

УДК 541.183.26

Виргиния АРРО, И. АРРО

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДсорбЦИИ АЗОТА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

(Представил О. Эйзен)

Известно, что оксиды некоторых металлов III группы периодической системы, в частности Al_2O_3 , Ga_2O_3 и In_2O_3 , хорошие катализаторы и адсорбенты, но их свойства, кроме оксида алюминия изучены мало.

В данной работе исследовалась низкотемпературная адсорбция азота на α - и β -модификациях оксидов галлия и на оксиде индия.

α -Модификация оксида галлия со структурой корунда была синтезирована прокаливанием нитрата галлия ос.ч. при температуре 400—450 °С. Полученный оксид промывали дистиллированной водой до прекращения реакции на NO_3^- и высушивали при температуре 120 °С. Исследовали два образца α -модификации оксида галлия: один — сразу после его изготовления, другой — после годовичного хранения в нормальных лабораторных условиях.

Структура α - и β -модификаций оксида галлия была установлена рентгеноструктурным анализом. Моноклинная β -модификация оксида галлия и оксид индия (кристаллизуется в кубической решетке) были ос. ч.

До измерения все адсорбенты подвергали дегазации в течение 24 ч в потоке гелия при температуре 250 °С. Время дегазации свежеприготовленной α -модификации оксида галлия увеличивали еще вдвое, т. е. 48 ч, чтобы изучить влияние длительного нагревания на свойства ее поверхности.

Количество адсорбированного азота V_a при температуре -196 °С измеряли в пределах относительных давлений p/p_0 от 0,018 до 0,545 с помощью хроматографической установки «Сорбтометр ЕМ-31». На основе экспериментальных данных строили изотермы низкотемпературной адсорбции азота (рис. 1).

Все полученные изотермы, согласно классификации Брунауэра [1], относятся к II типу и имеют довольно длинный прямолинейный участок. Начальная точка этого прямолинейного участка, обозначенная на рис. 1 буквой «В» [1], указывает на окончание заполнения монослоя. Поэтому адсорбция в точке В (V_B) равна емкости монослоя (V_m). Значение V_B для очень многих систем хорошо согласуется со значением V_m , рассчитанным по уравнению БЭТ:

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}, \quad (1)$$

где C — постоянная, связанная с теплотой адсорбции.

В данной работе емкость монослоя азота на исследованных оксидах определяли в точке В и графически вычисляли по уравнению БЭТ (1) в линейной области графика до относительного давления 0,3. Кроме того,

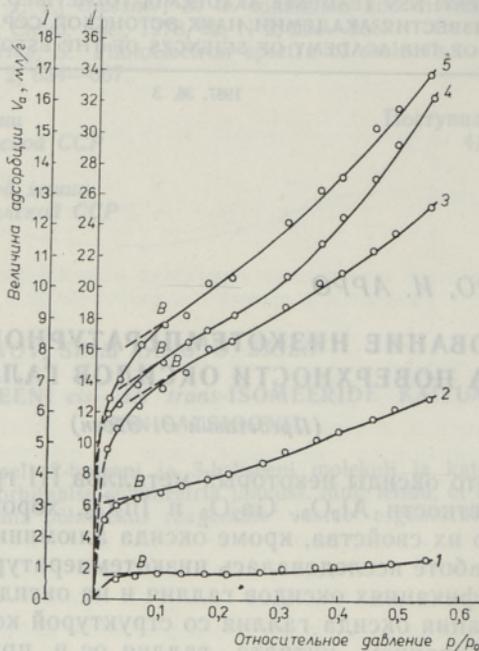


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при -196°C на In_2O_3 (I, 1); $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (I, 2); $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ годичной выдержки (II, 3); свежеприготовленном $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, время дегазации 48 ч (II, 4); свежеприготовленном $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, время дегазации 24 ч (II, 5).

по уравнению БЭТ определяли постоянную C . С использованием полученных значений емкостей монослоя вычисляли удельные поверхности исследованных оксидов по формуле:

$$S = V \cdot \omega_0, \quad (2)$$

где S — удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$; V — емкость монослоя, $\text{мл}/\text{г}$; ω_0 — площадь, покрываемая монослоем 1 см^3 азота, которая была принята равной $4,39 \text{ м}^2$ [2].

Сравнение полученных результатов показало, что значение V_B и V_m довольно хорошо согласуются между собой для всех исследованных оксидов (табл. 1). Это объясняется резким изгибом изотерм, позволяю-

Таблица 1

Оксид	Емкость монослоя, мл/г		C	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$		
	V_B	V_m		S_B	$S_{\text{БЭТ}}$	S_t
In_2O_3	0,79	0,74	192	3,9	3,2	3,2
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	3,3	3,3	100	14,5	14,5	14,9
$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (годовой выдержки)	13,0	12,9	111	57,1	56,6	55,7
$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (свежеприготовленный, время дегазации 24 ч)	16,6	16,8	99	72,9	73,8	73,1
$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (свежеприготовленный, время дегазации 48 ч)	14,8	14,7	96	65,0	64,5	63,4

щим легко определить точку B , и их положением в области давлений, соответствующих линейному участку графика БЭТ [3].

α -Модификация оксида галлия, приготовленная разложением нитрата галлия, имеет значительно бóльшую удельную поверхность, чем β -модификация. При хранении в нормальных лабораторных условиях и при нагревании удельная поверхность α -модификации оксида галлия заметно снижалась (примерно до 25%). Такое изменение удельной поверхности в процессе нагревания необходимо учитывать при проведении адсорбционных исследований. Поэтому в настоящей работе более подробно исследовали зависимости удельной поверхности свежеприготовленного α -Ga₂O₃ от температуры и времени нагревания (табл. 2).

Таблица 2

Свежеприготовленный Ga ₂ O ₃		
температура дегазации, °С	время дегазации, ч	удельная поверхность, м ² /г
60	2	65
100	2	71
150	2	73
200	2	74
250	2	78
250	24	74
250	48	65
350	2	72
400	4	56
400	8	55
400	12	53

Из данных табл. 2 видно, что подходящие температуры дегазации α -Ga₂O₃ находятся в пределах от 150 до 250 °С. Если в интервале указанных температур нагревание длится меньше 24 ч, то заметных изменений в величине удельной поверхности нет. Уменьшение удельной поверхности примерно на 10% наблюдается при нагревании адсорбента при 250 °С до 48 ч. Использование более высоких температур (400 °С) для дегазации α -Ga₂O₃ вызывает уже в течение сравнительно короткого времени (4 ч) уменьшение величины удельной поверхности примерно на 25%.

Для получения информации о пористости исследованных адсорбентов использовали t -метод Липпинса [4], так как полученные нами значения константы S уравнения БЭТ для оксидов галлия и индия (табл. 1) находятся в тех же пределах, что и установленные в [4].

Для вычисления статистической плотности t адсорбированного слоя пользовались уравнением [5]

$$t = \left(\frac{13,99}{0,034 - \lg p/p_0} \right)^{1/2} \quad (3)$$

При отсутствии на поверхности адсорбента микропор и капилляров зависимость V_a/t является линейной и кривая пересекает нулевую точку. Величина удельной поверхности может быть вычислена тогда по тангенсу угла наклона прямой по формуле

$$V_a = \frac{S}{15,47} \cdot t \quad (4)$$

Кривая зависимости V_a/t для оксида индия и β -модификации оксида галлия пересекает нулевую точку и является прямолинейной во всей исследованной области (рис. 2). Вычисленные по тангенсу угла наклона V_a/t -кривой удельные поверхности S_t этих оксидов (табл. 1) отличаются от удельных поверхностей $S_{БЭТ}$ не более чем на 3%. Такое довольно хорошее совпадение подтверждает правильность выбора t -кривой.

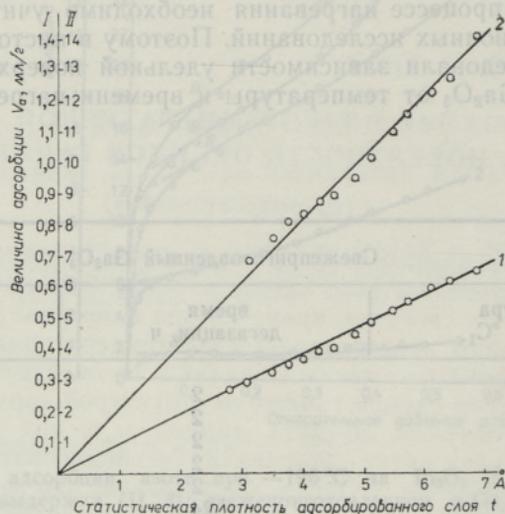


Рис. 2. V_a/t -кривые адсорбции азота на In_2O_3 (I, 1) и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (II, 2).

Все V_a/t -кривые для исследованных α -модификаций оксида галлия имеют отклонения от прямолинейности (рис. 3), что свидетельствует о пористой структуре образцов.

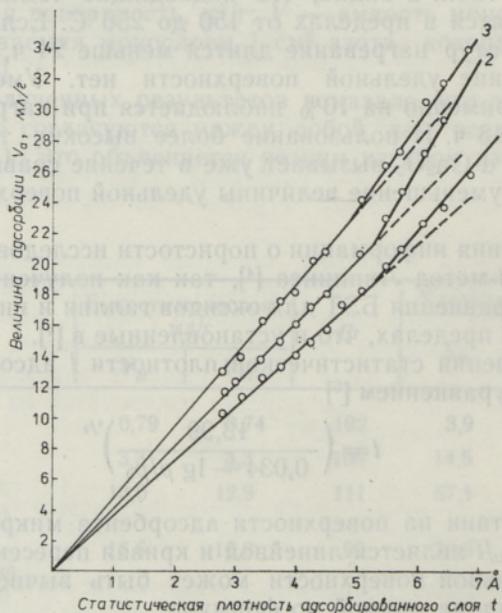


Рис. 3. V_a/t -кривые адсорбции азота на $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ годичной выдержки (1), на свежеприготовленном и подвергнутом дегазации в течение 48 ч (2) и 24 ч (3).

Расположение адсорбционной кривой выше t -кривой говорит о наличии капиллярной конденсации, т. е. адсорбент набирает на свою поверхность больше адсорбата, чем требуется для заполнения моно-слоя [6].

Для исследованных образцов α -модификации оксида галлия капиллярная конденсация начинается при относительных давлениях $p/p_0 = 0,3-0,4$. Вычисленные значения S_t и $S_{\text{БЭТ}}$ отличаются не более чем на 2%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1970, 68.
2. Huang, C. P., Stumm, W. The specific surface area of Al_2O_3 . — Surface Sci., 1972, 32, N 2, 287—296.
3. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров, I. М., 1948, 139—194.
4. Boer, J. H. de, Lippens, B. C., Linsen, B. C., Brokhoff, J. C. P., Heuvel, A. A. van den, Osinga, Th. J. The t -curve of multimolecular N_2 adsorption. — J. Colloid and Interface Sci., 1966, 21, 405—414.
5. Boer, J. H. de, Linsen, B. G., Osinga, Th. J. Studies on pore systems in catalysts. — J. Catal., 1965, 4, 643—648.
6. Lippens, B. S., Boer, J. H. de. Studies on pore systems in catalysts. — J. Catal., 1965, 4, 319—323.

Институт термофизики и электрофизики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
27/1 1987

Virginia ARRO, I. ARRO

LÄMMASTIKU MADALATEMPERATUURILISE ADSORPTSIOONI UURIMINE INDIUM- JA GALLIUMOKSIIDIDEL

Lämmastiku madalatemperatuurilise adsorptsiooni uurimine galliumoksiidi α - ja β -modifikatsioonidel ning indiumoksiidil näitas, et saadud tulemustest eripinna arvutamise BET-meetodil ning Lippensi t -meetodil annab praktiliselt ühtelangevad tulemused. Värskest valmistatud α - Ga_2O_3 eripind oli vastavalt 73,8 ja 73,1, β - Ga_2O_3 — 14,5 ja 14,9 ning In_2O_3 — 3,2 ja 3,2 m^2/g . Kasutades t -meetodit on tuvastatud, et α - Ga_2O_3 , mis on saadud galliumnitraadi lagundamisel temperatuuril 400—450 °C, on poorne. α - Ga_2O_3 eripind väheneb pikaajalisel seismisel normaalsetes laboratoorsetes tingimustes, samuti ka kuumutamisel (250 °C) kuni 25%.

Virginia ARRO, I. ARRO

INVESTIGATION OF THE LOW TEMPERATURE ADSORPTION OF NITROGEN ON INDIUM AND GALLIUM OXIDES

The results in studying the low temperature adsorption of α - and β -modifications of Ga_2O_3 have shown that the value of specific surface areas calculated by BET method and the Lippens t -method agree well. The specific surface area of fresh α - Ga_2O_3 was 73.8 and 73.1; β - Ga_2O_3 14.5 and 14.9; In_2O_3 3.2 and 3.2 m^2/g , respectively. It has been determined by the t -method that α - Ga_2O_3 prepared by the decomposition of gallium nitrate at 400—450 °C is porous. The specific surface area of α - Ga_2O_3 decreases considerably (up to 25%) at room temperature during its shelf life and by heating it (over 250 °C).