = 0.3 \div 1.0$.

Приведенные на рис. 9 и 10 результаты показывают, что после термической десорбции образца при повышенных температурах (600–700 К) одновременно с физической адсорбцией происходит необратимое поглощение воды (хемосорбция). Хемосорбция имеет место и при давлениях $10^{-1} - 10^{-2}$ Па в перерывах между адсорбционными измерениями. Поэтому каждый последующий цикл адсорбция-десорбция характеризуется более высокими значениями исходной массы образца. Этот хемосорбционный процесс обуславливает «открытый» гистерезис на изотерме адсорбции паров воды на АУ, подвергнутом предварительной откачке при повышенной температуре.

Рост числа ПАЦ при увеличении количества прочно удерживаемой воды свидетельствует о том, что прочно удерживаемая вода играет роль ПАЦ. Необратимая адсорбция паров воды на АУ наблюдалась ранее в работах^{9, 48, 49}, а также при изучении взаимодействия атомарночистой поверхности графита с водой.⁵⁰

На рис. 9 кроме начальных участков изотерм адсорбции паров воды на образцах АУ-1 и АУ-2, откачанных при температурах 293 и 673 К, показана также изотерма адсорбции на образцах, откачанных при 673 К после их регидратации. Как видно из рисунка, предварительный прогрев образцов приводит к уменьшению величины адсорбции в

Таблица 4. Количество ПАЦ (a_m , ммоль $\cdot$ г $^{-1}$) для исходных и модифицированных АУ при различных температурах откачки

Образец	Способ обработки	Количество ПАЦ после откачки образцов при	
		293 К	637 К
АУ-1	Без обработки	0.30	0.16
	Окисление	0.32	0.43
	Обеззоливание с помощью HCl + HF	0.40	—
	Термообработка при		
	1273	0.10	0.10
	1473	0.08	0.08
	1673	0.07	0.07
	1773	0.06	0.06
	1873	0.05	0.05
	2073	0.03	0.03
АУ-2	Без обработки	0.41	0.21
	Окисление	0.44	0.44
АУ-6	Без обработки	0.60	0.20
АУ-7	»	0.41	0.08
АУ-8	»	0.21	0.05
АУ-9	»	0.20	0.20
АУ-10	»	0.53	0.20
АУ-У-1	»	1.24	0.34
АУ-С	»	0.19	0.16
АУ-М	»	0.70	0.20

области малых p/p_s . После регидратации АУ изотермы адсорбции непрогретого и регидратированного образцов совпадают. Таким образом, значительная часть ПАЦ разрушается при прогреве АУ до 673 К и почти полностью восстанавливается при его регидратации.

В табл. 4 приведены количества ПАЦ для некоторых АУ при температурах откачки 293 и 673 К, а также для АУ, подвергнутых модифицированию за счет окисления во влажном воздухе при температуре 623 К, обеззоливания в HCl и последовательно в HCl и HF и за счет термообработки в атмосфере инертного газа аргона при температурах в интервале от 1273 до 2073 К. Как видно из этой таблицы, для всех исходных АУ, за исключением АУ-9, предварительный прогрев приводит к уменьшению количества ПАЦ. Для АУ-9 число ПАЦ при предварительном прогреве не изменяется.

Роль окисления на воздухе при 623 К не сводится к простому увеличению числа ПАЦ. Так, при предварительной откачке при 293 К количество ПАЦ на исходных и окисленных АУ-1 и АУ-2 близки, тогда как при откачке образца при 673 К величина a_m для окисленных АУ существенно больше, чем для исходных. Основное отличие в адсорбционном поведении исходных и окисленных АУ заключается в том, что в результате окисления во влажном воздухе при 673 К число ПАЦ при прогреве АУ от 293 до 673 К изменяется существенно меньше. Окисление способствует не столько изменению общей концентрации ПАЦ, сколько увеличению соотношения между относительно нестойкими поверхностными кислородными соединениями, удаляемыми при умеренном прогреве (в частности, хемосорбированная вода) и более термостойкими поверхностными группами.

Термообработка АУ в атмосфере аргона при 1273–2273 К, как видно из табл. 4, приводит к непрерывному уменьшению величины a_m (см. 42). При температуре обработки больше 1273 К изотермы адсорбции не зависят

от условий подготовки образца к опыту, т.е. количество ПАЦ на прогретых и непрогретых образцах совпадает.

Глубокое обеззоливание последовательной обработкой в HCl и HF приводит к росту числа ПАЦ для образцов, откачанных при 293 К; т.е. при обеззоливании АУ на их адсорбционные свойства по отношению к парам воды большее влияние оказывает не удаление кислородсодержащих зольных элементов, а химическое модифицирование поверхности АУ, вызывающее рост числа функциональных поверхностных групп, играющих роль ПАЦ.

2. Теплоты адсорбции паров воды при малых заполнениях

Результаты, полученные при изучении адсорбции паров воды на АУ в области малых относительных давлений свидетельствуют о значительной роли ПАЦ в адсорбции. Полезная информация о характере взаимодействия адсорбированных молекул воды с ПАЦ может быть получена из теплот адсорбции паров воды. На рис. 12 приведены зависимости изостерических теплот (q_{st}) от величины адсорбции паров воды для некоторых АУ.⁵¹ Все они имеют характерную форму — в области малых заполнений значения q_{st} ниже значения теплоты конденсации, и они растут с увеличением заполнения, а при больших величинах адсорбции q_{st} постоянны и несколько выше теплоты конденсации. Для некоторых АУ зависимость $q_{st}(a)$ проходит через максимум. Такая форма зависимости теплоты от величины адсорбции предполагается при анализе особенностей адсорбции паров воды на АУ в работе¹⁷. Отметим, что калориметрическое определение теплоты адсорбции паров воды на АУ, предварительно откачанном при температуре 298 К,⁵² качественно подтверждает наши данные.

Следует отметить, что соотношения для дифференциальной и изостерической теплот адсорбции применимы только к обратимым адсорбционным циклам. Как было показано выше, адсорбция паров воды может быть осложнена хемосорбцией, что искажает результаты, получаемые при расчетах теплот адсорбции. Строго говоря, образцы одного и того же АУ, откачанные при различных температурах, отличаются друг от друга по химическому состоянию поверхности и концентрации ПАЦ. Например, для АУ-У-3 изменение температуры опытов в интервале от 283 до 303 К приводит к заметной потере прочно удерживаемой воды, при этом сильно уменьшается число ПАЦ. По этой причине на рис. 12 для АУ-У-3 приведены две зависимости q_{st} от вели-

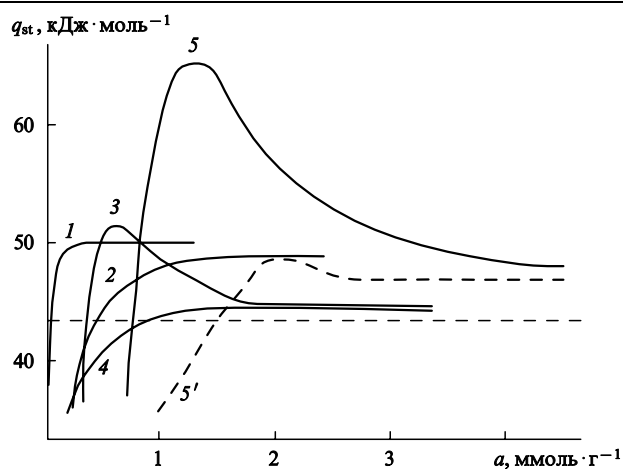


Рис. 12. Зависимость изостерических теплот от величины адсорбции для АУ-1 (1), АУ-2 (2), АУ-Н (3), АУ-У-2 (4) и АУ-У-3 (5, 5'). Здесь и на рис. 13 штриховая линия — теплота конденсации паров воды

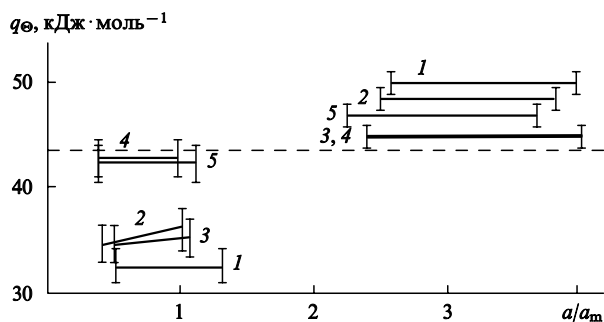


Рис. 13. Зависимость теплот адсорбции паров воды q_{Θ} от величины a/a_m для АУ-1 (1), АУ-2 (2), АУ-Н (3), АУ-У-2 (4) и АУ-У-3 (5)

чины адсорбции — для интервалов температур 283–293 К (кривая 5) и 293–303 К (кривая 5'). В работе⁵¹ показано, что нелинейность изостер адсорбции, типичная для большинства АУ, затрудняет точное количественное определение изостерической теплоты адсорбции (q_{st}), однако качественно картина не изменяется.

В области малых заполнений молекулы воды адсорбируются преимущественно на ПАЦ, при этом число ПАЦ для данного АУ не является постоянной величиной, а зависит от температуры.

В этой связи количество адсорбированной воды (a) при различных температурах целесообразно относить к числу ПАЦ (a_m), которое следует определять для каждой температуры отдельно. Такой подход к определению теплот адсорбции эквивалентен учету температурной зависимости адсорбционно-активной поверхности адсорбента. Величина a/a_m характеризует количество молекул воды, адсорбированных в среднем на одном ПАЦ.

Для определения q_{st} изотермы адсорбции строятся в координатах $a/a_m - p$. Дифференциальные теплоты адсорбции q_{Θ} , определенные из этих зависимостей в области малых величин a/a_m , приведены на рис. 13. Из рисунка видно, что в области малых a/a_m теплоты адсорбции (в пределах ошибок опыта) практически не зависят от величины адсорбции и ниже теплоты конденсации паров воды. Описанный метод определения теплот адсорбции может быть применен только в области малых заполнений, когда на один ПАЦ в среднем приходится меньше одной молекулы воды и достаточно строго выполняется предположение, что адсорбция происходит преимущественно на ПАЦ. При адсорбции более двух-трех молекул воды на каждом ПАЦ величины q_{Θ} также постоянны и несколько выше теплоты конденсации паров воды.

Общий характер зависимости теплот от величин адсорбции, с нашей точки зрения, хорошо согласуется с рассмотренным механизмом адсорбции паров воды на УА. Поскольку теплота адсорбции на ПАЦ связана с энергией образования водородной связи, то теплота адсорбции должна определяться энергией одной водородной связи плюс энергия дисперсионного взаимодействия. Энергия взаимодействия молекул воды с модельным ПАЦ (карбонильной группой), полученная методом численного моделирования,⁴⁰ составляет при оптимальном расположении молекул воды ~ 32 кДж·моль⁻¹. Таким образом, естественно ожидать, что в области малых заполнений теплота адсорбции должна быть меньше теплоты конденсации (~ 44 кДж·моль⁻¹), которая несколько больше энергии образования двух водородных связей.

Тот факт, что теплоты адсорбции паров воды при малых заполнениях ниже теплоты конденсации, свидетельствует об отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом, и в этом смысле молекулы воды адсорбируются

как молекулы газа. Аналогичное предположение было сделано в работе⁴⁸ исходя из кинетических данных. Однако в ряде работ, в том числе и в работе⁴⁸, в области малых заполнений получены теплоты адсорбции, превышающие теплоту конденсации. Одной из причин может быть то, что в большинстве работ измерения проводили на УА, подвергнутых откачке при повышенной температуре. В этом случае при контакте с парами воды одновременно с физической адсорбцией, как уже указывалось, протекает хемосорбция молекул воды. Скорее всего именно этот эффект наблюдался в работах^{48, 53, 54}. Значительная энергия, выделяемая при хемосорбции (не исключена также возможность протекания химической реакции)^{49, 55} обуславливает высокие калориметрические теплоты адсорбции в области малых заполнений. В области высоких заполнений все авторы получают теплоты адсорбции, близкие к постоянным и несколько выше теплоты конденсации паров воды. Это объясняется тем, что по мере роста кластеров вокруг ПАЦ среднее число водородных связей, приходящихся на одну молекулу, растет, что приводит к росту теплоты адсорбции, которая может превышать теплоту конденсации из-за вклада дисперсионных взаимодействий молекул воды с адсорбентом.

С рассмотренной схемой качественно согласуются результаты, полученные в работе⁵³. Авторами найдено, что в области сравнительно низких температур (243–293 К) теплота адсорбции практически равна теплоте конденсации во всем интервале изученных заполнений, а при повышении температуры до 333–491 К количество прочно удерживаемой воды, играющей роль ПАЦ, заметно падает. Кроме того, при повышении температуры опытов становится возможным измерять область низких заполнений при обычных давлениях паров воды. В этих условиях при малых величинах адсорбции значения q_{st} много меньше теплоты конденсации и они быстро растут с увеличением адсорбции.⁵³

3. Адсорбция в области средних и высоких заполнений

Влияние концентрации ПАЦ на полную изотерму адсорбции можно продемонстрировать, изучая адсорбцию паров воды на АУ с близкой микропористой структурой, но различным содержанием ПАЦ. Различный характер взаимодействия неполярных молекул азота и полярных молекул воды с УА должен привести к различным механизмам адсорбции на поверхности, а также к различным механизмам заполнения объема пор УА. Адсорбенты, одинаково адсорбирующие азот, могут проявлять существенные различия при адсорбции паров воды. На рис. 14 приведены относительные изо-

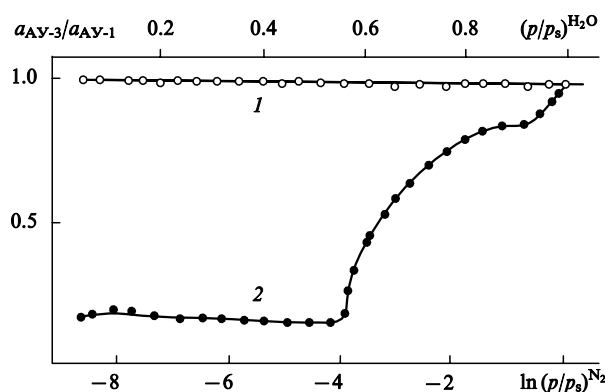


Рис. 14. Отношение величин адсорбции паров азота при 77 К (кривая 1) и воды при 293 К (кривая 2) на АУ-3 к величине адсорбции на АУ-1

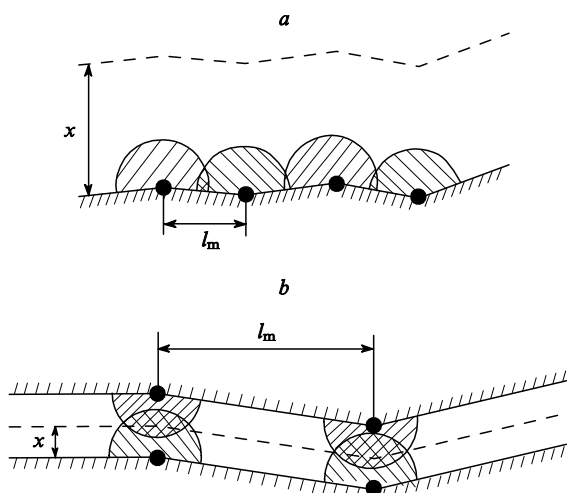


Рис. 15. Схемы заполнения объема пор АУ с различным соотношением между средним расстоянием между ПАЦ (l_m) и полушириной щелевидных пор (x)

термы адсорбции паров воды и азота на двух образцах АУ (АУ-3 и АУ-1). Из рисунка видно, что величины адсорбции азота на обоих образцах близки во всем интервале p/p_s (т.е. образцы обладают близкой пористой структурой). В то же время величины адсорбции паров воды в области малых и средних p/p_s сильно различаются и только при $p/p_s \approx 1$ они становятся близкими. Эти различия объясняются тем, что АУ-3 содержит примерно в 6 раз меньше ПАЦ, чем АУ-1.

Таким образом, для АУ, так же как и для непористых УА, в начальной области p/p_s адсорбция молекул воды происходит на ПАЦ, вокруг которых в принципе может идти образование и рост кластеров из адсорбированных молекул воды. В общем случае можно предположить две схемы заполнения объема пор по мере роста кластеров вокруг ПАЦ (рис. 15). Если расстояние между ПАЦ меньше ширины пор и критического размера кластеров на углеродной поверхности, то по мере роста кластеры могут сливаться, давая сплошной адсорбционный слой на поверхности пор (рис. 15,а). Для относительно узких пор с небольшой концентрацией ПАЦ следует ожидать взаимодействия молекул воды, адсорбиро-

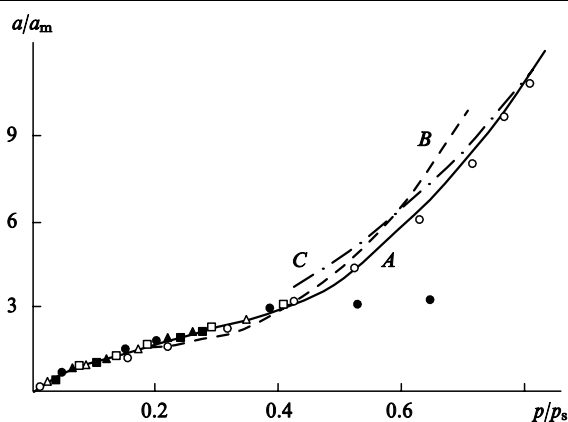


Рис. 16. Изотермы адсорбции паров воды в координатах $(a/a_m)-(p/p_s)$ на саже Вулкан-7Н (кривая А), мезопористом АУ-М (1), ультрамикропористом АУ-У-3 (2), микропористых АУ-1 (3), АУ-2 (4), АУ-5 (5), АУ-Н (6), а также на сажах Графон (кривые В и С)

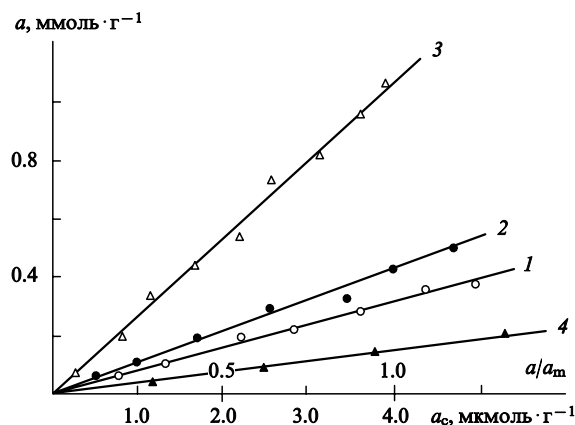


Рис. 17. Сравнительные графики адсорбции паров воды в области низких заполнений для АУ-1 (1), АУ-2 (2), АУ-У-1 (3) и АУ-5 (4)

ванных на противоположных стенках пор, друг с другом с образованием мостиковых связей (рис. 15,б).

Из представленных схем видно, что характер заполнения объема пор или поверхности УА зависит как от структуры, так и от химической природы поверхности. Вместе с тем в области малых заполнений механизмы адсорбции молекул воды на непористых, мезопористых и микропористых УА одинаковы и определяются взаимодействием с ПАЦ. На рис. 16 приведены изотермы адсорбции паров воды (отнесенные к числу ПАЦ) на графитированной при 2800°C саже Вулкан-7Н, мезопористом АУ-М, ультрамикропористом АУ-У-3, а также микропористых АУ-1, АУ-2, АУ-5 и АУ-Н. Здесь же приведены литературные данные для некоторых непористых саж типа Графон, взятые из работ^{19, 56}.

Схожесть механизмов адсорбции молекул воды для всех УА в области малых p/p_s проявляется, в частности, в том, что если в качестве изотермы сравнения взять изотерму адсорбции на отдельных ПАЦ (или в первом приближении на графитированной саже), то в области малых заполнений сравнительные графики представляют собой прямые линии, исходящие из начала координат. При этом наклон прямых пропорционален концентрации ПАЦ. В качестве примера на рис. 17 показаны начальные участки сравнительных графиков для некоторых АУ. Отклонение сравнительных графиков от прямолинейной зависимости следует ожидать в тех случаях, когда механизм адсорбции на исследуемом образце начинает отличаться от механизма независимого кластерообразования.

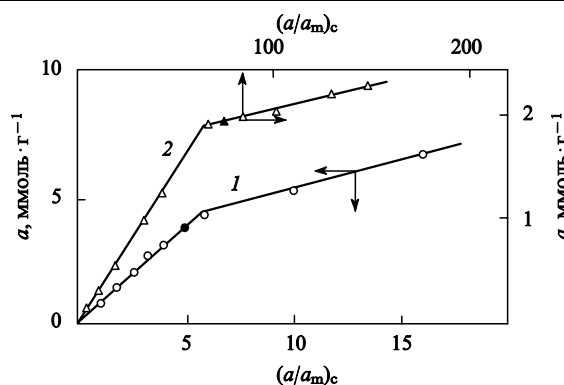


Рис. 18. Сравнительные графики адсорбции паров воды на мезопористых АУ-М (1) и АУ-1 (при 2073 К) (2)

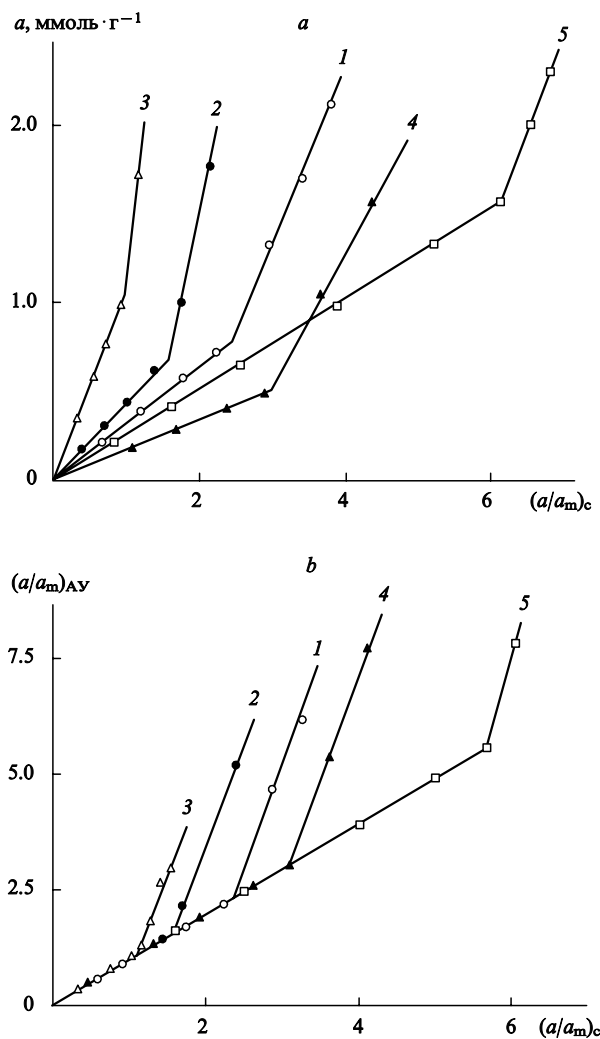


Рис. 19. Сравнительные графики адсорбции паров воды на микропористых АУ-1 (1), АУ-2 (2), АУ-У-1 (3), АУ-5 (4) и АУ-8 (5) в обычных (а) и приведенных (б) координатах

Слияние кластеров с образованием сплошной пленки должно проявляться на сравнительных графиках в резком отклонении вниз от прямолинейной зависимости. Из всех изученных АУ подобные отклонения от прямолинейной зависимости наблюдались только для двух АУ с относительно широкими порами. На рис. 18 приведены сравнительные графики для мезопористого АУ-М и АУ, полученного термообработкой АУ-1 при 2073 К (АУ-1(2073)) с удельной поверхностью $110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. По-видимому, адсорбция на сплошной адсорбционной пленке протекает менее эффективно, чем на свободных кластерах. Абсциссы точек излома позволяют в принципе рассчитать удельную поверхность адсорбентов по соотношению $S = L^2 a_m N$, где L — диаметр кластеров в момент их слияния, a_m — концентрация кластеров, N — число Авогадро.

Справедливость рассмотренной схемы адсорбции можно более наглядно продемонстрировать, определив величину адсорбции в момент слияния кластеров, исходя из концентрации ПАЦ, удельной поверхности образцов, найденной по адсорбции азота, и результатов расчета размеров кластеров методом численного моделирования,⁴⁰ и сравнив ее с ординатой излома на сравнительном графике. Рассчитанные таким образом величины адсорбции составляют для образцов АУ-М и АУ-1(2073) соответственно 3.6 и 1.9 ммоль $\cdot \text{г}^{-1}$. Эти величины близки к ординатам точек излома на рис. 18,

что подтверждает справедливость предложенного механизма адсорбции.

При адсорбции на микропористых АУ отклонения (изломы) от прямолинейной зависимости на сравнительных графиках наблюдаются уже при невысоких заполнениях, при этом они направлены вверх (рис. 19,а). Такой характер сравнительных графиков свидетельствует, что взаимодействие молекул воды, адсорбированных на противоположных стенках пор (т.е. образование мостиковых связей) приводит к усилению адсорбции по сравнению с адсорбцией на отдельных центрах. При этом чем уже микропоры, тем меньше абсцисса точки излома. Это лучше видно из рис. 19,б, на котором сравнительные графики представлены в приведенных координатах — по оси ординат отложены величины адсорбции в количестве молекул на центр исследуемых АУ, а по оси абсцисс — на «опорной» саже Вулкан-7Н(3073).

На рис. 20 представлена корреляционная зависимость между абсциссой точки излома и кубом среднего размера микропор, рассчитанным из изотерм адсорбции паров азота. Из начальных и средних участков изотерм адсорбции паров воды на микропористых АУ можно определить средний размер микропор.

Полученные результаты свидетельствуют, что при заполнении микропор АУ водой происходит образование мостиковых связей. При этом формируется относительно рыхлая ажурная структура — «вязь», в которой плотность воды меньше плотности С1 в объеме. Этим можно объяснить тот факт, что при расчете предельных сорбционных объемов АУ из изотерм адсорбции паров воды с использованием плотности объемной воды обычно получают меньшие значения объема микропор, чем при расчете из изотерм адсорбции других веществ.⁵⁷ В принципе, если известна плотность воды в адсорбированном состоянии, то можно оценить размеры микропор по методу, предложенному в работе⁵⁷.

В работе⁵⁸ предложен другой метод оценки размеров микропор АУ из изотерм адсорбции и десорбции паров воды, основанный на определении ширины гистерезисной петли между определенными точками на адсорбционной и десорбционной ветвях изотермы. При этом все рассматриваемые изотермы адсорбции имеют область насыщения и резкий подъем изотерм заканчивается при относительных давлениях 0.8–0.9, что ограничивает область применения метода. Кроме того, известно,⁵⁹ что на изотермах адсорбции паров воды на ультрамикропористых АУ гистерезис вообще не наблюдается. Следует учесть также, что повторение адсорбционно-десорбционного цикла на одном и том же АУ увеличивает предельную адсорбцию воды и уменьшает петлю гистерезиса,⁶⁰ что также затрудняет применение данного метода.

Метод определения пористой структуры по изотермам адсорбции паров воды, основанный на образовании мономо-

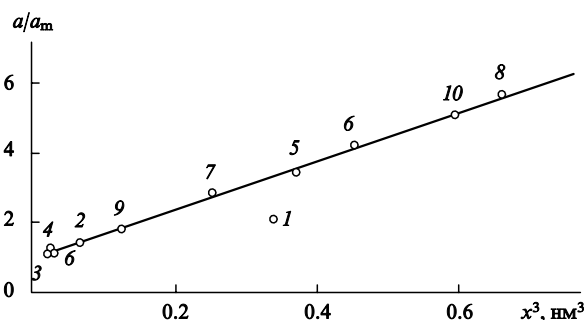


Рис. 20. Корреляционная зависимость между абсциссой точки излома сравнительных графиков и кубом среднего размера микропор АУ-1 (1), АУ-2 (2), АУ-У-1 (3), АУ-4 (4), АУ-5 (5), АУ-С (6), АУ-7 (7), АУ-8 (8), АУ-9 (9), АУ-Н (10)

лекулярного слоя^{4, 22} при относительных давлениях около 0.6 успешно применялся авторами для некоторых АУ. Общим недостатком всех методов расчета удельной поверхности по адсорбции молекул воды является необходимость знания посадочной площадки молекулы воды, которая, в свою очередь, сильно зависит от степени окисления поверхности. По-видимому, для АУ, имеющих типичные микропоры порядка 4–5 диаметров молекулы воды, общая величина адсорбции при образовании плотного мономолекулярного слоя и ажурной рыхлой упаковки одинакова, другими словами, плотность адсорбированной воды при образовании мостиковых связей примерно вдвое ниже плотности жидкой воды. В этом случае примерно два рыхлых слоя из ажурной упаковки эквивалентны плотному мономолекулярному слою. В пользу этого косвенно говорит также тот факт, что посадочные площадки для молекулы воды различаются почти в 2 раза — расчеты дают от 0.06–0.08 до 0.13 нм² в зависимости от расчетного метода, а опытные данные — 0.128 ± 0.054 нм² (см.⁶¹). В работе²⁰ за посадочную площадку молекулы воды на саже принимают величину 0.148 нм². Проведен анализ и систематизация линейных размеров различных молекул, в том числе и воды, по результатам, полученным различными авторами с применением различных методов расчета.⁶² Для молекулы воды приведены величины от 0.276 до 0.348 нм.

Позднее Дубинин с соавт.^{63, 64} ограничил область применения метода, предложенного им ранее,^{4, 22} активными углями с «нормально» окисленной поверхностью и узким распределением микропор по размерам, а для более широкой области размеров микропор предложил расчет мономолекулярного слоя по точке перегиба, определяемой по уравнению Вейбулла (см.⁶³), применяемому для описания экспериментальной изотермы адсорбции паров воды. В работе⁶³ показано, что точка перегиба, свидетельствующая, по мнению авторов, об образовании мономолекулярного слоя, для различных АУ лежит в пределах величин p/p_s от 0.5 до 0.75, что существенно расширяет границы применимости метода определения пористой структуры АУ. Однако следует отметить, что экспериментальные изотермы адсорбции паров воды на ультрамикropористых, а также мезопористых АУ (см. рис. 7) не имеют точки перегиба обычного типа, поэтому к ним вряд ли применим предложенный подход. По той же причине данный метод в принципе не применим и к непористым УА.

Методы определения параметров пористой структуры, основанные на образовании мономолекулярного слоя воды в микропорах АУ, тоже не имеют общего характера, поскольку при одних и тех же относительных давлениях величины адсорбции на различных УА могут различаться очень существенно в зависимости от химического состояния поверхности. Например, показано,⁶⁵ что доля поверхности изученных саж, занятая водой при относительном давлении 0.6, может изменяться от 10 до 450%, т.е. образуется от 0.1 до 4.5 мономолекулярных слоев. Некоторыми авторами вообще оспаривается возможность образования мономолекулярного слоя на поверхности непористых УА при адсорбции паров воды.^{26, 43}

Что же касается данных, приведенных в работе⁶⁵, следует отметить, что предельная величина адсорбции паров воды, эквивалентная образованию более двух мономолекулярных слоев, связана, на наш взгляд, с заполнением поверхностных ультрамикропор, образующихся при окислении саж. Окисление может достигаться не только специальной обработкой, но и происходить во время хранения на воздухе. При этом возможно образование поверхностных ультрамикропор.⁶⁵ Наличие таких поверхностных ультрамикропор может быть показано при совместном анализе изотерм адсорбции паров воды на ультрамикropористых АУ и саже Сферон-6.⁵⁹

Следует отметить, что определение параметров микропористой структуры УА по изотермам адсорбции паров

воды любым методом, в том числе и предложенным нами, носит в некоторой степени условный характер в том смысле, что полученные данные сравниваются с данными по адсорбции других веществ (азота или бензола), при этом вводится определенная модель пористой структуры. К сожалению, до настоящего времени нет других независимых, прямых и надежных методов изучения микропористой структуры УА. Перспективным в этой области может оказаться метод туннельной электронной микроскопии, однако систематического изучения УА этим методом не проводилось.

IV. Природа первичных адсорбционных центров

Природа ПАЦ изучалась методами температурно-программируемой десорбции с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся веществ, нейтрализации поверхностных оксидов основаниями различной силы, а также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

1. Метод температурно-программируемой десорбции

Для анализа веществ, выделяющихся из АУ при их нагреве, использовали масс-спектрометрический анализ при линейном изменении температуры образцов (спектрометр MAT-311A, Varian, USA). Перед прогревом образцы откачивали при температуре 293 К и давлении 10^{-5} Па в течение 12 ч. На рис. 21 и 22 представлены зависимости скорости выделения H₂O, CO₂ и CO от температуры при скоростях нагрева $5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ для исходного и регидратированного АУ-1 и исходного АУ-У-1. Как видно из рисунков, соотношение H₂O/CO₂ зависит от типа АУ. Несколько перекрывающихся пиков на кривых отвечают различным функциональным группам или их фрагментам. Для АУ-1 характерна совместная десорбция H₂O и CO₂. Аналогичный характер имеют спектры, полученные на АУ-2. Можно предположить, что на этих АУ вода хемосорбируется на группах лактонного типа, что объясняет совместную десорбцию H₂O и CO₂ (см.⁶⁷). По существу, десорбируемые группы можно рассматривать как комплексную угольную кислоту H₂O:CO₂. Наличие в

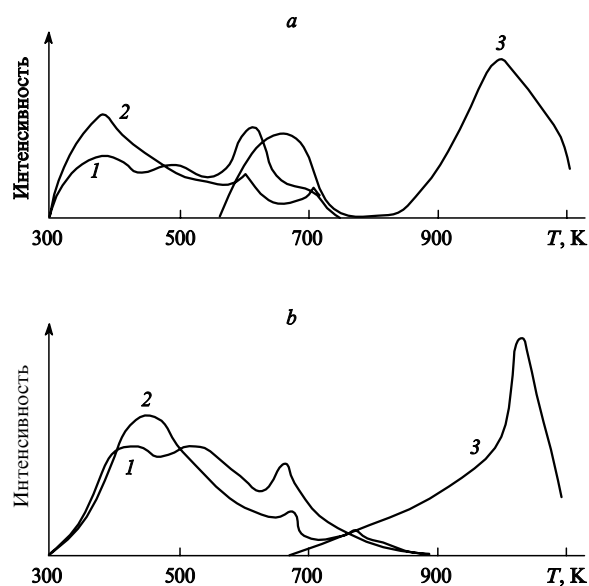


Рис. 21. Температурная зависимость скорости выделения H₂O (1), CO₂ (2) и CO (3) при нагреве исходного (a) и регидратированного в парах воды после предварительной откачки при 673 К (b) АУ-1 со скоростью $5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$

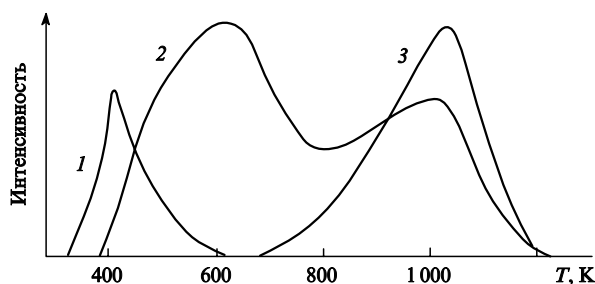


Рис. 22. Зависимость от температуры скорости выделения H_2O (1), CO_2 (2) и CO (3) при нагреве АУ-У-1 со скоростью $5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$

спектре регидратированного образца пика H_2O и низкотемпературного пика CO_2 подтверждает, на наш взгляд, хемосорбцию воды. Выделение CO при высоких температурах может происходить как за счет разложения соответствующих групп, так и за счет химической реакции CO_2 , образующегося при разложении карбоксильных или лактонных групп, с углеродом решетчатой структуры.

Спектр АУ-У-1, полученного на полимерной основе, существенно отличается от спектров АУ-1 и АУ-2. В полосе CO_2 наблюдаются два пика, один из которых (в области высоких температур) близок к пику CO . В этом случае может быть предложена следующая схема. Вода выделяется в результате разложения двух карбоксильных групп с образованием ангидридной структуры. Низкотемпературный пик CO_2 обусловлен разложением единичных карбоксильных групп, а совместная десорбция CO_2 и CO связана с разложением ангидридной структуры при высоких температурах. Такая схема полностью согласуется с результатами изучения ИК-спектров сарановых АУ,⁶⁸ аналогичных изученному нами АУ-У-1. В таких АУ при окислении сначала образуются ангидридные структуры, которые за счет гидролиза атмосферной влагой превращаются в кислотные. При этом группы COOH попарно связаны водородной связью.

Проведенное в последнее время исследование природы кислородных функциональных групп в окисленных АУ методом температурно-программируемой десорбции⁶⁹ также показало существование кислых карбоксильных групп, дающих пик CO_2 при температуре 600 К, и ангидридных групп с пиком CO_2 при 900 К. При этом важную роль в формировании « CO_2 -комплексов» играет температура окисления АУ на воздухе или в азотной кислоте.⁶⁹ В работах^{44, 70} показано, что количество выделившегося CO_2 обычно эквивалентно количеству щелочи, затрачиваемой на нейтрализацию кислых групп АУ.

На основании полученных адсорбционных результатов и данных температурно-программируемой десорбции можно заключить, что часть ПАЦ (как правило, меньшая) — это кислые карбоксильные группы, термостабильные при нагреве до 673 К. На прогретых АУ при малых p/p_s адсорбция происходит преимущественно на этих центрах. Основную часть ПАЦ на АУ, полученных из природного сырья (торфа, каменного угля, дерева), составляет хемосорбированная вода, удаляемая при прогреве совместно с CO_2 . В данном случае молекулы воды хемосорбированы, по-видимому, на группах лактонного типа, которые можно представить как комплексную угольную кислоту, адсорбированную на поверхности АУ.

Для сарановых и других АУ на полимерной основе роль ПАЦ играют молекулы воды, хемосорбированные на ангидридных группах (спаренные карбоксильные группы, связанные водородной связью), а также единичные карбоксильные группы.

2. Данные нейтрализации поверхностных групп основаниями различной силы

Для изучения природы ПАЦ использовали также известную методику Бема⁴⁷ — нейтрализацию кислотных групп основаниями различной силы. Эта методика успешно применяется для анализа состава кислотных поверхностных групп окисленных АУ, саж, графитов. При нейтрализации слабых кислотных групп трактовка результатов титрования усложняется, так как одновременно с нейтрализацией может протекать реакция ионного обмена и прямой гидролиз непротонированных поверхностных групп. Мы проводили потенциометрическое титрование 0.05 N раствором HCl растворов NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ после встряхивания 0.05 N растворов с образцами АУ.

На рис. 23 показаны кривые потенциометрического титрования растворов NaOH (а) и Na_2CO_3 (б) 0.05 N раствором HCl после встряхивания 20 мл NaOH и Na_2CO_3 в течение двух дней с 1 г образцов АУ-1, АУ-2 и АУ-9. Из рис. 23, а видно, что кривая титрования NaOH для АУ-1 и АУ-2 напоминает кривые титрования раствора Na_2CO_3 . Можно предположить, что на поверхности АУ-1 и АУ-2 хемосорбирована комплексная угольная кислота $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$, которая при взаимодействии с водой переходит в раствор щелочи в виде Na_2CO_3 . Это согласуется с данными, полученными методом температурно-программируемой десорбции.

Такой характер титрования при встряхивании раствора NaOH с некоторыми АУ затрудняет количественное определение концентрации различных по силе кислых групп на поверхности АУ. Кроме того, известно, что при встряхивании АУ со щелочью на результаты титрования оказывают

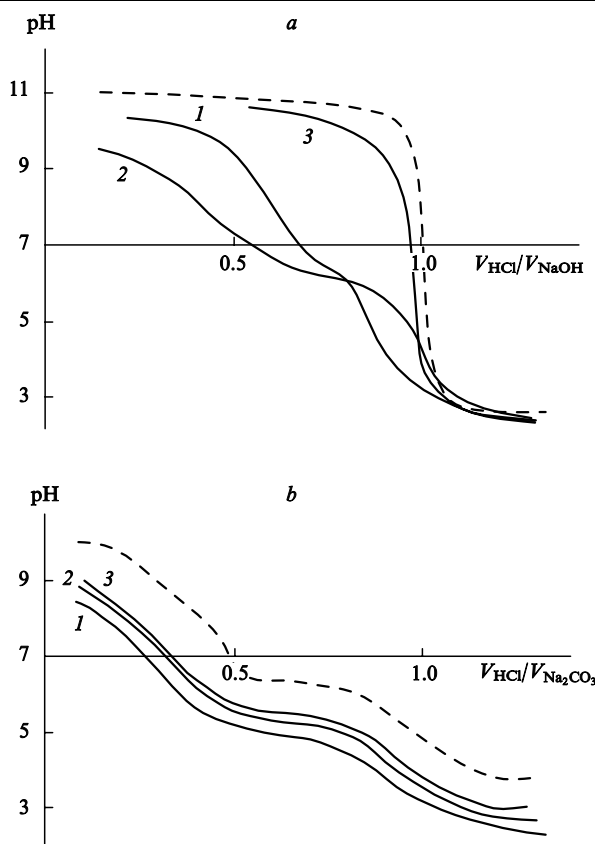


Рис. 23. Кривые потенциометрического титрования 0.05 N раствором HCl раствора NaOH (а) и Na_2CO_3 (б) после встряхивания 20 мл 0.05 N NaOH и Na_2CO_3 с 1 г АУ-1 (1), АУ-2 (2) и АУ-9 (3). Пунктиром показаны кривые титрования исходных растворов NaOH и Na_2CO_3

Таблица 5. Количество кислых поверхностных групп, нейтрализуемых раствором Na_2CO_3 (a_N), и число ПАЦ (a_m) на образцах АУ, откачанных при температуре 673 К

Образец	a_N , мг-экв $\cdot$ г $^{-1}$	a_m , ммоль $\cdot$ г $^{-1}$
АУ-1	0.12	0.16
АУ-2	0.16	0.21
АУ-2 (окисленный)	0.50	0.44
АУ-6	0.18	0.20
АУ-7	0.09	0.08
АУ-8	0.04	0.05
АУ-9	0.18	0.20

сильное влияние инертные электролиты, например KCl , добавленный в раствор KOH .⁷¹ Механизм действия инертных электролитов остается неясным, поэтому в работе⁷¹ в основном использовали данные, полученные при нейтрализации раствором Na_2CO_3 относительно сильнокислых групп.

В табл. 5 приведены концентрации кислых поверхностных групп, нейтрализуемых раствором Na_2CO_3 (a_N), а также количество ПАЦ, определенное из изотерм адсорбции паров воды на АУ после предварительного прогрева при температуре 673 К. Видно, что эти величины достаточно близки, и вполне вероятно, что выпуклый участок на изотерме адсорбции паров воды на АУ, откачанных при температуре 673 К, обусловлен адсорбцией молекул воды на ПАЦ, роль которых играют относительно сильнокислые карбоксильные группы,⁴⁷ не разрушаемые при нагреве до 673 К. Для непористой графитированной сажи Вулкан-7Н количество поверхностных групп, нейтрализуемых раствором Na_2CO_3 , составляет 0.005 ± 0.002 мг-экв $\cdot$ г $^{-1}$, что согласуется с данными по адсорбции паров воды ($a_m = 0.004$ ммоль $\cdot$ г $^{-1}$).

Корреляция между числом кислых групп, определяемым кондуктометрическим титрованием, и величиной адсорбции в точке b (по БЭТ) выпуклого участка изотермы адсорбции паров воды отмечалось также в работе⁴⁵ при изучении теплот погружения полимерного АУ в воду.

Хотя количественный анализ результатов титрования слабокислых групп затруднен, однако можно сделать качественные выводы. Для АУ-9 кривые титрования имеют обычную форму, характерную для титрования сильных оснований сильной кислотой. При этом количество кислых групп, нейтрализуемых растворами NaOH и Na_2CO_3 , близко, т.е. поверхность АУ-9 содержит в основном сильнокислые группы, неудаляемые при прогреве до 673 К. Адсорбционные свойства АУ-9 по отношению к парам воды практически не зависят от температуры откачки, т.е. адсорбция происходит на термостабильных сильнокислых группах.

Ранее было показано, что откачка АУ-1 при 673 К приводит к заметному уменьшению числа ПАЦ, а хемосорбция молекул воды практически восстанавливает количество ПАЦ. Результаты изучения нейтрализации кислых групп согласуются, с нашей точки зрения, с высказанным предположением. При встряхивании АУ-1 с NaOH часть поверхностных групп переходит в раствор в виде Na_2CO_3 . Это является результатом взаимодействия NaOH со слабокислыми группами (комплексной угольной кислотой $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$) на поверхности АУ-1. Связь между количеством воды, необратимо адсорбируемой АУ, и количеством поверхностных кислородных групп, разлагающихся при нагреве с выделением CO_2 , отмечалась и при изучении адсорбции воды на АУ, модифицированных перманганатом калия и азотной кислотой.⁴⁴

3. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Адсорбционные свойства АУ по отношению к парам воды определяются не общим содержанием кислорода, а некоторой его активной долей. Оценка активной доли кислорода может быть проведена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Образец АУ измельчали в агатовой ступке и наносили на подложку в виде взвеси в воде или этиловом спирте. После испарения жидкости подложка с образцом вводилась в шлюзовую камеру спектрометра ESCA-3 MARK-2 (фирма VG, Великобритания). Анализ проводили после откачки АУ до давления 10^{-9} Па. Источником ионизации служило рентгеновское излучение (K_{α} -линия магния) с энергией $h\nu = 1253$ эВ. Спектры калибровали по внешнему стандарту (пик $\text{C } 1s$ (285.0 эВ) от слоя углеводородов на золотой подложке). Снимались спектры $\text{O } 1s$ на АУ до и после прогрева образца до 650 К, находящегося на подложке в камере спектрометра. Относительную концентрацию O/C определяли по отношению площадей пиков с учетом соответствующих сечений ионизации. Одновременно со спектром $\text{O } 1s$ с помощью встроенного масс-спектрометра снимали масс-спектры десорбирующихся веществ. Спектр кислорода имеет сложный характер. Детальная его расшифровка осложняется трудностями, связанными с калибровкой составляющих пика, однако можно отметить, что при нагревании образца составляющая спектра с большей энергией связи резко уменьшается⁷² и при этом наблюдается выделение H_2O и CO_2 . Из соотношений $\text{O} : \text{C}$ в исходном и прогретом АУ оценивают количество удаляемого кислорода.

В табл. 6 в качестве примера приведены соотношения $\text{O} : \text{C}$ на некоторых АУ, а также на АУ-1, подвергнутом термообработке в аргоне при температурах от 1273 до 2273 К, окислению во влажном воздухе при температуре 623 К и обеззоливанию с помощью HCl и последовательно HCl и HF . Как видно из таблицы, при нагревании исходного АУ-1 до 673 К большая часть кислорода остается в АУ, в то время как число ПАЦ по адсорбционным данным, как было показано выше (см. табл. 4), уменьшается почти в 2 раза. Из этого следует, что роль ПАЦ на этом АУ играют в основном нестойкие кислородсодержащие группы, удаляемые при нагревании до 673 К, в частности, хемосорбированная вода. Полное содержание кислорода в АУ-1 обеспечивает число ПАЦ на уровне 0.30 ммоль $\cdot$ г $^{-1}$. После удаления 14% кислорода число ПАЦ уменьшается до 0.16 ммоль $\cdot$ г $^{-1}$, т.е. адсорбционно-активный кислород составляет около четверти от общего содержания, что согласуется с данными Бема.⁴⁷

Таблица 6. Соотношения $\text{O} : \text{C}$, рассчитанные для некоторых АУ из спектров рентгеновских фотоэлектронов, до и после прогрева АУ

Образец	Способ обработки	Соотношение $\text{O} : \text{C}$, %	
		до прогрева	после прогрева
АУ-1	Без обработки	13.7	11.8
	Термообработка при		
	1773	8.0	8.0
	2073	3.0	3.0
	Окисление	12.3	10.9
	Обеззоливание с помощью		
	HCl	12.5	10.5
	$\text{HCl} + \text{HF}$	7.4	5.1
АУ-2	Без обработки	20.0	—
АУ-У-1	»	15.0	—
АУ-10	»	39.0	—

Обработка АУ в токе влажного воздуха при температуре 623 К не приводит к увеличению общего содержания кислорода (см. табл. 6), оно даже несколько уменьшается за счет удаления части поверхностных кислородсодержащих групп при нагреве образца. Однако относительное изменение концентрации О/С, вызванное прогревом, при этом уменьшается от 0.14 до 0.11. Таким образом, процесс окисления в токе влажного воздуха при 623 К приводит не к росту общего количества кислорода, а к увеличению относительного количества термостойких кислородсодержащих групп в АУ. Это и стабилизирует число ПАЦ для окисленного АУ при нагреве его от 293 до 673 К (см. табл. 4).

V. Влияние адсорбции паров воды на параметры микрокристаллической структуры активных углей

Ценную информацию о механизме адсорбции молекул воды, о местонахождении ПАЦ, а также о взаимосвязи микропористой структуры с микрокристаллической структурой адсорбентов можно получить при рентгенографических исследованиях АУ при адсорбции паров воды.

Углеродные адсорбенты, как правило, состоят из аморфного углерода и кристаллических участков (кристаллитов), грани которых могут образовывать стенки микропор. На рентгенограммах аморфная часть проявляется в фоновом рассеянии, в то время как структура кристаллитов характеризуется двумя отражениями — более интенсивным рефлексом (002), по величине угла которого можно определить расстояние между графитоподобными слоями (d), и слабым рефлексом (10), ответственным за упорядоченность атомов в графитоподобных слоях.⁷³ Рефлекс (10) представляет, по сути, полосу, обычно включающую несколько неразрешенных между собой линий — (100), (004), (110). По ширине рефлекса (002) оценивают рентгеновский параметр L_c , характеризующий «высоту» кристаллитов, т.е. размеры призматических граней кристаллитов, а по ширине полосы (10) — параметр L_a , характеризующий размеры базисных граней кристаллитов. Относительная интенсивность отражения свидетельствует о степени кристалличности углеродного материала.^{73,74}

На основании того, что при покрытии поверхностными оксидами рентгенограммы АУ не изменяются, было высказано предположение,⁷⁵ что кислород находится на краевых углах шестиугольников из атомов углерода. Если принять это предположение, то, учитывая, что определенная часть кислорода должна входить в состав ПАЦ, получим, что расстояния между ними (l_m) должны быть одного порядка с размерами кристаллитов L_a . В первом приближении величину l_m можно оценить в предположении равномерного распределения ПАЦ по полной поверхности АУ ($S_g + S_m$).

В табл. 7 приведены в качестве примера полные поверхности ($S_g + S_m$) АУ, определенные по изотермам адсорбции азота при температуре 77 К, количества ПАЦ (a_m), определенные по изотермам адсорбции паров воды при 293 К, расстояния между ними (l_m) и для сравнения параметры L_a и полуширины (χ) щелей для щелевидной модели пор. Из таблицы видно, что средние расстояния между ПАЦ для большинства АУ лежат в относительно небольшом интервале и в среднем близки к размерам кристаллитов L_a , формирующих структуру АУ. Параметры L_a изученных АУ согласуются с величинами, приведенными в работе⁷⁶ для различных АУ.

Сравнительный рентгеноструктурный анализ различных АУ при адсорбции паров воды может выявить изменения адсорбентов, вызываемые адсорбцией молекул воды. При адсорбции паров воды на некоторых АУ происходит уменьшение межплоскостного расстояния,⁷⁷ однако не ясно, является ли это общей чертой всех АУ и в чем заключается физический смысл этих изменений.

Таблица 7. Полная поверхность ($S_g + S_m$), количество ПАЦ (a_m), расстояние между ними (l_m), рентгеноструктурный параметр L_a и средняя полуширина χ для некоторых из изученных АУ

АУ	$(S_g + S_m)$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	a_m , $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	l_m , нм	χ , нм	L_a , нм
1	494	0.30	1.65	0.71	2.10
2	987	0.41	2.00	0.42	2.20
4	435	0.48	1.23	10.28	1.86
5 ^a	820	0.16	2.92	0.73	—
6	1363	0.60	1.94	0.24	2.20
7	1058	0.41	2.07	0.64	3.30
8	1070	0.21	2.90	0.87	3.70
9	934	0.20	2.79	0.52	—
10	1019	0.53	1.79	0.54	2.36

^a Расчет проведен по уравнению Дубинина—Стекли. Расчет по двучленному уравнению теории объемного заполнения дает значение для полной поверхности, равное $713 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и $\chi = 0.85 \text{ нм}$.

Результаты сравнительного рентгеноструктурного анализа АУ приведены на рис. 24 и 25. Рентгенограммы АУ снимались на дифрактометре ДРОН-3М на излучении CuK_α (Ni-фильтр) по схеме отражения от плоского образца, предварительно измельченного и втертого в круглую кювету. Измерения проводили при комнатной температуре, образцы перед измерениями высушивали при 373 К, затем насыщали парами воды в течение 48 ч. Определяли величины межслоевых расстояний d и отнесенные к фону интенсивности (I) полосы (10) для высушенных при 373 К образцов, а также для образцов, насыщенных парами воды.

На рис. 24 и 25 среди прочих приведены данные рентгенографических измерений для АУ, не представленных в табл. 2 и 3. Параметр d для изученных высушенных образцов изменялся в интервале от 0.355 нм для сажи П267-Э до 0.462 нм для супермикропористого АУ-С.

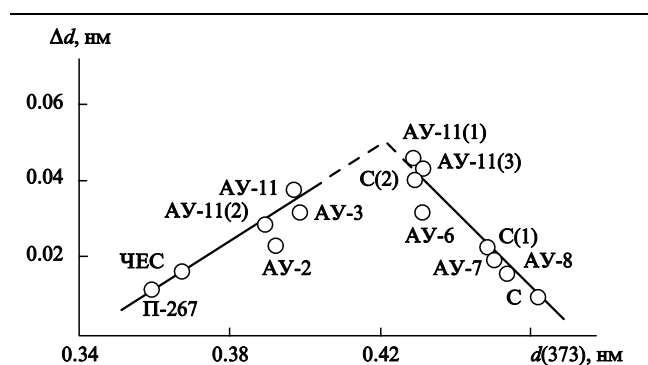


Рис. 24. Зависимость величины $\Delta d = d(373) - d(\text{H}_2\text{O})$ для образцов, высушенных при температуре 373 К ($d(373)$) и образцов, насыщенных парами воды ($d(\text{H}_2\text{O})$) от величины $d(373)$. Обозначения точек соответствуют обозначениям АУ, принятым в табл. 2 и 3. Дополнительные обозначения: П — промышленная сажа типа П267-Э, «ЧЕС» — сажа типа «Чесакарб» производства Чехии, С(1) — модификация супермикропористого АУ-С, С(2) — АУ-С, обработанный концентрированной HNO_3 , АУ-11(1) и АУ-11(2) — образцы АУ-11, обработанные при температуре 1173 К в атмосфере Ar и NH_3 соответственно, а АУ-11(3) — АУ-11, обработанный концентрированной HNO_3 .

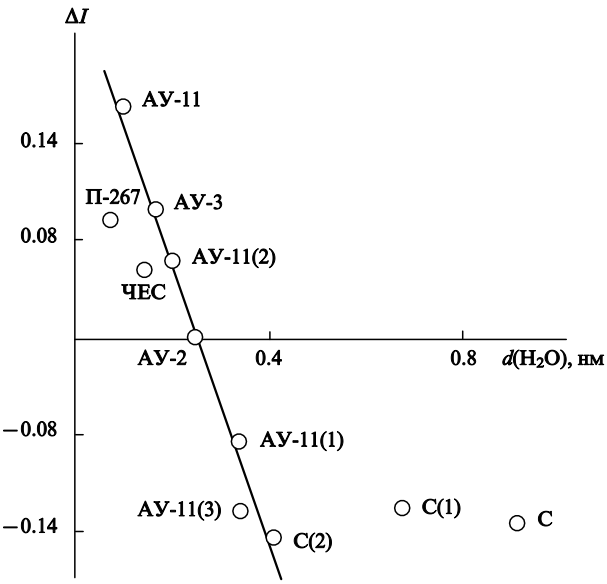


Рис. 25. Зависимость разницы между интенсивностями $\Delta I = I(\text{H}_2\text{O}) - I(373)$ для образцов, насыщенных парами воды ($I(\text{H}_2\text{O})$) и высушенных при температуре 373 К ($I(373)$) от величины $d(\text{H}_2\text{O})$ для влажных образцов. Обозначения те же, что на рис. 24

Из приведенных рисунков видно, что изменения межплоскостных расстояний (Δd) и интенсивностей полосы (10) — ΔI , происходящие после насыщения различных АУ парами воды, имеют общие черты. При адсорбции молекул воды среднее межплоскостное расстояние d всегда уменьшается, причем влажные образцы имеют более близкие значения d , чем сухие. Вероятно, молекулы воды, размер которых лишь незначительно меньше расстояния между графитоподобными слоями, влияют на расположение краевых атомов углерода, находящихся на дефектной поверхности кристаллитов, что вносит вклад в изменение среднего межплоскостного расстояния.

Значение разницы Δd растет с увеличением d до некоторой предельной величины, а затем уменьшается (рис. 24). В то же время отнесенная к фону интенсивность полосы (10) для одних образцов возрастает (ΔI положительна), а для других — падает (ΔI отрицательна) (рис. 25). Зависимость ΔI от d влажных образцов для большинства исследованных АУ близка к линейной (из общей зависимости выпадают образцы с максимальной величиной d). Такой характер изменений Δd и ΔI от d можно объяснить на основе следующей схемы (рис. 26). Для образцов с малой величиной d адсорбция молекул воды на краевых дефектах графитоподобных слоев приводит к уменьшению межплоскостного расстояния и одновременно улучшает упорядоченность взаимного расположения слоев (рис. 26,а). Для образцов с промежуточными значениями d возможно уменьшение d , практически не сопро-

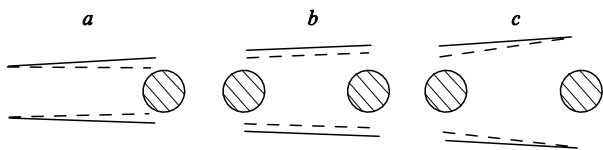


Рис. 26. Схематическое расположение молекул воды у графитоподобных слоев на краях кристаллитов. Сплошные и штриховые линии показывают соответствующее расположение графитоподобных слоев до и после адсорбции молекул воды

вождаемое упорядочиванием сеток (рис. 26,б). Для образцов с большими величинами d адсорбция молекул воды может привести к уменьшению межплоскостного расстояния с одновременным искажением взаимного расположения слоев (рис. 26,с). При дальнейшем увеличении d адсорбция молекул воды не оказывает влияния на величину d .

Таким образом, характер изменения межплоскостного расстояния d и относительной интенсивности I полосы (10) после адсорбции паров воды, подтверждает предположение, что адсорбция происходит со стороны призматических граней кристаллитов, где расположены краевые дефекты. Этот вывод подтверждается также данными о влиянии адсорбции молекул воды на параметр L_a , характеризующий размер базисных граней кристаллитов. В табл. 8 приведены параметры L_a и L_c для некоторых образцов АУ, высушенных при 373 К и насыщенных водой. Видно, что во всех случаях параметр L_a увеличивается при адсорбции паров воды и относительный рост $\Delta L/L_a$ тем больше, чем больше L_a . В то же время величина L_c изменяется слабо и нерегулярно. Приведенные результаты свидетельствуют об удлинении и усовершенствовании углеродных слоев при адсорбции молекул воды.

Сочетание рентгеноструктурного анализа при адсорбции паров воды с определением изотерм адсорбции при изучении процесса формирования пористой АУ на стадиях карбонизации и активации в некоторых случаях позволяет показать наличие бимодального распределения микропор некоторых АУ, связанного с наличием двух независимых структур.⁷⁸ Наряду с обычными микропорами, определяемыми по изотермам адсорбции паров азота, в некоторых АУ могут существовать ультрамикропоры, определяемые по изотермам адсорбции паров воды.⁷⁸ Это связано с чувствительностью адсорбции молекул воды к размерам микропор особенно малых размеров при низких относительных давлениях. Изотерма адсорбции паров воды на таких АУ имеет характерную «волнообразную» форму, в то время как изотерма адсорбции паров азота при 77 К имеет обычный вид.^{78, 79}

Таким образом, можно сказать, что в определенном смысле изотермы адсорбции паров воды более чувствительны к особенностям пористой структуры, чем изотермы адсорбции других адсорбтивов, что позволяет выявлять тонкие детали структуры УА. Позднее к такому же выводу пришли Наоно и Хакуман⁸⁰ при изучении пористой структуры силикагелей, а также оксидов железа и титана.

В целом можно констатировать, что различия в механизмах адсорбции паров азота и воды на УА проявляются в различном влиянии химического состояния поверхности и пористой структуры УА на форму изотермы адсорбции паров азота и воды. Поэтому экспериментальные данные по адсорбции паров азота и воды, дополняя друг друга, позволят дать более полную и детальную характеристику пористой структуры УА.

Таблица 8. Рентгеновские параметры L_a и L_c для образцов, высушенных при 373 К и насыщенных водой

Образец	L_a , нм		L_c , нм	
	373 К	H ₂ O	373 К	H ₂ O
АУ-1	2.10	2.55	1.82	1.79
АУ-6	2.20	3.10	0.98	1.02
АУ-7	3.30	4.39	0.89	0.94
АУ-8	3.70	5.00	0.75	0.94
АУ-10	2.36	2.64	1.02	1.02
АУ-С	2.14	3.67	0.89	0.86
АУ-У-2	1.78	2.34	1.64	1.58

Данные, полученные при рентгеноструктурных измерениях, согласуются с предложенными ранее схемами заполнения объема микропор водой. Близость величин L_a и L_m , с одной стороны, и сравнение их с величинами χ , с другой, показывает (см. табл. 7 и 8), что для большинства АУ расстояния между ПАЦ больше полуширины микропор, поэтому заполнение объема микропор молекулами воды будет происходить с образованием мостиковых связей между ПАЦ, расположенными на противоположных стенках микропор. Таким образом, характер заполнения объема пор водой зависит от соотношения между шириной щелевидных пор и поверхностной концентрацией ПАЦ, которая, в свою очередь, определяется средним размером кристаллитов, формирующих пористую структуру активных углей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 94-03-09550).

Литература

1. С.Грег, К.Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. Мир, Москва, 1984. С.105
2. J.Carrido, A.Linares-Solana, J.M.Martin-Martinez, M.Molina-Sabio, F.Rodriguez-Reinoso, R.Torregrosa. *Langmuir*, **3** (1), 76 (1987)
3. M.M.Dubinin. *Prog. Surf. Membr. Sci.*, **9**, 1 (1975)
4. M.M.Dubinin. *Carbon*, **21**, 359 (1983)
5. М.М.Дубинин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **9** (1991)
6. Е.Д.Заверина, М.М.Дубинин. *Журн. физ. химии*, **12**, 397 (1938)
7. J.C.Petit, Y.Bahaddi. *Carbon*, **31**, 821 (1993)
8. М.М.Дубинин. *Физико-химические основы сорбционной техники*. Госхимтехиздат, Москва; Ленинград, 1932. С.366
9. P.Kubelka. *Kolloidn. Z.*, **55**, 129 (1931)
10. J.W.Mc Bain, J.L.Porter, R.F.Sessions. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2294 (1933)
11. E.O.Wiig, A.J.Juhola. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 561 (1949)
12. A.J.Juhola, A.J.Polumbo, S.B.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 61 (1952)
13. A.J.Juhola. In *Abstracts of Reports of the 15th Biennial Conference on Carbon*. Pennsylvania State University, Philadelphia, PA, 1981. P. 216, 260
14. C.Pierce, R.N.Smith. *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 784 (1950)
15. М.М.Дубинин. *Успехи химии*, **24**, 513 (1955)
16. О.Кадлец. В кн. *Адсорбция в микропорах*. Наука, Москва, 1983. С.75
17. С.Г.Чепурной. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1225 (1984)
18. Л.Н.Савельев. *Химия тв. топлива*, 104 (1979)
19. G.J.Joung, J.J.Chessik, F.H.Healey, A.C.Zettlemoyer. *J. Phys. Chem.*, **58**, 313 (1954)
20. А.И.Сарахов, М.М.Дубинин, Ю.Ф.Березкина, Е.Д.Заверина. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 974 (1961)
21. М.М.Дубинин. *Carbon*, **18**, 355 (1980)
22. Г.А.Андреева, Н.С.Поляков, М.М.Дубинин, К.М.Николаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2193 (1981)
23. J.J.Mahle, D.K.Friday. *Carbon*, **27**, 835 (1989)
24. St.S.Barton, J.E.Koresh. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 1147 (1983)
25. St.S.Barton, J.E.Koresh. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 1165 (1983)
26. G.Rychlicki. *Pol. J. Chem.*, **63**, 255 (1989)
27. R.Dobrovolski, M.Jaroniec, A.Swiatkowski. *Monatsh. Chem.*, **121**, 971 (1990)
28. R.C.Bansal, M.Muradia, B.C.Kaistha. *Indian J. Chem. A, Inorg. Phys. Theor. Anal.*, **23**, 896 (1984)
29. А.М.Волощук, М.М.Дубинин, Т.А.Московская, Г.К.Ивахнюк, Н.Ф.Федоров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 277 (1988)
30. А.М.Волощук, М.М.Дубинин, Т.А.Московская, А.О.Ларионова, Л.А.Шилкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2203 (1988)
31. М.М.Дубинин, Т.И.Изотова, О.Кадлец, О.Л.Крайнова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1232 (1975)
32. H.F.Stoeckli, P.Rebstein, L.Ballerini. *Carbon*, **28**, 907 (1990)
33. R.Sh.Mikhail, St.Brunauer, E.E.Bodor. *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 45 (1968)
34. Р.Ш.Вартапетян, А.М.Волощук, М.М.Дубинин, Т.А.Московская. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1961 (1988)
35. А.В.Киселев, Н.В.Ковалева. *Журн. физ. химии*, **30**, 2775 (1956)
36. А.В.Киселев, Н.В.Ковалева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 989 (1959)
37. Л.В.Головко, Г.Р.Юрченко, Н.В.Борисенко, В.А.Поважный, А.А.Чуйко. *Укр. хим. журн.*, **54**, 1141 (1988)
38. Н.Ф.Федоров, Г.К.Ивахнюк, О.Э.Бабкин. В кн. *Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. (Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещания)*. ВНИТИ углеродных сорбентов, Пермь, 1991. С.26
39. С.К.Гордеев, Е.П.Смирнов. *Журн. прикл. химии*, **43**, 1657 (1973)
40. Г.Г.Маленков, М.М.Дубинин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1474 (1984)
41. Р.Ш.Вартапетян, А.М.Волощук, А.А.Исирикян, Н.С.Поляков. *Коллоид. журн.*, **55**, 191 (1993)
42. Г.А.Андреева, Р.Ш.Вартапетян, А.М.Волощук, М.М.Дубинин, Н.С.Поляков, В.В.Серпинский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1474 (1983)
43. Р.Ш.Вартапетян, А.М.Волощук, Г.А.Петухова, Н.С.Поляков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2048 (1993)
44. A.M.Yossef, T.M.Ghazy, Th.El-Nabarawy. *Carbon*, **20**, 113 (1982)
45. A.C.Zettlemoyer, P.Pendleton, E.J.Micale. In *Proceedings of Symposium on Adsorption Solution Honour Prof. D.H. Everett.*, Bristol, 1982, London, 1983. P.113
46. S.S.Barton, M.J.B.Evans, J.Holland, J.E.Koresh. *Carbon*, **22**, 265 (1984)
47. H.P.Boehm. *Adv. Catal. Relat. Subj.*, **16**, 179 (1966)
48. J.R.Dacey, J.C.Clunie, D.G.Thomas. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **54**, 250 (1958)
49. R.N.Smith, C.Pirce, C.D.Joel. *J. Phys. Chem.*, **58**, 298 (1954)
50. Ю.А.Зарифьян, В.Ф.Киселев, И.И.Лежнев, И.С.Новикова, Г.Г.Федоров. *Докл. АН СССР*, **143**, 1358 (1962)
51. Р.Ш.Вартапетян, А.М.Волощук, М.М.Дубинин, Т.С.Якубов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1934 (1987)
52. М.М.Дубинин, А.А.Исирикян, Н.И.Регент. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 233 (1987)
53. A.S.Coolidge. *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 708 (1927)
54. Н.Н.Авгуль, О.М.Джигит, А.В.Киселев, К.Д.Щербакова. *Докл. АН СССР*, **92**, 105 (1953)
55. С.В.Кафтанов, С.Н.Федосеев. *Химия тв. топлива*, 83 (1976)
56. P.L.Walker, J.Janow. *J. Colloid. Interface Sci.*, **28**, 449 (1968)
57. В.В.Гурьянов, М.М.Дубинин, М.С.Мисин. *Журн. физ. химии*, **50**, 203 (1976)
58. R.Tsunoda. *J. Colloid. Interface Sci.*, **137**, 2 (1990)
59. Р.Ш.Вартапетян, А.М.Волощук, М.М.Дубинин, Л.А.Чекулина, С.Г.Чепурной. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2407 (1986)
60. P.N.Mukherjee, S.P.Nandi, A.Lahiri. *J. Sci. Ind. Res., Sect. B-C*, **15**, 638 (1956)
61. Н.В.Кельцев. В кн. *Основы адсорбционной техники*. Химия, Москва, 1976. С.49
62. A.N.Ainscough, D.Dollimore. *Langmuir*, **3**, 708 (1987)
63. М.М.Дубинин, К.М.Николаев, Г.А.Петухова, Н.С.Поляков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 31 (1991)
64. М.М.Дубинин, Н.С.Поляков, О.Кадлец, Л.И.Катаева, Г.А.Петухова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1373 (1993)
65. R.B.Anderson, P.H.Emmett. *J. Phys. Chem.*, **56**, 756 (1952)
66. W.R.Smith, M.H.Polley. *J. Phys. Chem.*, **60**, 689 (1956)
67. P.C.Pinoli, J.G.Moncur, D.G.Mc Kinsty. In *Abstracts of Reports of the 15th Biennial Conference on Carbon*. Pennsylvania State University, Philadelphia, PA, 1981. P.296
68. M.Starsinic, R.L.Taylor, P.L.Walker, P.C.Painter. *Carbon*, **21**, 69 (1983)
69. Y.Otake, R.G.Jenkins. *Carbon*, **31**, 109 (1993)
70. B.R.Puri, M.S.Kumari, K.C.Karla. *J. Indian Chem. Soc.*, **49**, 127 (1972)
71. S.S.Barton, B.H.Harrison, L.Pink, J.R.Sellors, D.Renur. In *Abstracts of Reports of the 14th Biennial Conference on Carbon*. The Pennsylvania State University, Philadelphia, PA, 1979. P.1
72. Р.Ш.Вартапетян, А.М.Волощук, М.М.Дубинин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1447 (1984)

73. U.Hoffman, G.Ohlerich. *Angew. Chem.*, **62**, 16 (1950)
74. M.Smisek, S.Gerny. *Active Carbon Manufacture Properties and Applications*. Elsevier, Amsterdam, 1970
75. А.И.Китайгородский. *Рентгеноструктурный анализ мелко-кристаллических и аморфных тел*. Гос. изд-во технико-теоретической лит-ры (ГИТТЛ), Москва; Ленинград, 1952
76. А.С.Шварцман, А.М.Рутман, В.А.Ермолаев, А.С.Фиалков. *Журн. прикл. химии*, 353 (1986)
77. K.Kaneko, T.Suzuki, T.Fujiwara, K.Nishikowa. In *Proceedings of the Symposium on Characterization of Porous Solids (COPS-II)*. Alikante. 1990. P.38
78. Р.Ш.Вартапетян, А.М.Волощук. В кн. *Современные проблемы теории адсорбции. (Тр. седьмой междунаро. конф. по теоретическим вопросам адсорбции)*. ПАИМС, Москва, 1995. С.28
79. Р.Ш.Вартапетян, А.М.Волощук, Н.А.Лимонов, Ю.А.Романов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 473 (1993)
80. H.Naono, M.Hakuman. *J. Colloid. Interface Sci.*, **158**, 19 (1993)

ADSORPTION MECHANISM OF WATER MOLECULES ON CARBON ADSORBENTS

R.Sh.Vartapetyan, A.M.Voloshchuk

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninskii Prosp., 117915 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-5308

The results of studies on the mechanism of adsorption of water molecules by nonporous and microporous carbon adsorbents carried out using various physicochemical methods are surveyed. The influence of the chemical state of the surface and the porous structure of the adsorbents on the heat of adsorption and the mechanism of filling of the carbon surface and micro- and mesopores of carbon adsorbents are analysed. The nature of primary adsorption sites and the influence of adsorption of water molecules on X-ray diffraction parameters (microcrystalline texture) of carbon adsorbents are studied. The methods of investigation of porous structure and chemical state of the surface of carbon adsorbents based on analysis of water vapour adsorption isotherms are considered.

Bibliography — 80 references.

Received 22nd May 1995