

# Felületek fizikai kémiája

2018-19 tavasz

László Krisztina  
F épület I. lépcsőház I. emelet 135

klaszlo@mail.bme.hu

<http://oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/fizkem/felfiz>

1

## Követelmények

2+0+0 v, 3 kredit

Előadás-részvétel: 67 %

2 házi feladat (minimum-feltétel)

## Irodalom

- László Kr.: Felületek fizikai kémiája elektronikus jegyzet
- Rouquerol et al: Adsorption by powders & porous solids - Academic 2014
- A kémia újabb eredményei 18. kötet, Akadémiai Kiadó, 1974
  - 76. kötet, Akadémiai Kiadó, 1993
- Thommes et al: Pure Appl. Chem. 2015; 87(9-10): 1051-1069

2

## Tartalomjegyzék

1. A felület/határfelület fogalma, általános definíciók
2. A határfelületek csoportosítása
3. A határfelületek termodinamikája; egyensúly
4. Adszorpció, fiziszorpció és kemisorpció
5. S/G határfelületi jelenségek:
  - az adszorpció/deszorpció mérése
  - adszorpciós izotermák és értelmezésük
  - az adszorpciós adatok feldolgozása
  - termodinamikai modellek: Langmuir, BET, DR
  - fajlagos felület, felületigény és kritikus méret, pórusméreteloszlás, felületi energia
  - adszorpciós hő

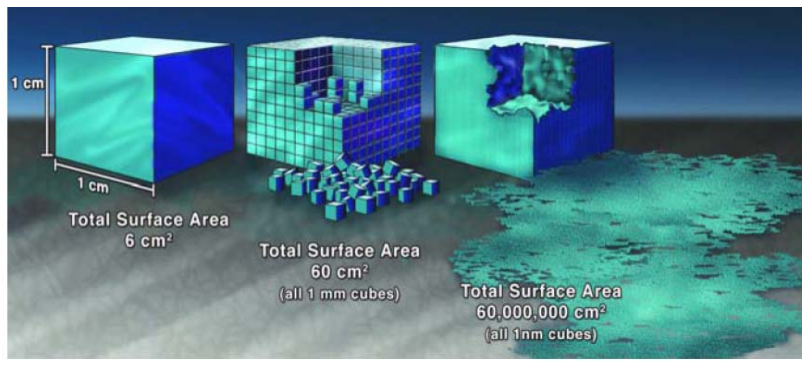
3

6. S/L határfelületi jelenségek:
  - nedvesedés
  - adszorpció
  - adszorpciós izoterma típusok és értelmezésük, modellek
  - nemionos rendszerek, gyenge elektrolitok
  - korlátlan és korlátolt elegyedésű folyadékok
7. Kemisorpció
8. A határfelületi folyamatok kinetikája; szorpció/deszorpció, felületi borítottság, felületi diffúzió
9. Heterogén katalízis; - a LH és az ER modell
10. Hagyományos szorbensek
11. Alkalmazások: elválasztástechnika, anyagtudomány, környezeti jelenségek, energetika

4

## Részecskeméret vs. felület

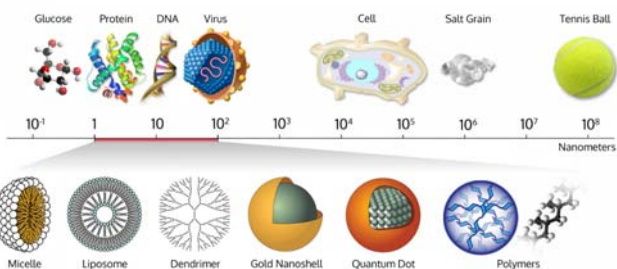
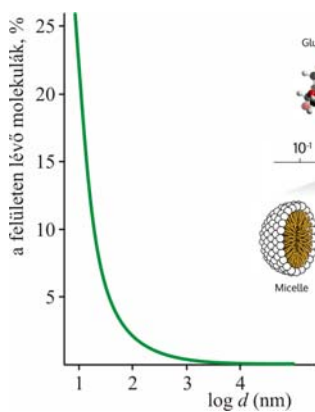
1 kocka     $10^3$  kocka     $10^{21}$  kocka



Felületi és tömbfázisbeli részecskék aránya  
felület/térfogat arány

„God created space, and the devil created surface”

Wolfgang Pauli



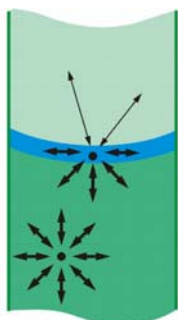
Fajlagos felület [ $m^2/g$ ]

A felületi és tömbfázisbeli molekulák arányának részecskeátmérő-függése

Gömb:  $A=4\pi r^2$

$$A_s = \frac{\text{felület}}{\text{tömeg}}$$

## Miért kitüntetett a felületi pozíció?



$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{p,T}$$

felületi feszültség

intenzív sajátság, munka/felület; erő/út

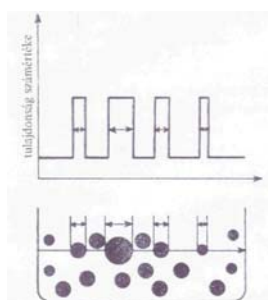
	$\gamma^{293\text{ K}}$ mJ/m <sup>2</sup> vagy mN/m	kölcsönhatás
He(l)	0,308 <sup>2,5 K</sup>	diszperziós
n-hexán	18	diszperziós
víz	72	H-híd
Hg(l)	472	fémek kötés
BaSO <sub>4</sub>	10 <sup>3</sup>	ionrács

7

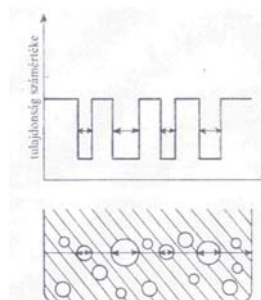
## „Nagy felület” előállítása

### 1. Diszpergálással (top down)

inkohereus

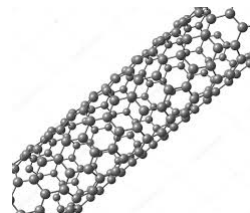


koherens rendszerek

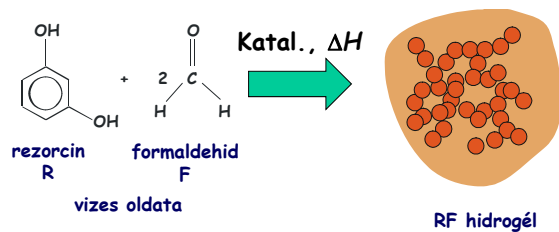


8

2. Szintézissel (bottom up):  
pl. gőzfázisú rétegleválasztás

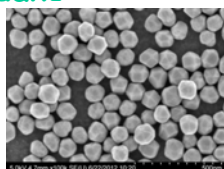


pl. szol/gél eljárások



9

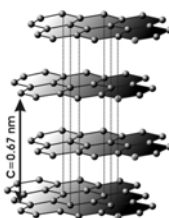
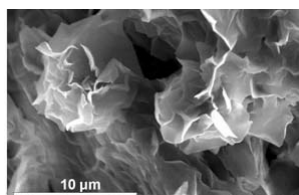
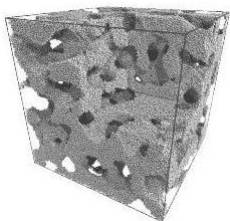
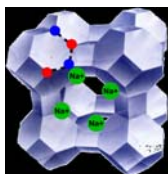
### Példák1



tömör  
halmaz  
monolit  
üreges  
pórusos

10

## Példák2: pórusos rendszerek



független  
hálózat (network)  
szabályos  
alaki (geometriai)  
ismétlődő  
szabálytalan  
hozzáférhetőség

11

## Részecskék, méretek és méreteloszlások

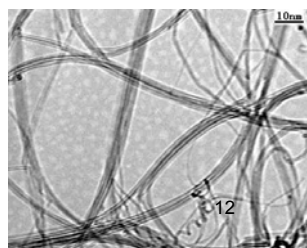
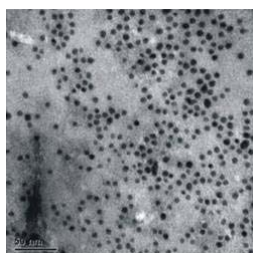


A részecskék jellemzése  
-méret

tartomány  
eloszlás  
-alak (morfológia)

**alaki tényező**

nanorészecskék  
a d/l arány  $1,5 \cdot 10^3$  is lehet



## Miért fontos a méret(eloszlás)?

### A gyakorlati alkalmazás során meghatározó

Folyási/tárolási tulajdonságok  
 Szűrhetőség  
 Reológiai tulajdonságok (viszkozitás)  
 Tapadás (agglomerálódás)  
 Porzás  
 Ülepedés  
 Aktivitás/reakciósebesség (pl. katalizátorok)  
 Oldódási, felszívódási sebesség (pl. gyógyszerek)  
 Gázmegkötés sebessége, mértéke  
 Vízmegkötés (hidratáció)  
 Nedvességfelvétel  
 Égési sebesség (üzemanyag)  
 Belégzés után megtett út (bekerülés a tüdőbe)  
 ... és így tovább

13

## A részecskék mérete egy halmazon belül különböző lehet:

**Monodiszperz:** azonos méretű részecskék halmaza (szűk méreteloszlás)

Bi...

**Polidiszperz:** különböző méretű részecskék halmaza (széles méreteloszlás); polidiszperzitási tényező: PD

$$\bar{x}_N = \frac{\sum x_i \phi_i}{\sum \phi_i} \quad \bar{x}_W = \frac{\sum x_i W_i}{\sum W_i} \quad PD = \frac{\bar{x}_W}{\bar{x}_N}$$

$x_i$ : a részecske mérete,  $\phi_i$  súlyozó faktor

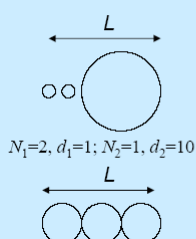
Minden részecske egyenlő:  $\phi_i$  a darabszám SZÁM SZERINTI ÁTLAG

Vannak egyenlőbbek:  $\phi_i$  a felület FELÜLET SZERINTI ÁTLAG  
 tömeg TÖMEG SZERINTI ÁTLAG  
 térfogat TÉRFOGAT SZERINTI ÁTLAG

...

14

Példa:



$$\bar{d}_N = \frac{L}{N} = \frac{\sum L_i}{\sum N_i} = \frac{\sum d_i N_i}{\sum N_i} = \frac{1 \times 2 + 10 \times 1}{2 + 1} = \frac{12}{3} = 4$$

Az átlag-golyó átmérője: 4.  
Jelentése: 3 átlag-golyó ugyanolyan L hosszúságú füzért ad, mint az eredeti

Legyen egy zsáknyi az előbbi, azonos anyagból készült golyókból. Válasszuk őket szét alkalmas módszerrel és mindegyik frakciónak mérjük le a tömegét. Számoljuk ki az átlagos átmérőt a tömegek szerint:

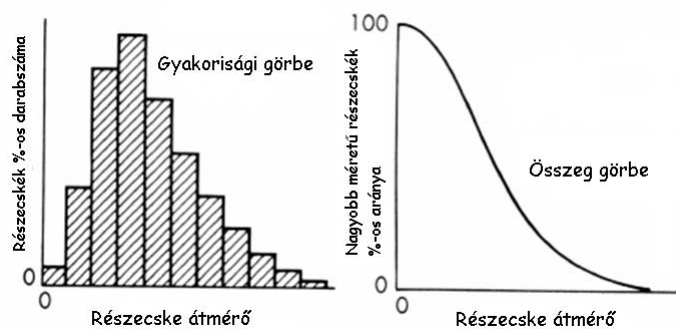
$$x = \frac{\sum x_i \phi_i}{\sum \phi_i}$$

$$\bar{d}_w = \frac{\sum d_i W_i}{\sum W_i} = \frac{\sum d_i d_i^3 N_i}{\sum d_i^3 N_i} = \frac{1^4 \cdot 2 + 10^4 \cdot 1}{1^3 \cdot 2 + 10^3 \cdot 1} = \frac{10002}{1002} = 9,98$$

A polidiszperzitási tényező  $PD = d_w / d_N \sim 2,5$

15

## Méreteloszlás



Differenciális méreteloszlás Integrális méreteloszlás

16



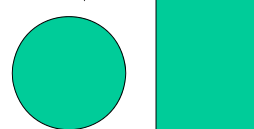
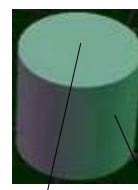
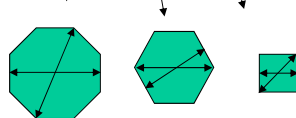
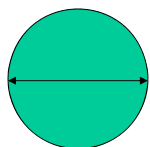
## Módszerek és mérethatárok

Szita	25 $\mu\text{m}$ - 125 $\mu\text{m}$
nedves szita	10 $\mu\text{m}$ - 100 $\mu\text{m}$
Ülepítés ( $\text{H}_2\text{O}$ )	1 $\mu\text{m}$ felett
Centrifugálás	5 $\mu\text{m}$ alatt
Mikroszkóp	200 nm - 150 $\mu\text{m}$
Ultramikroszkóp	10 nm - 1 $\mu\text{m}$
Elektronmikroszkóp	
(pásztázó - SEM,	
transzmissziós - TEM)	1 nm - 1 $\mu\text{m}$
Fényszórás	1 nm - néhány $\mu\text{m}$

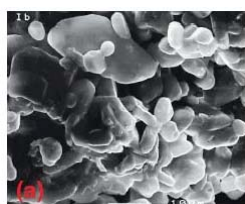
a különböző kísérleti módszerek eltérő módon „érezkelik” a polidiszperz rendszereket, mert a frakciók más-más tulajdonságaira „érzékenyek”

17

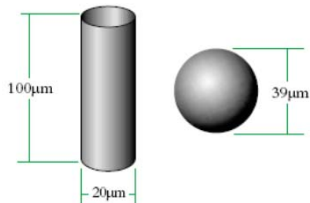
## Részecskeméret? Átlagos méret, de milyen ?



Ibuprofen kristályok (SEM)



### Az ekvivalens gömb (itt: azonos térfogat)



- Egyetlen mérettel (r vagy d) jellemezhető

- Jellemzői ennek alapján könnyen számíthatók:

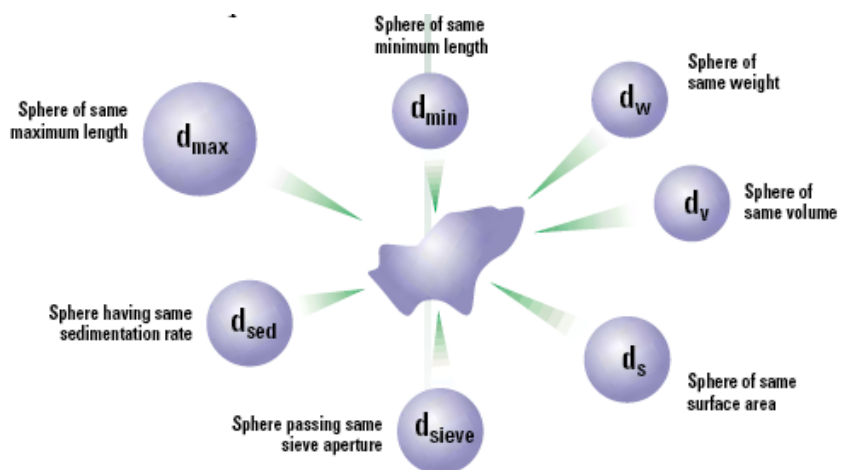
$$V = \frac{1}{6} \pi d^3 \quad S = \pi d^2 \quad m = \frac{\rho}{6} \pi d^3$$

- Egyszerű és kényelmes

Size of cylinder		Aspect Ratio	Equivalent Spherical Diameter
Height	Diam.		
20	20	1:1	22.9
40	20	2:1	28.8
100	20	5:1	39.1
200	20	10:1	49.3
400	20	20:1	62.1
10	20	0.5:1	18.2
4	20	0.2:1	13.4
2	20	0.1:1	10.6

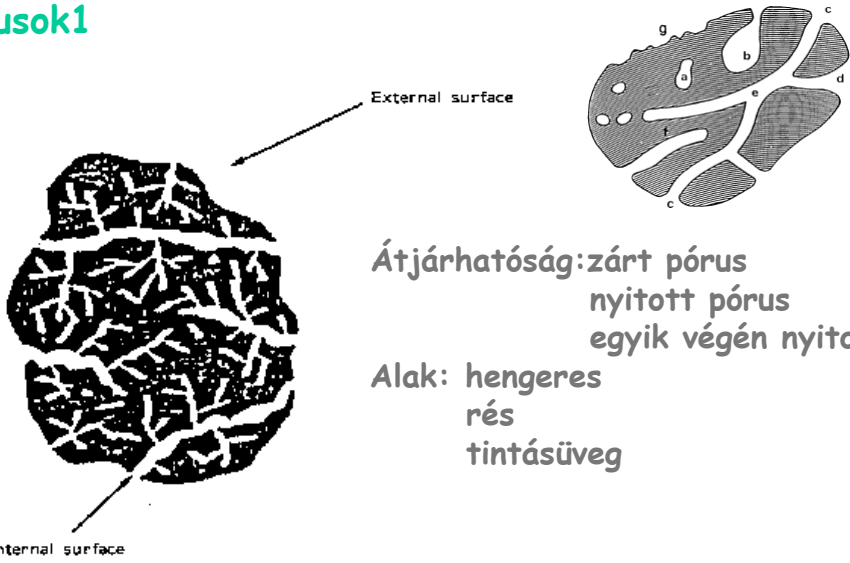
19

### Az ekvivalens gömb mérete is módszerfüggő



20

### Pórusok1



External surface

Internal surface

Átjárhatóság: zárt pórus  
nyitott pórus  
egyik végén nyitott

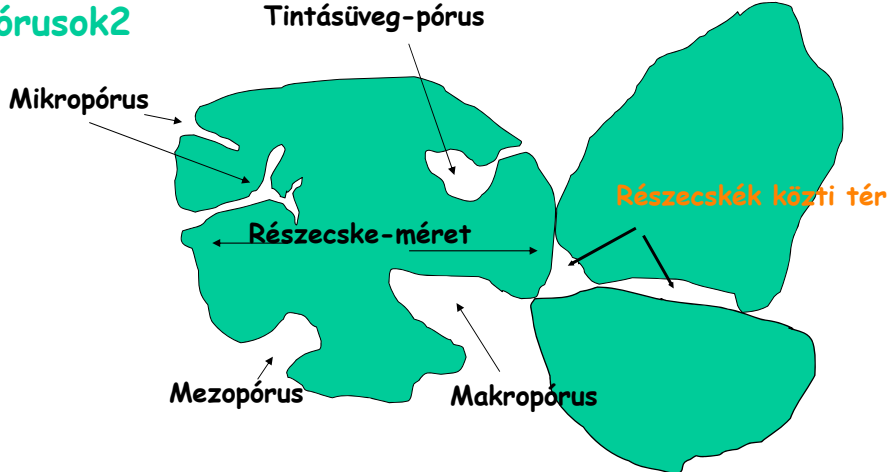
Alak: hengeres  
rés  
tintásüveg

### Porozitás

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_p + V_{szil}} = \frac{\rho_{abszolút} - \rho_{látszólagos}}{\rho_{abszolút}}$$

21

### Pórusok2



Mikropórus

Mezapórus

Makropórus

Tintásüveg-pórus

Részecskék közötti tér

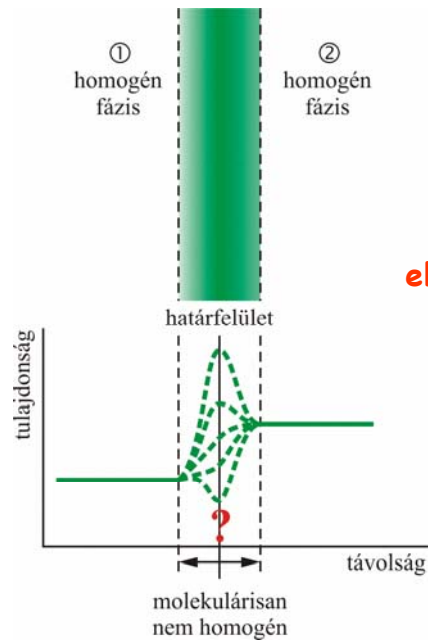
Részecske-méret

IUPAC-osztályozás méret szerint (1984):

- mikropórus  $d < 2 \text{ nm}$
- mezopórus  $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$
- makropórus  $d > 50 \text{ nm}$
- további „alosztályok”: ultramikropórus, szupermakropórus

22

## Határfelület



elválaszt és összeköt

23

## A határfelületek csoportosítása

### 1. érintkező fázisok

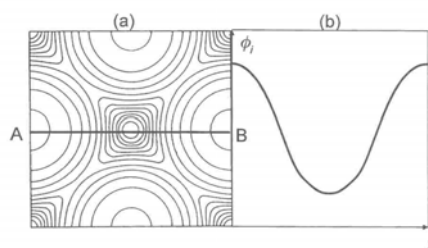
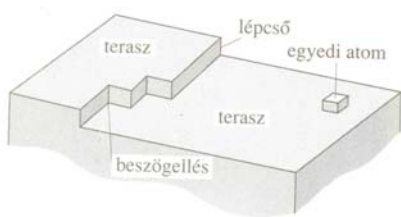
halmazállapota:

S/S; S/L; S/G; L/L; L/G



24

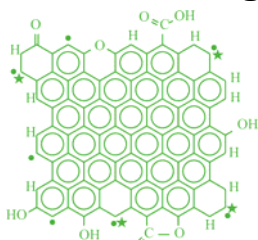
## 2. geometria: sík vs görbült



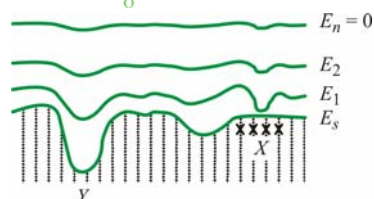
He atom szilárd Xe (100) felületen

25

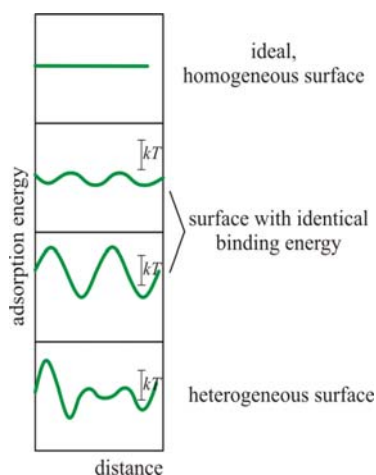
## 3. energetikai szempontból kis és nagyenergiájú homogén és heterogén → energiaeoszlás



„aktív” hely



Polányi Mihály (1891-1976)  
magyar-brit fizikokémikus <sup>26</sup>



## A felületi többletenergiát csökkentő folyamatok

### 1. Felületi szegregáció



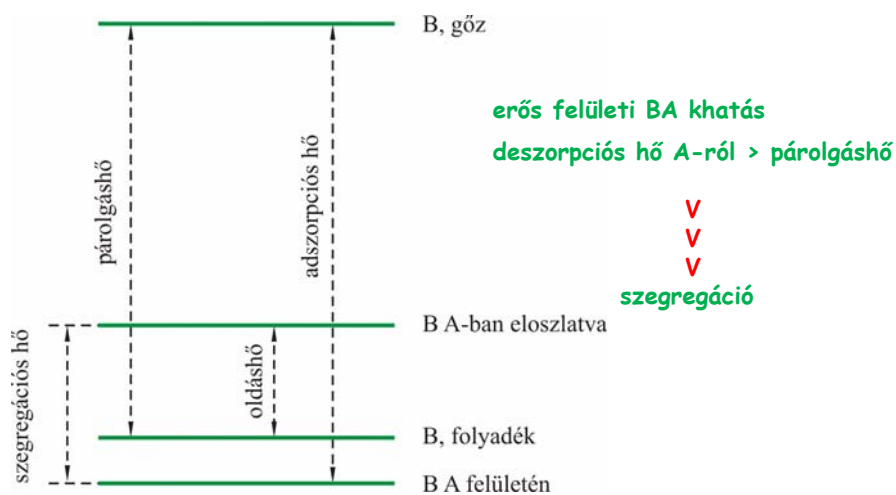
kiindulási állapot

a  $\circ$  szennyező atomok  
a felületen szegregálódnak

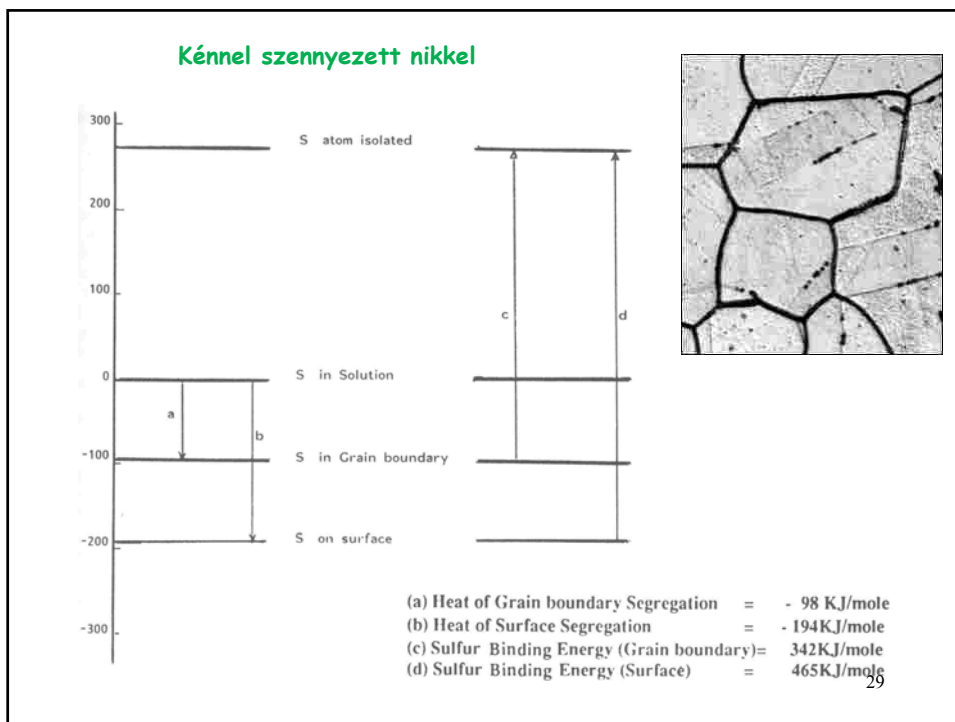
szemcsehatár

27

### B fémmel dopolt A fém



28



## 2. Kontakt nedvesedés

$S/G + \text{folyadéksepp} \rightarrow S/L + L/G$   $S$  áll.

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_c$$

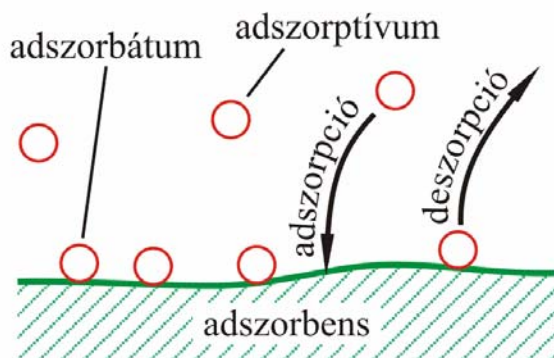
teljes szétterülés  $\theta = 0^\circ$

**Thomas Young**  
1773-1829  
Angol orvos  
és fizikus,  
polihisztor

### 3. (Ad)szorpció

**Adszorpció:** feldúsulás határfelületen (megkötődés az „aktív” centrumokon)

**Deszorpció:** a feldúsult/megkötött molekulák/atomok eltávolítása

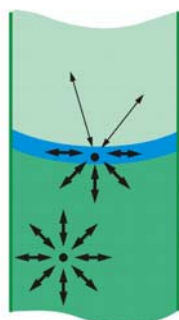
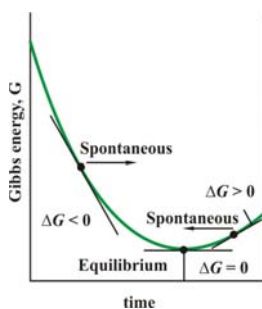


**DINAMIKUS**  
egyensúlyra  
vezető folyamat

31

### A felületi többletenergia csökkentése

#### Spontán folyamat



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

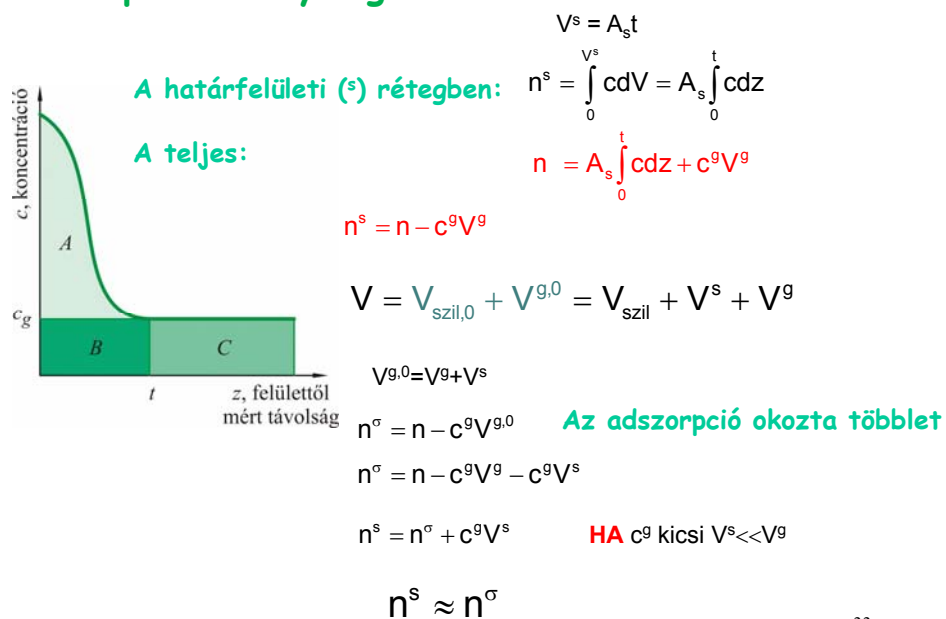
**exoterm**

sebesség  
mobilitás: fluid fázis  
szilárd fázis

32



## A szorpció mennyiségi leírása



33

## Termodinamikai függvények

$$U^\sigma = U - U_g - U_{szil}$$

$$H^\sigma = H - H_g - H_{szil}$$

$$S^\sigma = S - S_g - S_{szil}$$

$$F^\sigma = F - F_g - F_{szil}$$

Szabadenergia

$$F = U - TS$$

34

### Az adszorpció egyensúly termodinamikai feltétele

Adszorpció:  $dn^\sigma > 0$                        $n^\sigma = n - n^g$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n^\sigma}\right)_{T,V,A_s,n} = 0 \quad F^\sigma = F - F^g - F_{\text{szil}}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n^\sigma}\right)_{T,V,A_s,n} = \left(\frac{\partial F^\sigma}{\partial n^\sigma}\right)_{T,A_s} + \left(\frac{\partial F^g}{\partial n^\sigma}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial F_{\text{szil}}}{\partial n^\sigma}\right)_{T,A_s} = 0$$

Zárt rendszerben:  $dn = dn^\sigma + dn^g = 0$                       0 (fiziszorpció)

$$\left(\frac{\partial F^\sigma}{\partial n^\sigma}\right)_{T,A_s} = -\left(\frac{\partial F^g}{\partial n^\sigma}\right)_{T,V} = +\left(\frac{\partial F^g}{\partial n^g}\right)_{T,V}$$

$$\mu^\sigma = \mu^g$$

35

### Fizi- és kemiszorpció összehasonlítása

	Fiziszorpció	Kemiszorpció
Kölcsönhatás	nem specifikus, másodlagos kölcsönhatások	kémiai reakció, <b>elektroncsere</b>
Entalpia	tipikusan 5-80 kJ/mol (vö. kondenzációs hő) függ a molekula méretétől és polaritásától	tipikusan 40 - 800 kJ/mol (vö. reakcióhő, kémiai kötésekkel azonos nagyságrend)
Határfelületi réteg vastagsága	lehet többretegű	egy réteg
Kinetika	gyors, nem aktivált folyamat	változó, gyakran aktiválási energia kell
Hőmérséklettartomány	a gáz forráspontja közelében (pl. Xe < 100 K, CO <sub>2</sub> < 200 K)	nincs hőmérsékleti korlát (a jellemző T az adott kémiai reakciótól függ)
Egyéb	nem-disszociatív, reverzibilis, nincs különbség a kristálytani helyek között	gyakran disszociációval jár irreverzibilis kristálytani pozícióra érzékeny

## Adszorpció S/G határfelületen

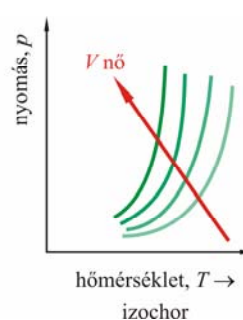
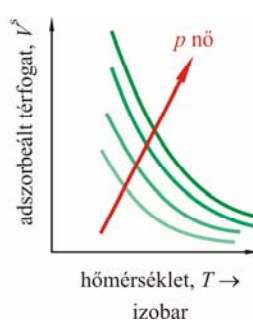
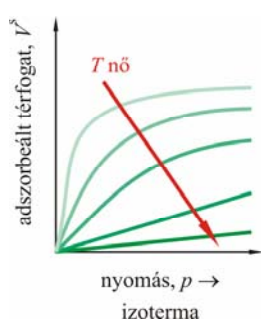
Mindig előfordul, ha szilárd felület gázzal érintkezik

elválasztástechnika  
 környezeti folyamatok  
 környezetvédelem  
 gázválasztás és tisztítás  
 anyagtudomány  
 szilárd felületek minősítése

A felület szerepe a diffúzió-limitált folyamatokban  
 Katalizátorok aktivitása  
 Adszorpciós kapacitás  
 Kompozitok stabilitása, tulajdonságai (pl. gumi - korom)  
 Pórusalak és pórusméreteloszlás meghatározására alkalmas

### Az adszorpció mértéke

egyensúlyra vezető folyamat



$$V^s = f(p)_T$$

Mérés:

$$m^s, n^s, V^s_{(p,T)} = f(p)_T$$

Az adszorpció a teljes hozzáférhető (külső és belső) felületen végbemegy

**A mérés lépései**

1. Mintaelőkészítés
2. Adatgyűjtés (mérés)
3. Kiértékelés, értelmezés

39

**Tiszta szilárd felület**

$$n = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

légkör, 25 °C  $3 \times 10^{23}$  ütközés/cm<sup>2</sup>s

$10^{15}$  felületi fématom/cm<sup>2</sup>

→ ~  $10^8$  ütközés/s

~  $10^{-8}$  légkör  $4 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>  
3 s-ként 1 ütközés

~  $10^{-12}$  légkör  $10^{11}$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>

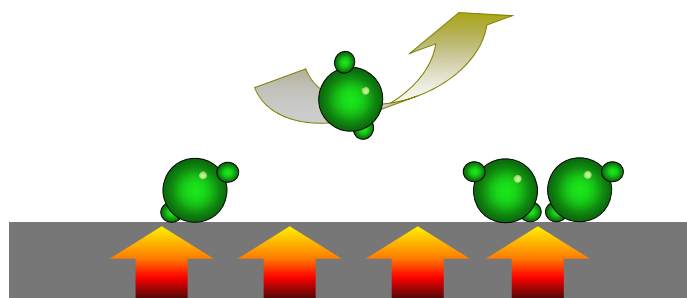
~  $10^{-14}$  légkör  $10^9$  cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>  
 $10^3$ - $10^5$  s-ként 1 ütközés

A vákuum mint közeg

$10^{-4}$  Pa 1 ütközés/ ~ 1 m szabad úthossz

40

## 1. Mintaelőkészítés



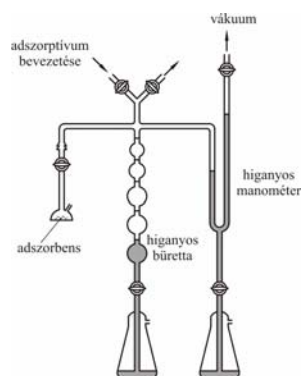
- o felületi szennyeződés eltávolítása
- o vákuum
- o hőmérséklet - legmagasabb, ami még nem károsítja az anyagot
- o tömegmérés (mintaméret)

Az IUPAC ajánlása: standardekert, pórusos anyagokat legalább 16 órán át kell elővákuumozni.

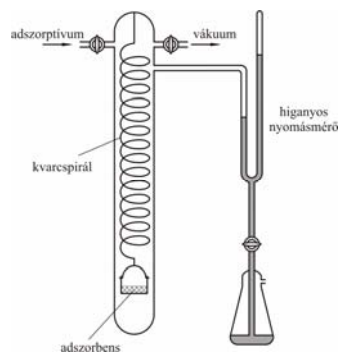
41

## 2. Gázadszorpciós mérés technikák

### 2.1. Statikus volumetrikus

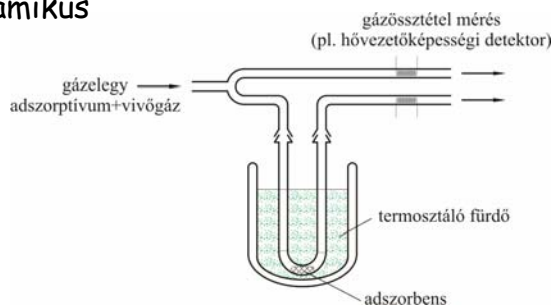


### gravimetrikus

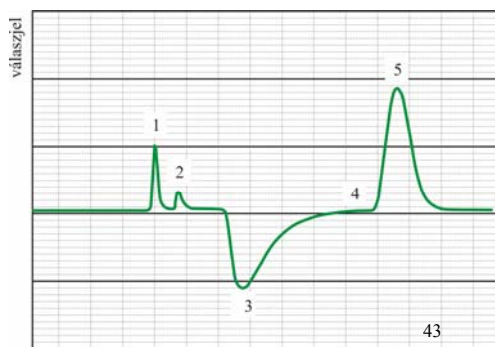


42

## 2.2. Dinamikus



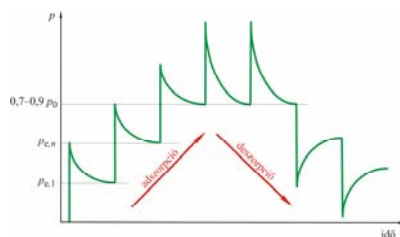
- 1- Kalibrációs csúcs
- 2- áthelyezés a cseppfolyós N<sub>2</sub>-be
- 3- Adszorpciós csúcs
- 4- áthelyezés vízbe
- 5- deszorpciós csúcs



idő

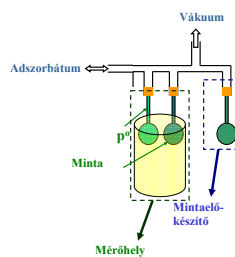
## Automatikus volumetrikus berendezések

Az egyensúlyi nyomás érzékelése



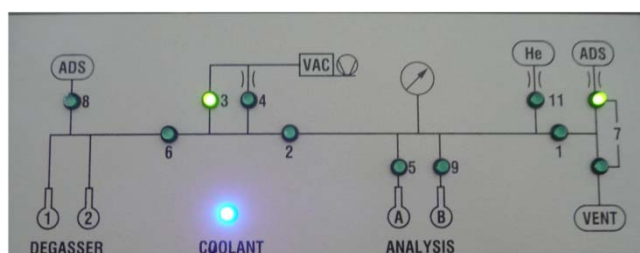
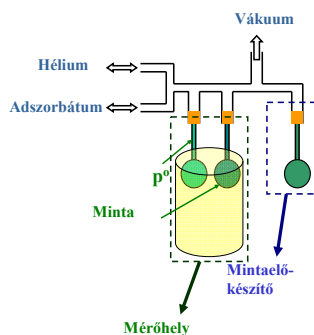
A V térfogat meghatározása

1. Független adatból



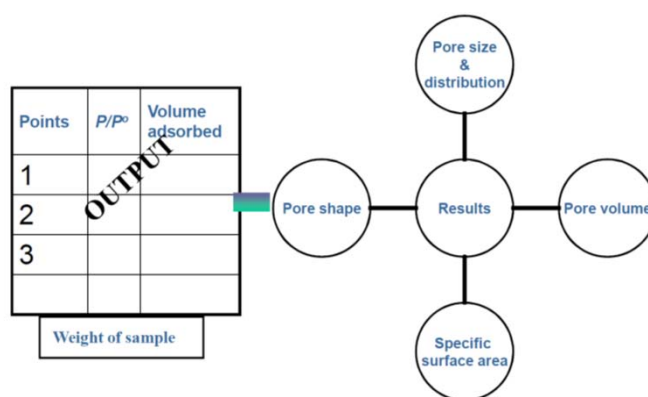
44

## 2. Önkalibráló berendezések

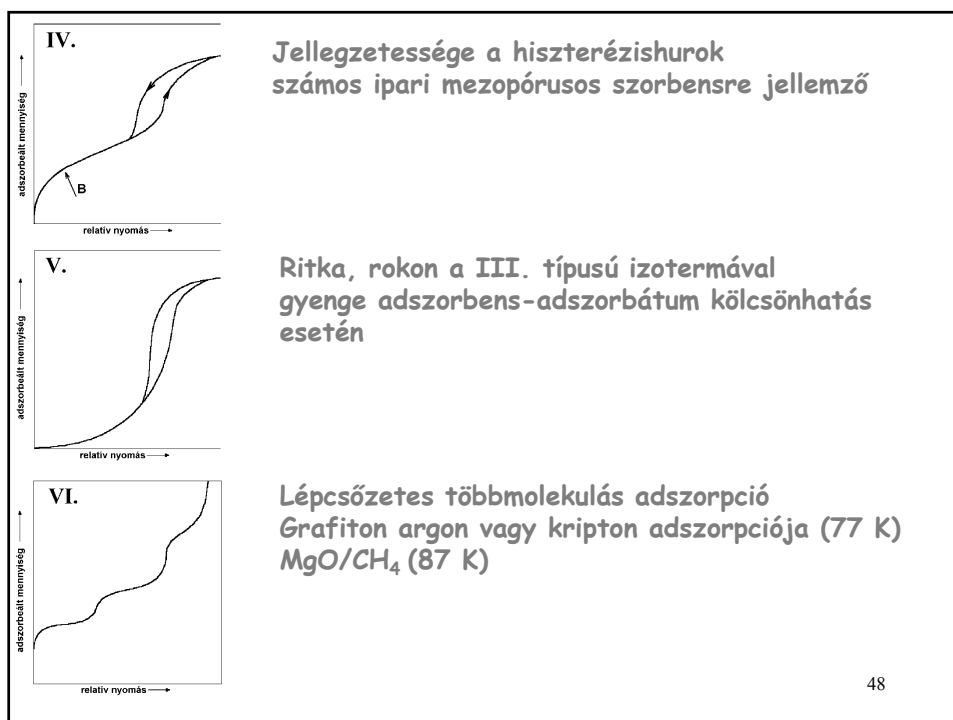
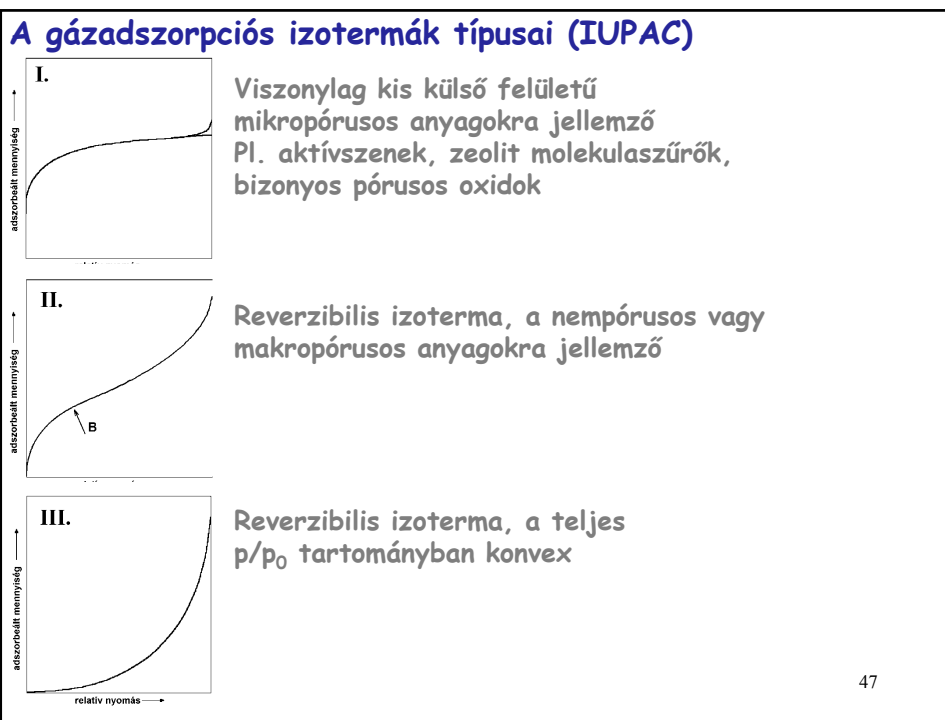


45

## 3. Kiértékelés, értelmezés



46

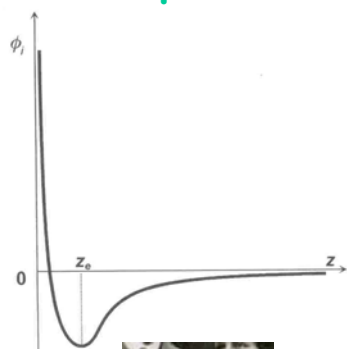




### 3. Kiértékelés: az izotermák értelmezése

49

### A fiziszorpciós kölcsönhatások



$$\varepsilon_D(r) = -C/r^6 \quad \text{London, 1930}$$

polarizálhatóság

$$\varepsilon_R(r) = B/r^m$$

$$\varepsilon(r) = B/r^{12} - C/r^6$$

a párkölcsönhatások additívak

$$\phi_i(z) = \sum_j \varepsilon_{i,j}(r_{i,j})$$

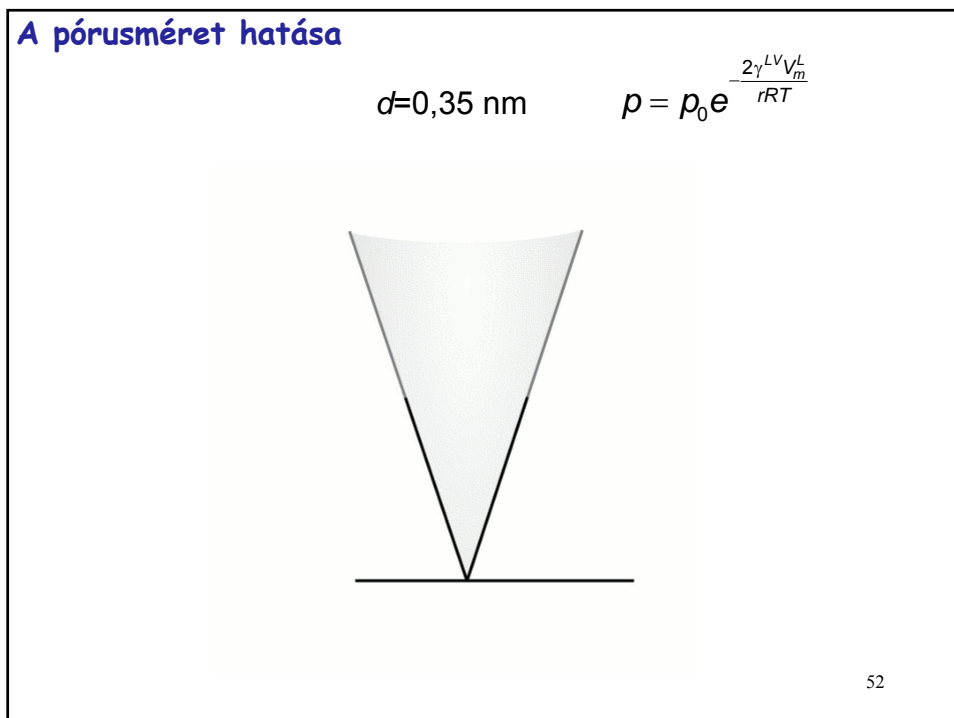
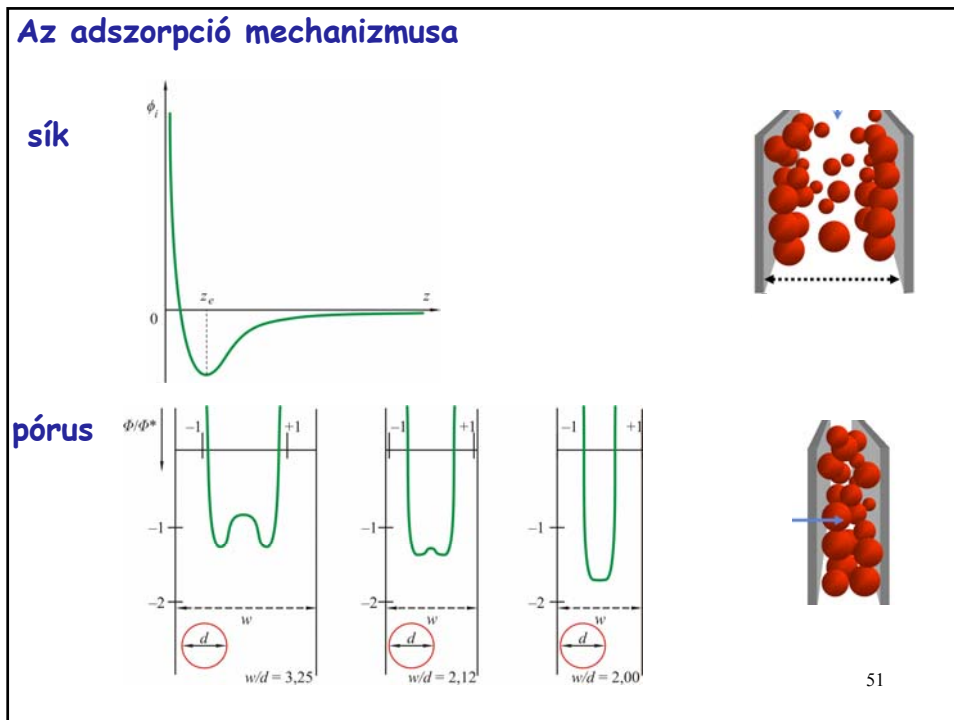


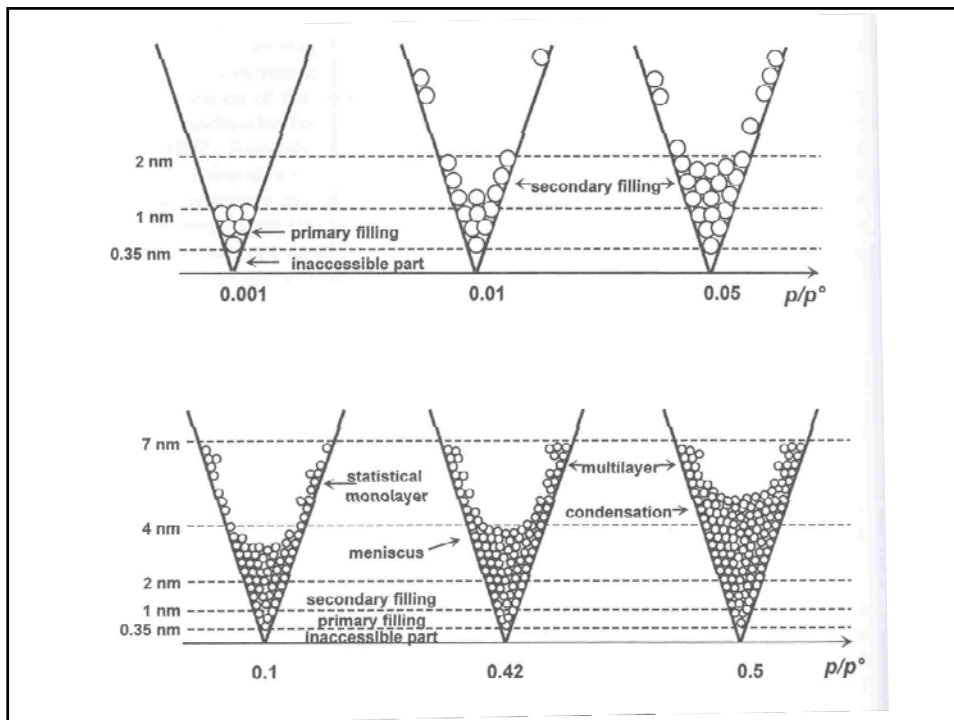
John Edward Lennard-Jones  
1894-1954  
brit matematikus



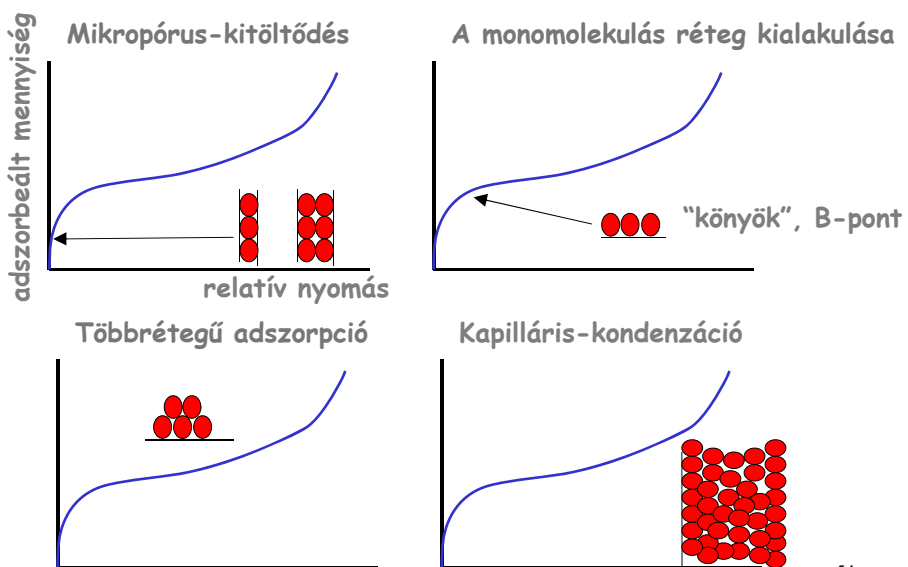
Fritz Wolfgang London  
1900-1954  
német elméleti fizikus

50

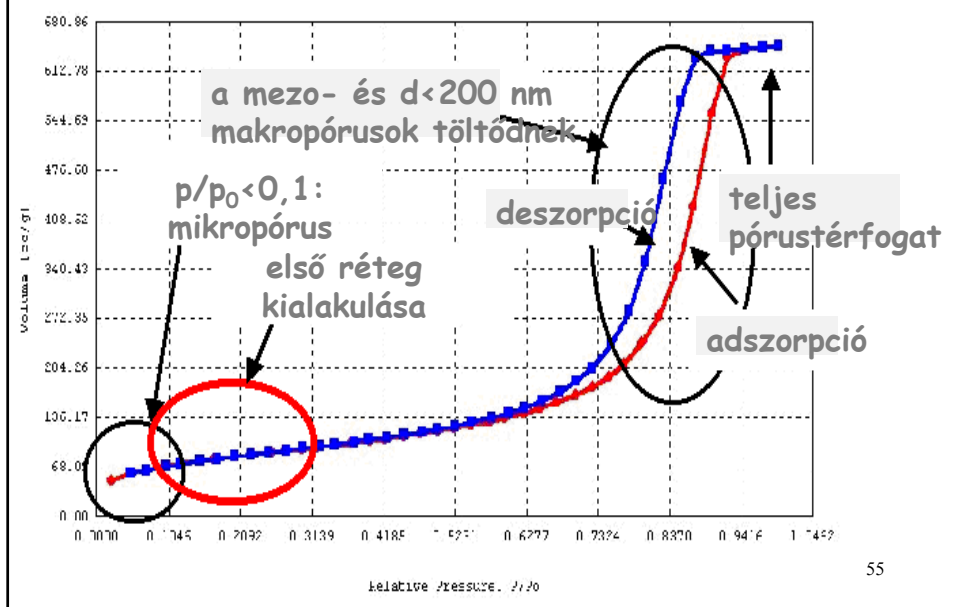




### Az izotermák szakaszai



## Mit tud az adszorpciós izoterma ?



## Az izotermák értelmezése

Modell nélküli információ: fvalak, ~teljes pórustérfogat

$p/p_0$	Mechanizmus	Modell
$10^{-7}$ -0,02	Mikropórus-kitöltődés	GCMC, HK, SF, DA, DR, MP
0,01- 0,3	A monoréteg kialakulása	DR
0,05- 0,3	Kialakult monoréteg	BET, Langmuir
> 0,1	Többrétegű adszorpció	t-Plot (de-Boer, FHH), $\alpha$ -Plot
> 0,35	Kapillárkondenzáció	BJH, DH, DFT

BET: Brunauer, Emmett & Teller, BJH: Barrett, Joyner & Halenda, DA: Dubinin-Astakhov, DFT: sűrűségfüggvény elmélet, DH: Dollimore-Heal, DR: Dubinin-Radushkevich, FHH: Frenkel-Halsey-Hill, GCMC: Grand Canonical Monte Carlo, HK: Horváth-Kawazoe, SF: Saito-Foley, MP: mikropórus-módszer

nincsen általános modell

**TERMODINAMIKAI MODELLEK**

56