СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ, КРЕМНЕЗЕМНИХ СОРБЕНТІВ І ПОРИСТИХ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ

Адсорбція – концентрування речовини на поверхні розділу фаз.

Абсорбція – поглинання речовини, що веде до її накопичення в об’ємі іншої речовини.

Сорбція – сукупна дія адсорбції і абсорбції.

ФІЗИЧНА І ХІМІЧНА АДСОРБЦІЯ

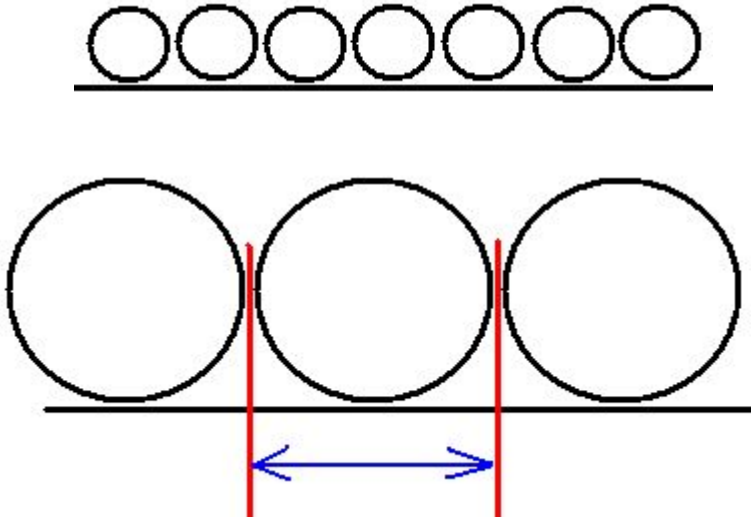
Фізична адсорбція – зв’язування молекул на межі розділу фаз за рахунок “слабких” зв’язків (як правило, дисперсійних сил, диполь-дипольних взаємодій тощо).
Оборотній процес, зменшення тиску або концентрації адсорбату до нуля призводить до повної десорбції.

Хімічна адсорбція – адсорбція з утворенням хімічних зв’язків. Часто процес необоротній, зменшення тиску або концентрації адсорбату до нуля не призводить до повної десорбції. Повна десорбція часто потребує нагрівання зразку.

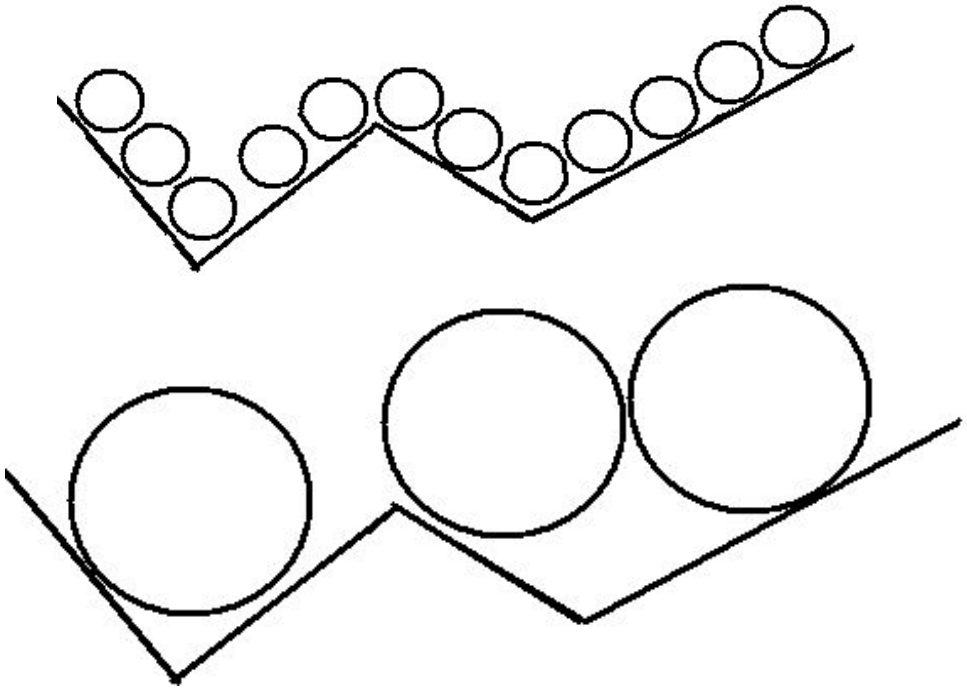
Характеристики зразку:

- питома площа поверхні ($м^2/г$)
- об’єм пор ($см^3/г$)
- енергія адсорбції певного субстрату

ЗАПОВНЕННЯ ПОВЕРХНІ



“Посадочна площадка” a_m



$$S = a_m N_{max} = a_m n_{max} N_A$$

Поверхня реальних сорбентів – сукупність атомів, вона не є ідеальною однорідною площиною

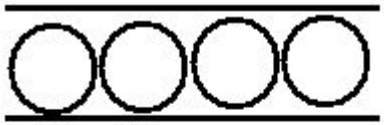
АДСОРБЦІЯ В ПОРАХ

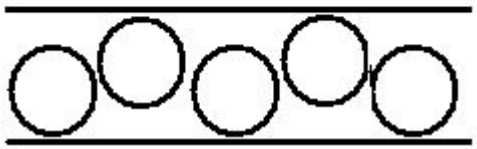
Ультрамікропори – діаметр порівняний з діаметром молекул адсорбату

Мікропори – діаметр до 2 нм

Мезопори – діаметр від 2 до 50 нм

Макропори – діаметр більше 50 нм

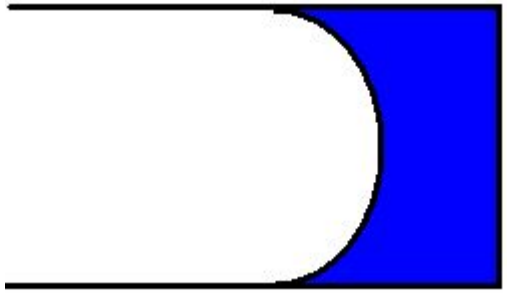


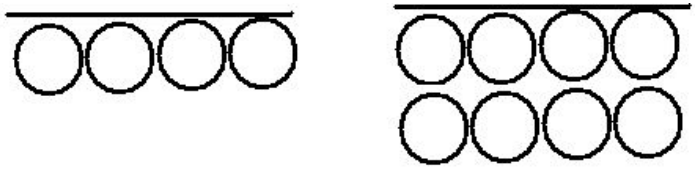


Заповнення ультрамікропор

Сорбціна ємність ультрамікропористих зразків **не росте** пропорціно збільшенню діаметру пор

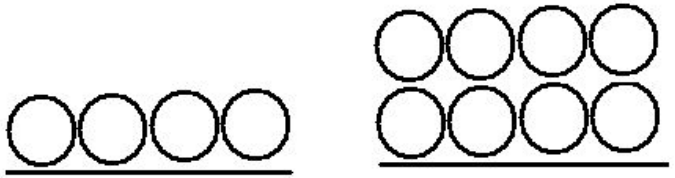
АДСОРБЦІЯ В ПОРАХ





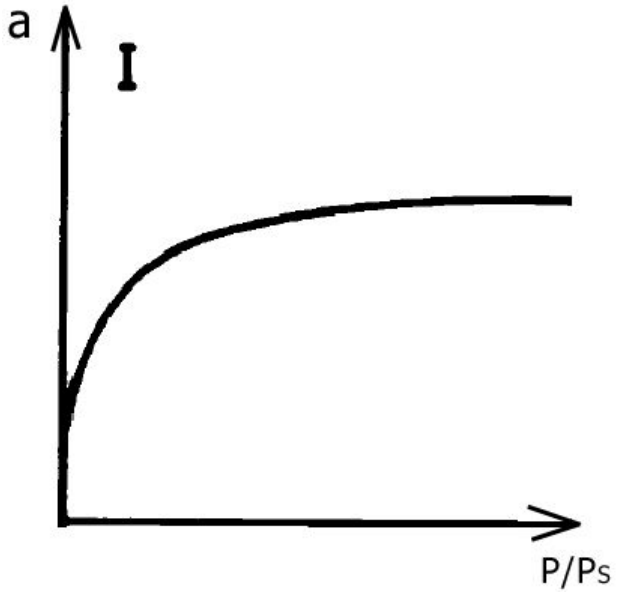
Заповнення мікропор – завжди конденсація в усьому об’ємі

Енергія зв’язування молекули адсорбату в ультрамікро- і мікропорах завжди більша, ніж в мезо- і макропорах, оскільки молекула “торкається” стінок з декількох боків

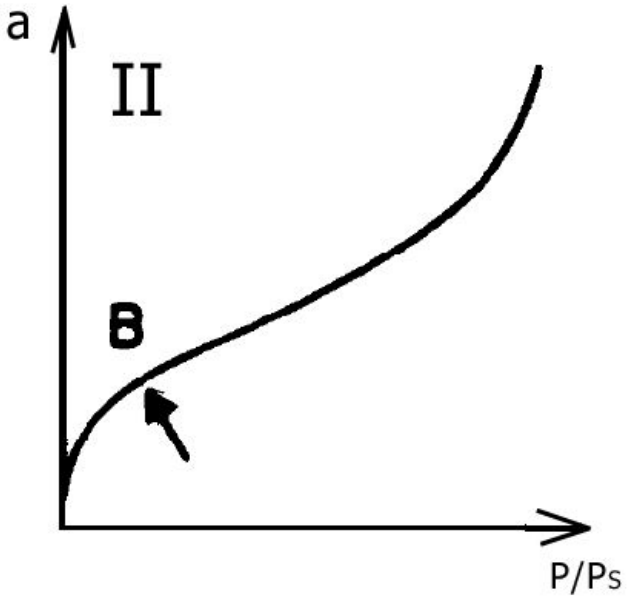


Пошарове заповнення мезопор – до досягнення “діаметру капілярної конденсації”

ТИПИ ІЗОТЕРМ ФІЗИЧНОЇ АДСОРБЦІЇ

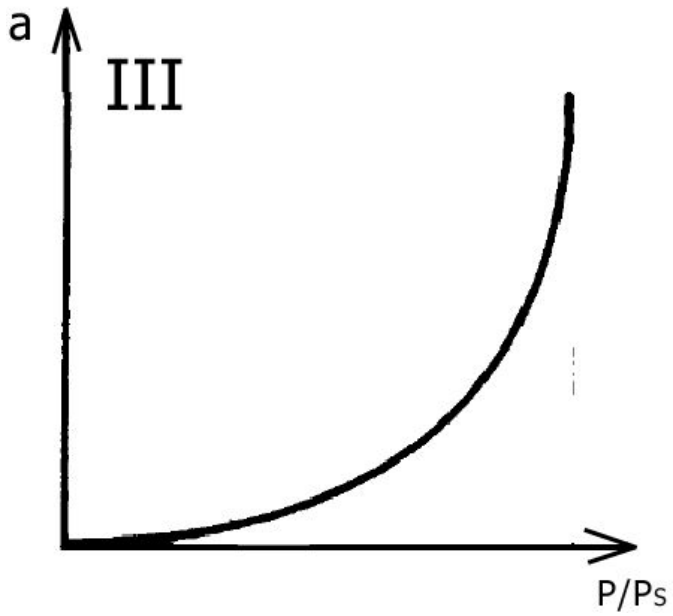


Мікропористий зразок, мала “зовнішня” поверхня

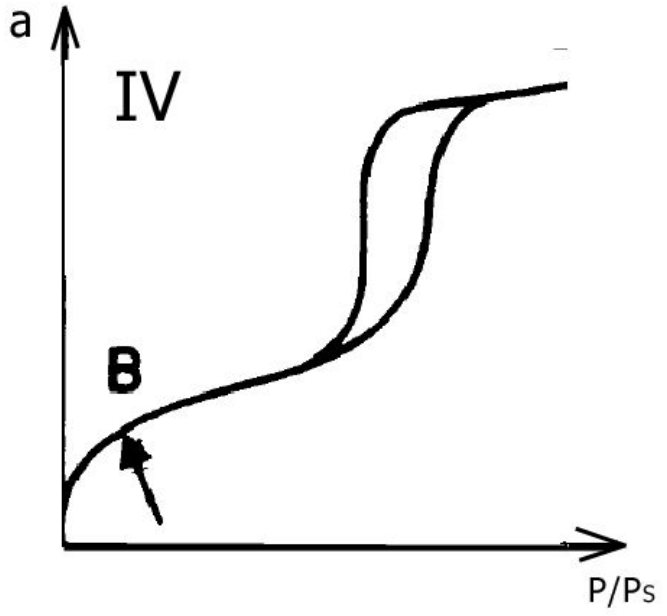


Непористий або макропористий зразок. Необмежена моно- і полішарова адсорбція. Точка В – початок лінійної ділянки, приймається за початок полішарової адсорбції

ТИПИ ІЗОТЕРМ ФІЗИЧНОЇ АДСОРБЦІЇ

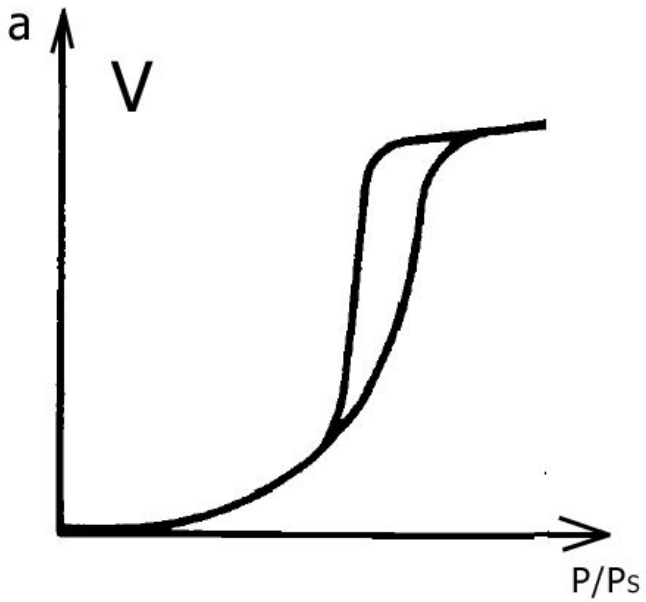


Постійне “посилення” адсорбції, на відміну від лінійного ріcту з тиском (як в ізотермі типу II). Свідчить про сильні взаємодії адсорбат-адсорбент.

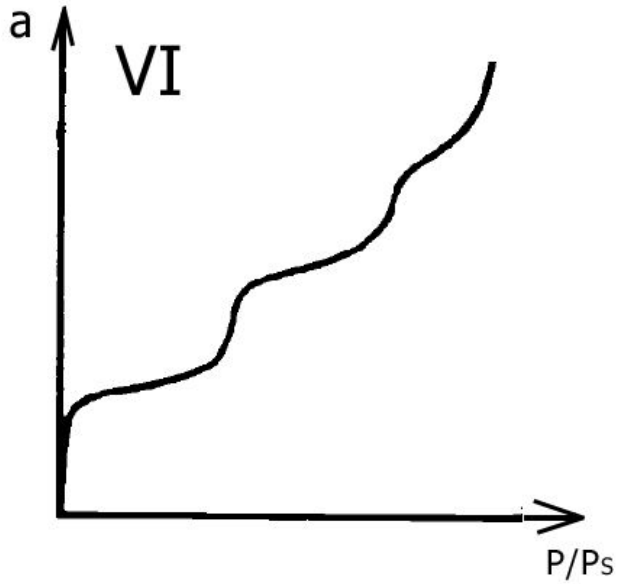


Капілярна конденсація в мезопорах, гістерезис через наявність мезопор

ТИПИ ІЗОТЕРМ ФІЗИЧНОЇ АДСОРБЦІЇ



Нетипова ізотерма, дещо схожа на комбінацію типу III і IV. Спостерігається для деяких сорбентів



Моношарова адсорбція на неоднорідному зразку

ВИЗНАЧЕННЯ ПЛОЩІ ПОВЕРХНІ

Модель Ленгмюра: вважається, що заповнення моношарове

$$a/a_{max} = K \cdot P/(1+K \cdot P)$$

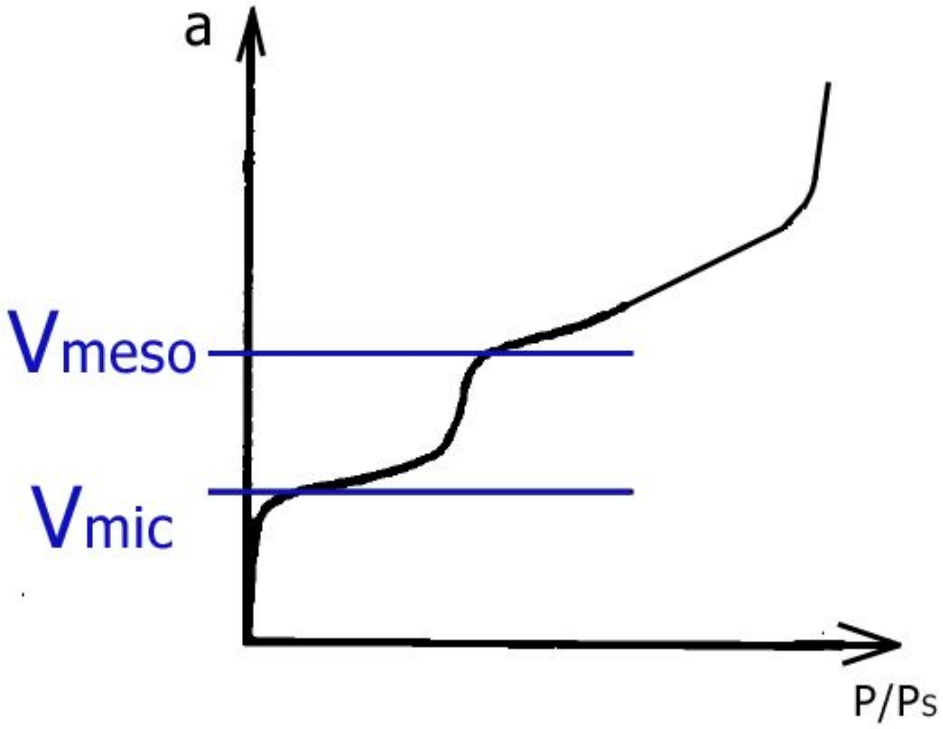
Модель Брунауера-Емметта-Теллера (БЕТ):

$$\frac{p}{n^a \cdot (p^o - p)} = \frac{1}{n^a_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{n^a_m \cdot C}\frac{p}{p^o}$$

n^a – кількість адсорбату, що сорбується при певному тиску p/p_0

n^a_m – ємність моношару

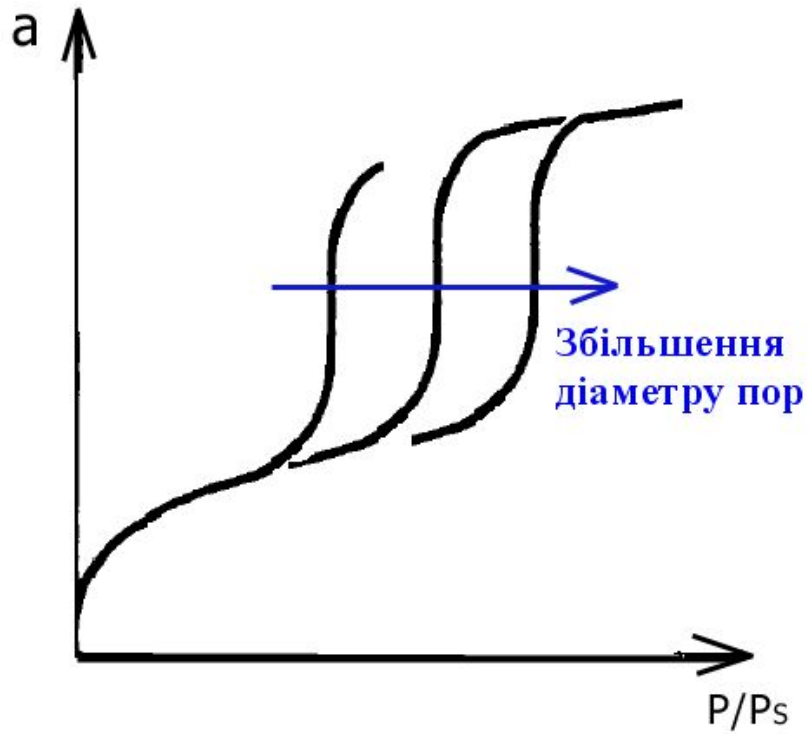
ВИЗНАЧЕННЯ ОБ’ЄМУ ПОР



ВИЗНАЧЕННЯ ДІАМЕТРУ ПОР

Рівняння Кельвіна:

$$p_S / p = \exp(\frac{2\sigma\upsilon}{rRT})$$



σ – міжфазний поверхневий натяг,

υ – молярний об’єм рідини,

p – тиск пари,

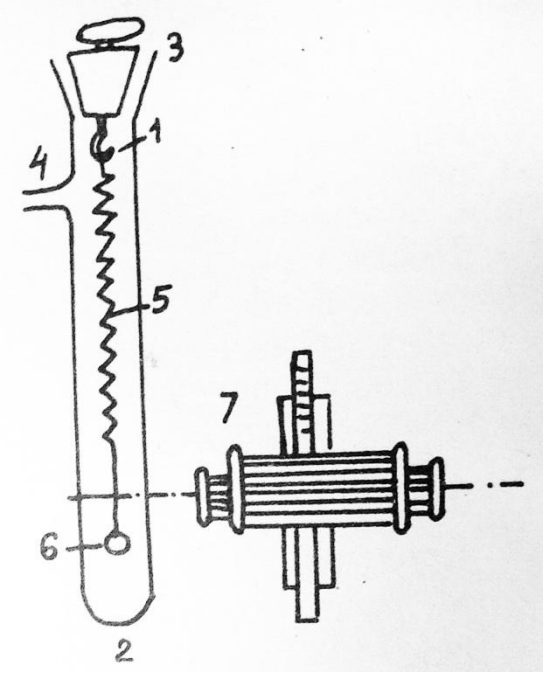
T – температура,

r – радіус середньої кривизни поверхні розділу фаз.

ВИМІРЮВАННЯ ІЗОТЕРМ АДСОРБЦІЇ

Волюметричний метод – вимірювання тиску адсорбату і порівняння фактичного тиску в системі зі значенням, яке мало б бути у випадку, якби не було б адсорбції

Ваговий метод – вимірювання маси зразку в залежності від тиску

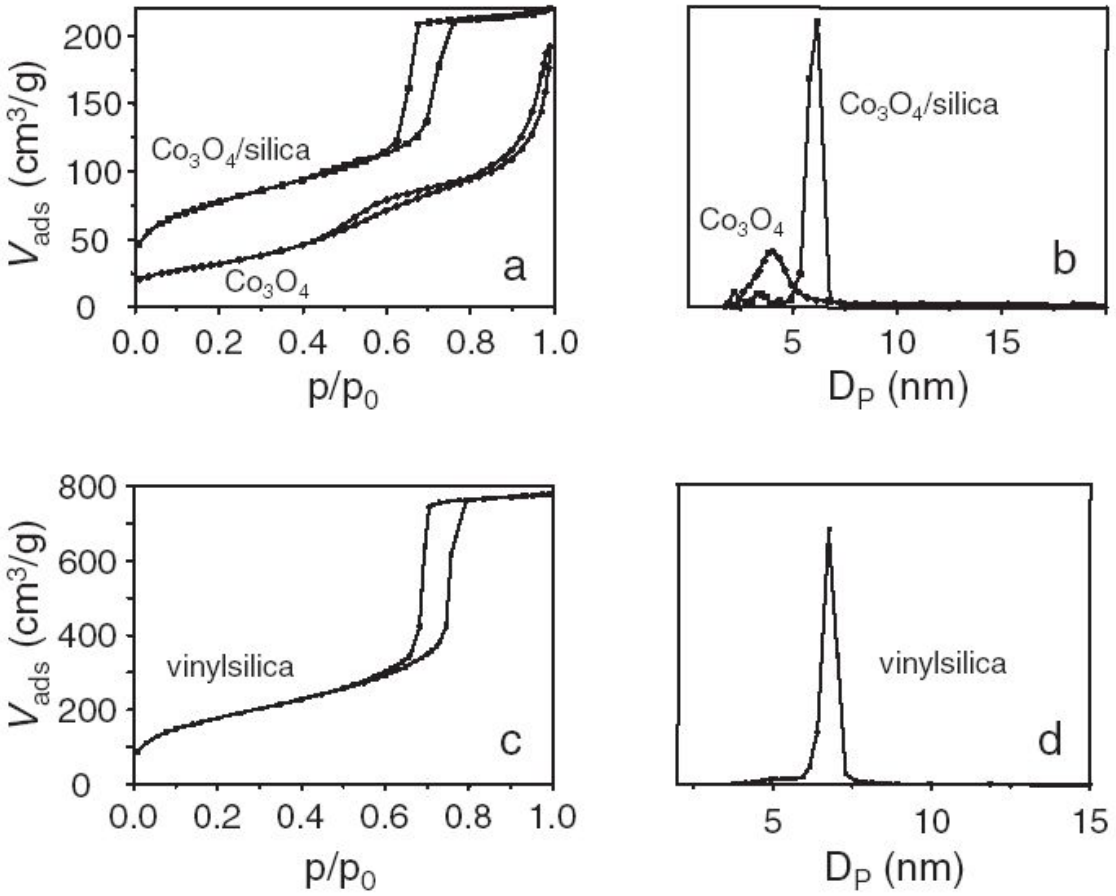


1 – гачок, 2 - скляна ампула на шліфу, 3,4 - відростки для відкачування повітря та введення адсорбату, 5 - кварцова або вольфрамова спіраль, 6 - чашка з адсорбентом, 7 - відрахунковий мікроскоп.

Пружинні мікроваги Мак-Бена

Сорбція N_2 на Co_3O_4 і на композиті Co_3O_4/силікагель

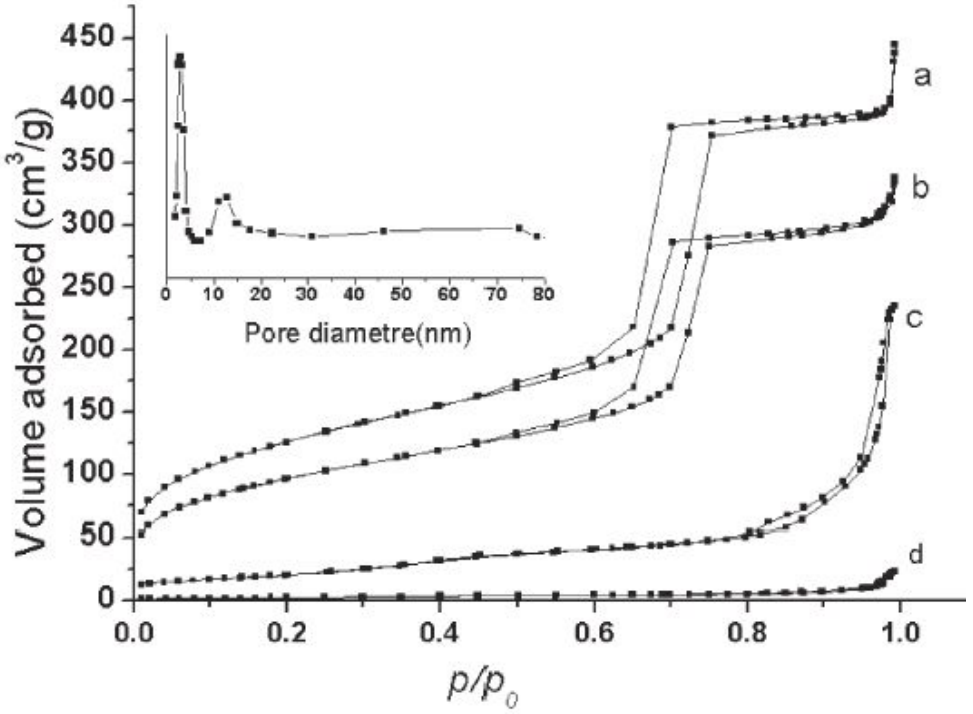
Y. Wang, C.-M. Yang, W. Schmidt, B. Spliethoff, E. Bill, F. Schuth
Adv. Mater. 2005, 17, 53



Ізотерми сорбції N_2
a) мезопористим композитом Co_3O_4 на силікагелі і структуророваним мезопористим Co_3O_4
c) вихідним матеріалом (силікагелем з вініловими групами)
на Рис. b і d наведено розподіл пор по радіусу

Сорбційні властивості мезопористого Cr_2O_3, синтезованого в тривимірній мезопористій матриці KIT-6

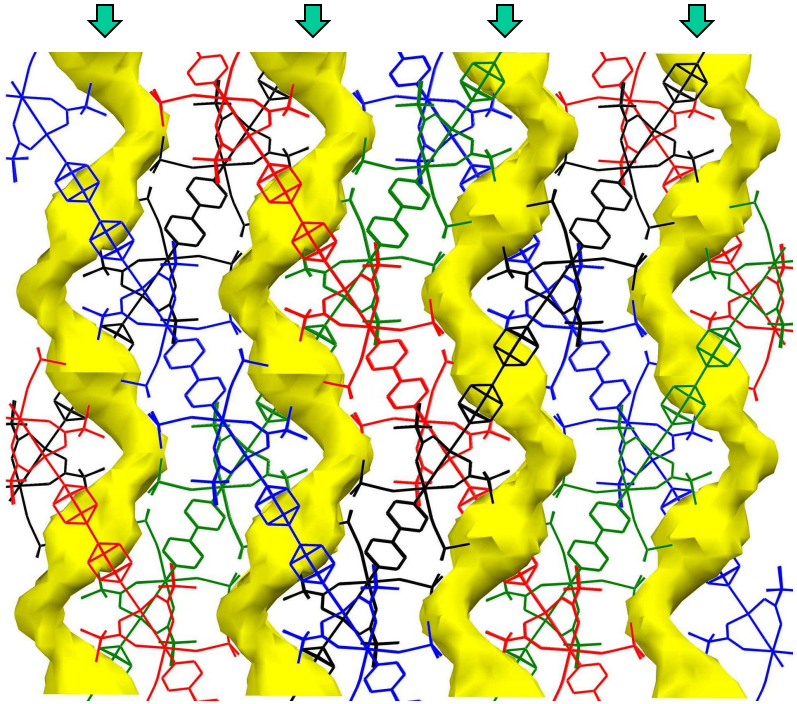
K. Jiao, B. Zhang, B. Yue, Y. Ren, S. Liu, S. Yan, C. Dickinson, W. Zhou, H. He *Chem. Commun.*, 2005, 5618–5620

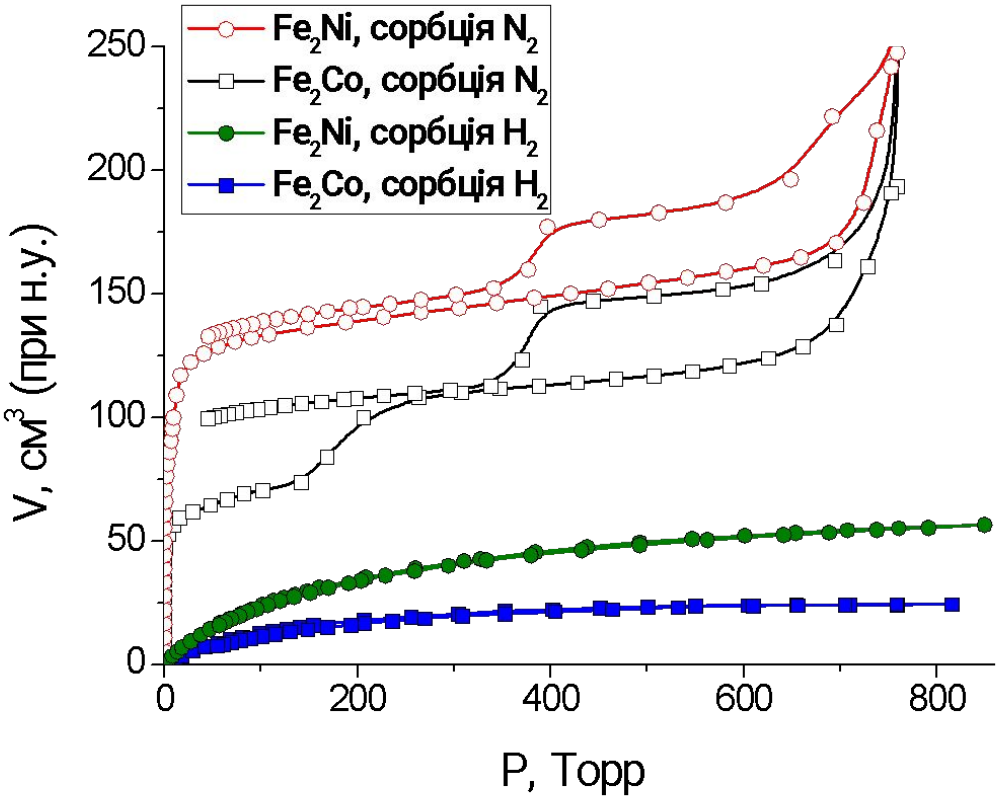


Ізотерми сорбції і десорбції N_2 при 77 К
(a) вихідної матриці KIT-6
(b) мезопористого композиту Cr_2O_3/KIT-6,
(c) мезопористого Cr_2O_3, що не містить кремнезему
(d) масивного зразку Cr_2O_3.
На вкладці наведено розподіл пор по розміру для зразку (c)

Сорбційні властивості 2D-координаційних полімерів $Fe_2MO(Piv)_6(bipy)_{1,5}$

Канали в кристалічній гратці





Приклад розрахунку параметрів ізотерми адсорбції за моделлю Ленгмюра для $Fe_2NiO(Piv)_6(bipy)_{1,5}$

1. Вибираємо адсорбційну криву для комплекса $Fe_2NiO(Piv)_6(bipy)_{1,5}$

2. Робимо фіт кривої за рівнянням Ленгмюра:

$a/a_{max} = K \cdot P/(1+K \cdot P)$

$a = a_{max} \cdot K \cdot P/(1+K \cdot P)$

Позначимо $a_{max} = P1$, $K = P2$.

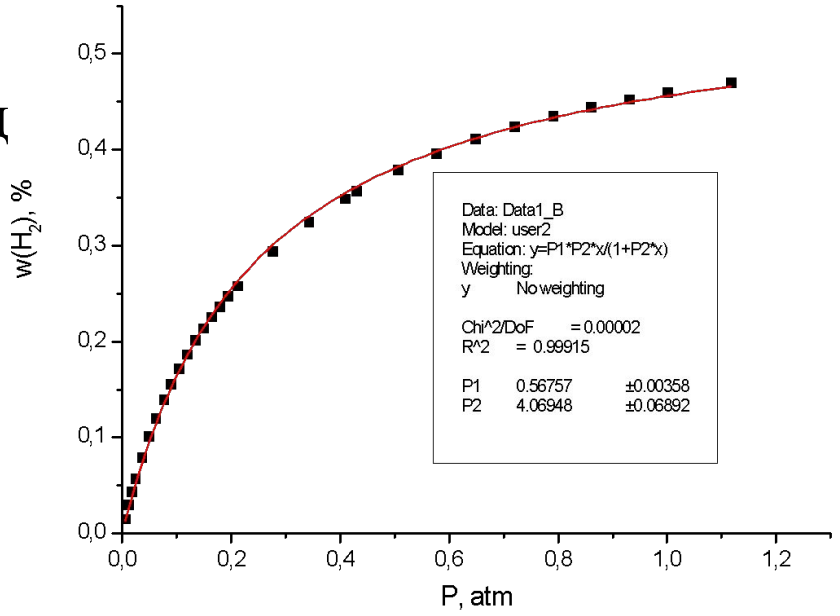
Функція для Origin будет мати вигляд

y=P1*P2*x/(1+P2*x)

Результати фіту:

$P1 = a_{max} = 0{,}568(4)$ ваг.%,

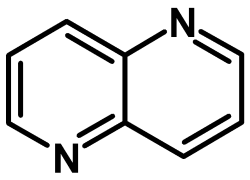
$P2 = K = 4{,}07(7)$.



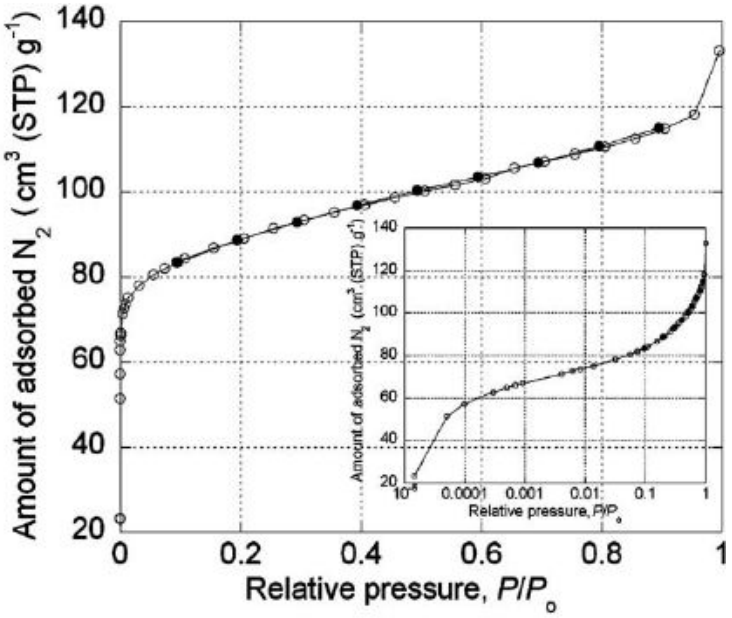
Пористі 1D-координаційні полімери

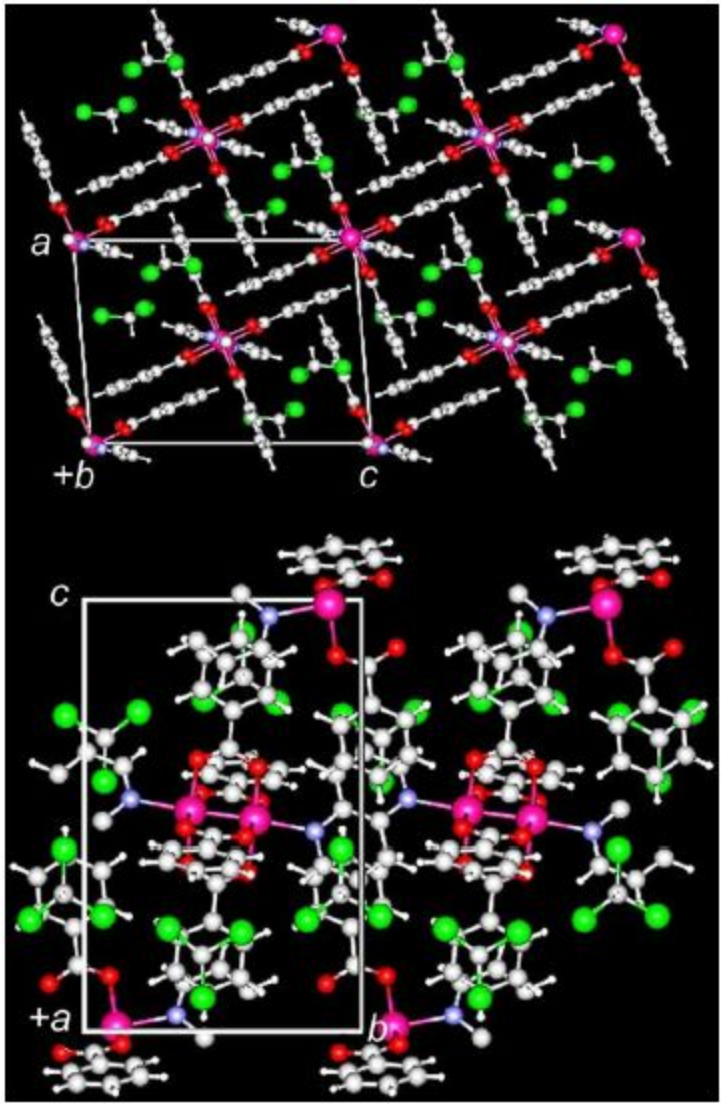
S. Takamizawa, E. Nakata, T. Saito *Inorg. Chem. Comm*. 7 (2004) 125–127

$Ru(PhCO_2)_2(npd)$

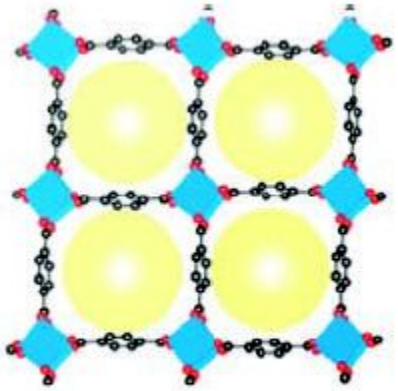


npd





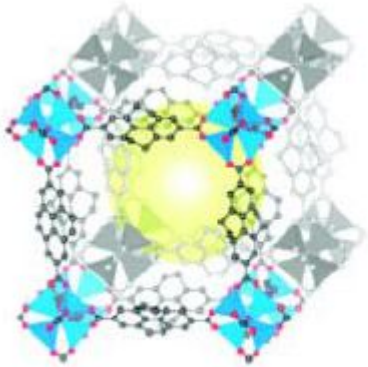
Переваги пористих координаційних полімерів



d = 5 Å

S_A = 345 m²/g

MOF-2: $Zn_2(BDC)_2$



7, 12 Å

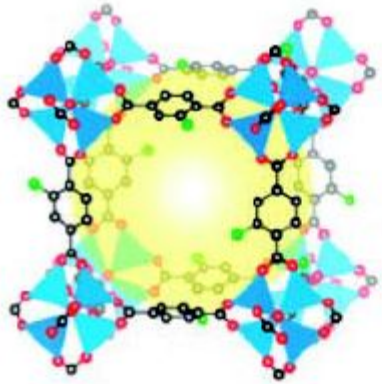
2,096 m²/g

IRMOF-11: $Zn_4O(HPDC)_3$

8, 10 Å

1,547 m²/g

MOF-505: $Cu_2(BPTC)$



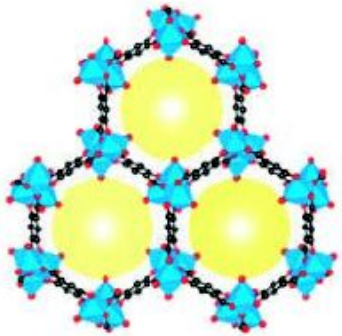
10, 15 Å

2,160 m²/g

IRMOF-3: $Zn_4O(NH_2BDC)_3$

A. R. Millward, O.M. Yaghi *J. Am. Chem. Soc*. 2005, 127, 17998

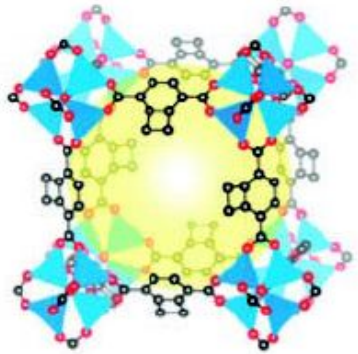
Переваги пористих координаційних полімерів



11 Å

816 m^2/g

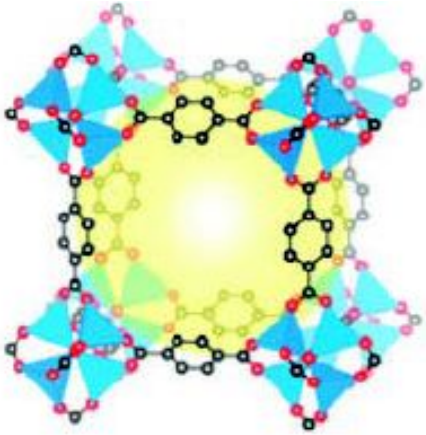
MOF-74: $Zn_2(DHBDC)$



10, 15 Å

2,516 m^2/g

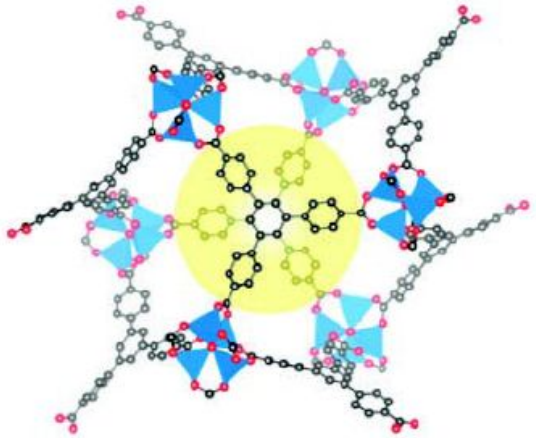
IRMOF-6: $Zn_4O(C_2H_4BDC)_3$



12, 15 Å

2,833 m^2/g

IRMOF-1: $Zn_4O(BDC)_3$



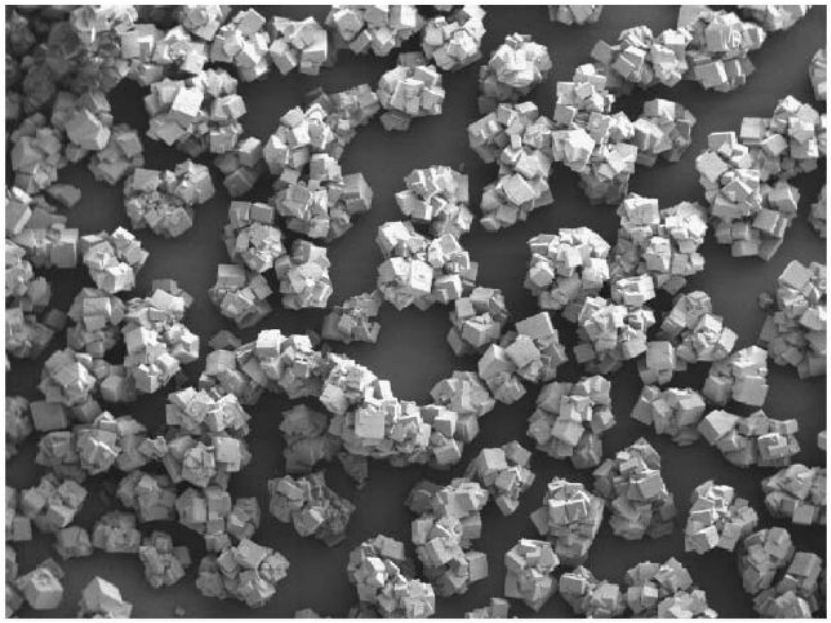
11, 17 Å

4,508 m^2/g

MOF-177: $Zn_4O(BTB)_2$

A. R. Millward, O.M. Yaghi *J. Am. Chem. Soc*. 2005, 127, 17998

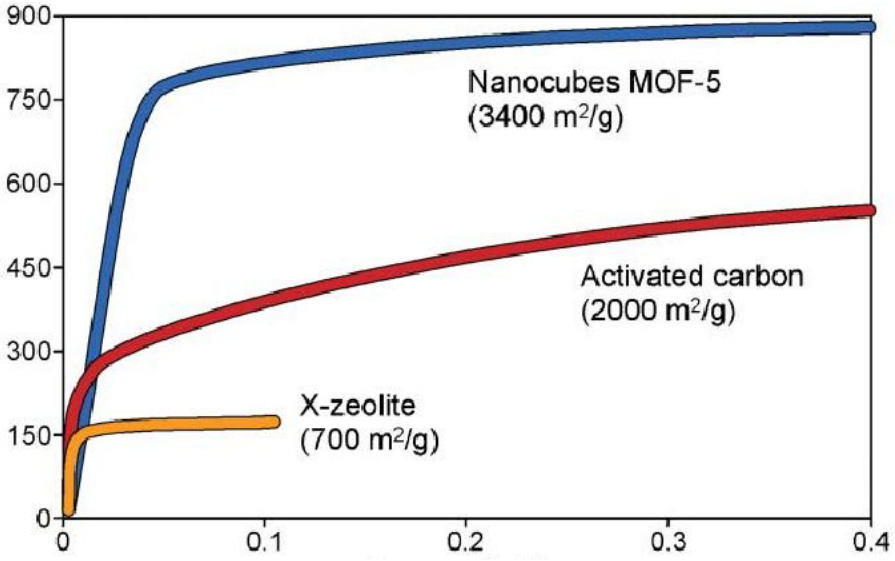
Адсорбція аргону при 87 К на $Zn_4O(bdc)_3$ у порівнянні з активованим вугіллям і цеолітом X



1 mm

Мікрофотографія великих кристалів $Zn_4O(bdc)_3$, отримана методом СЕМ (шкала - 1 мм)

Сорбційна ємність ($см^3$/г за н.у.)

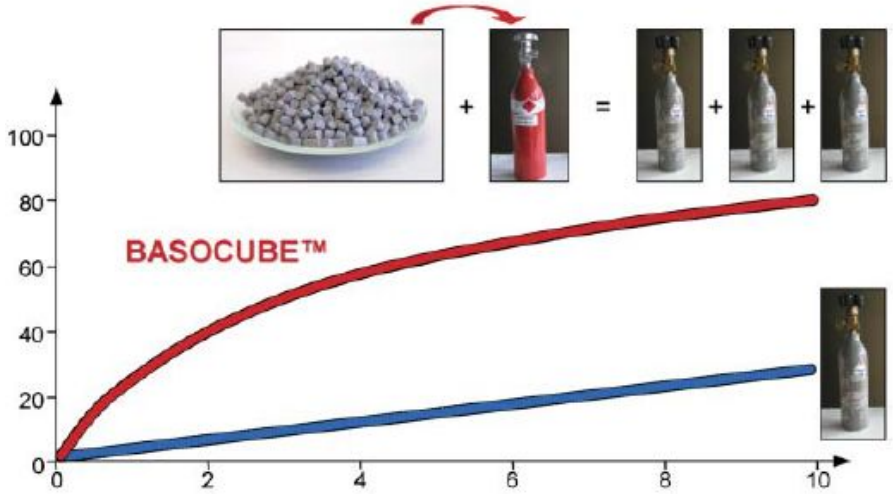


P/P_S

U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre *J. Mater. Chem.*, 2006, *16,* 626.

Порівняння поглинання пропану порожнім контейнером і контейнером з $Zn_4O(bdc)_3$.

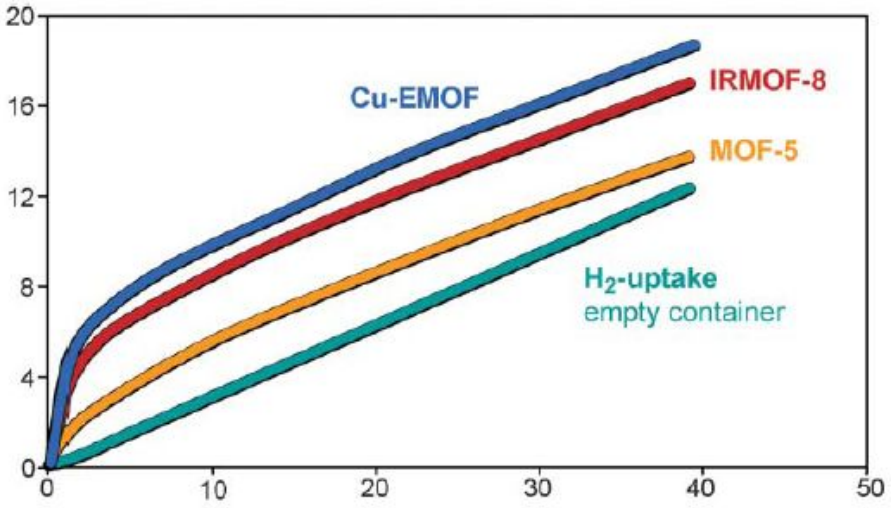
Поглинання C_3H_8
(г на 1 літр контейнеру)



P, бар

Порівняння поглинання H_2 (77 К) порожнім контейнером і трьома ПКП: Cu-EMOF (аналог HKUST-1), IRMOF-8 і $Zn_4O(bdc)_3$.

Поглинання H_2
(г на 1 літр контейнеру)

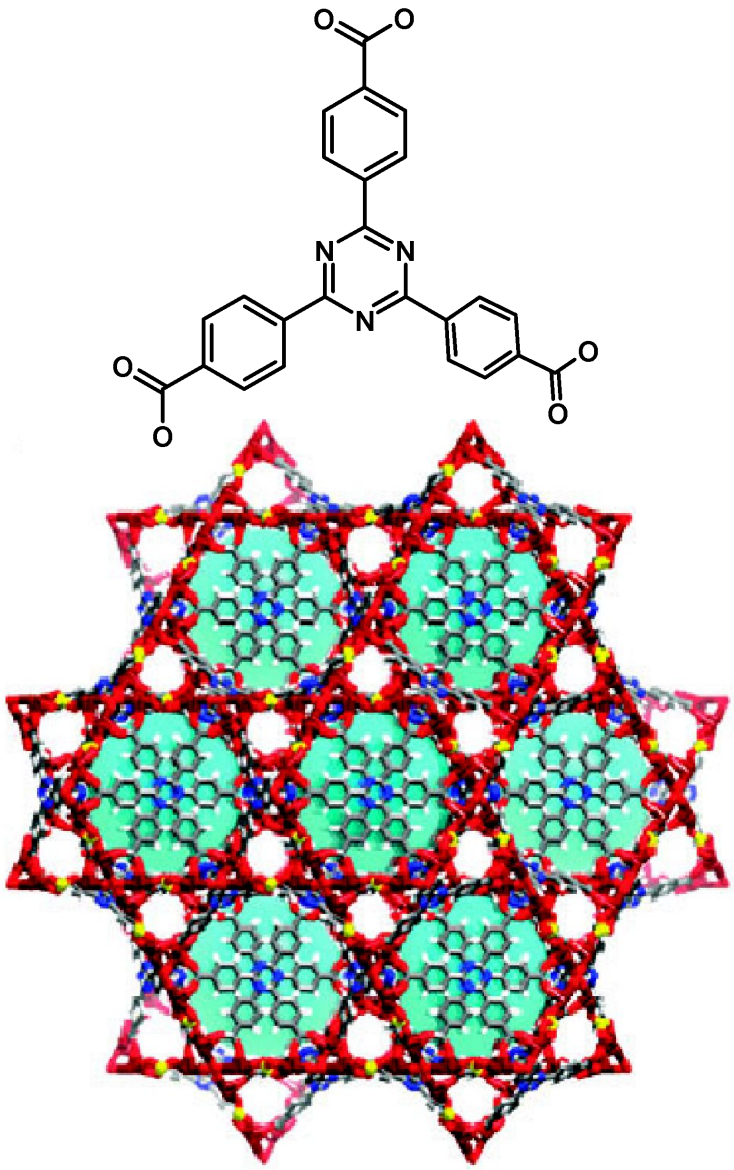


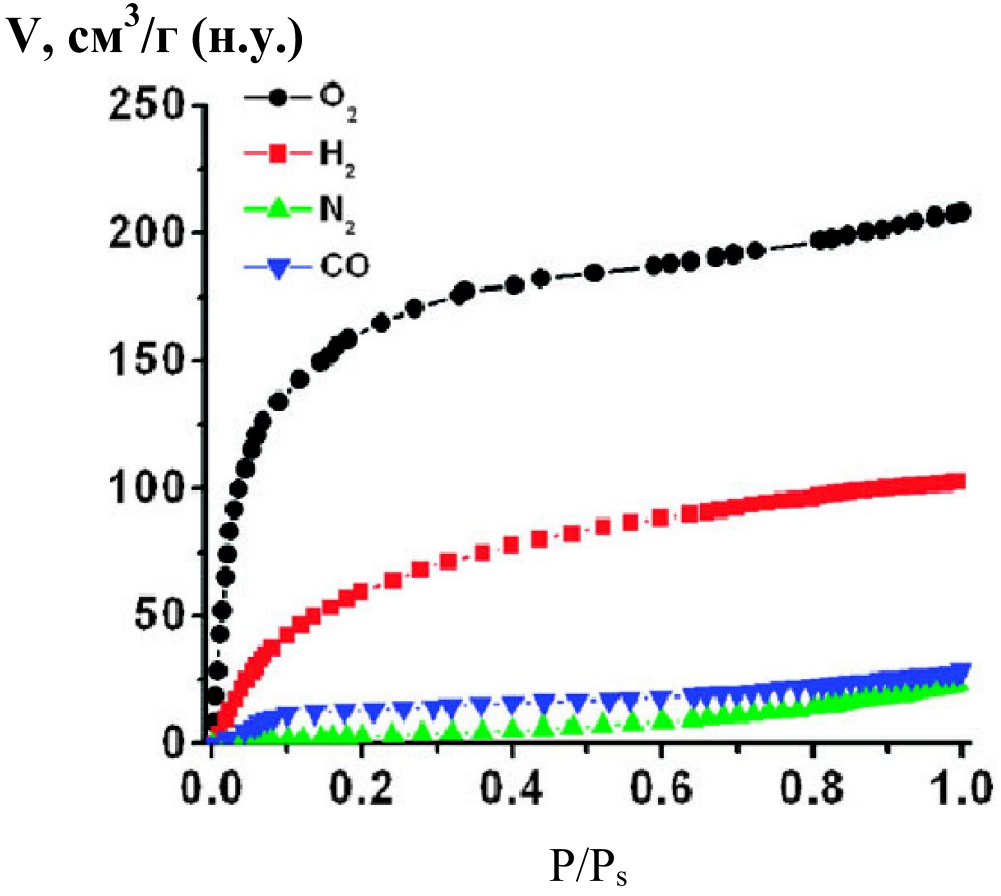
P, бар

U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre *J. Mater. Chem.*, 2006, *16,* 626.

Ситовий ефект

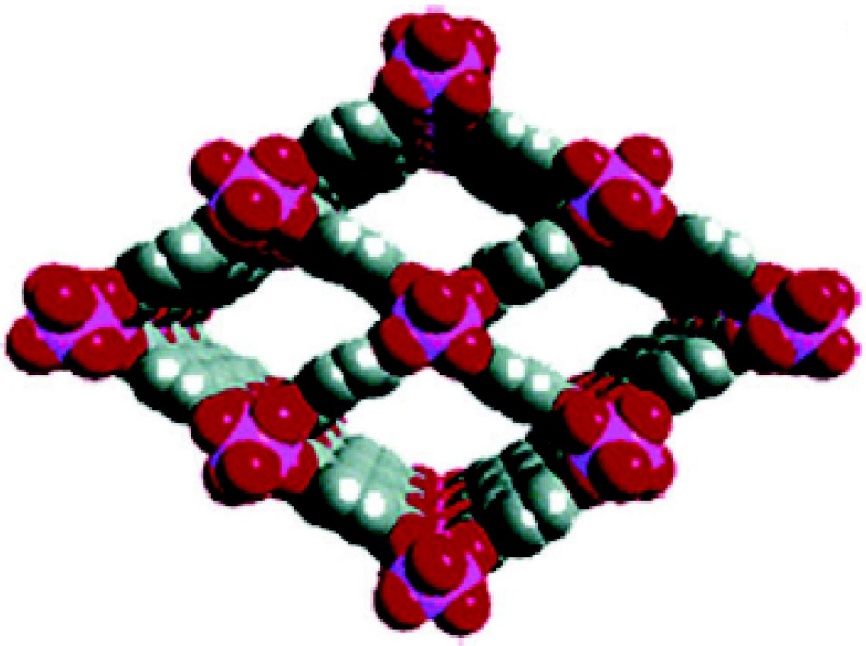
S. Q. Ma, X. S. Wang, D. Q. Yuan and H.-C. Zhou, Angew. Chem., Int. Ed., 2008, 47, 4130–4133.

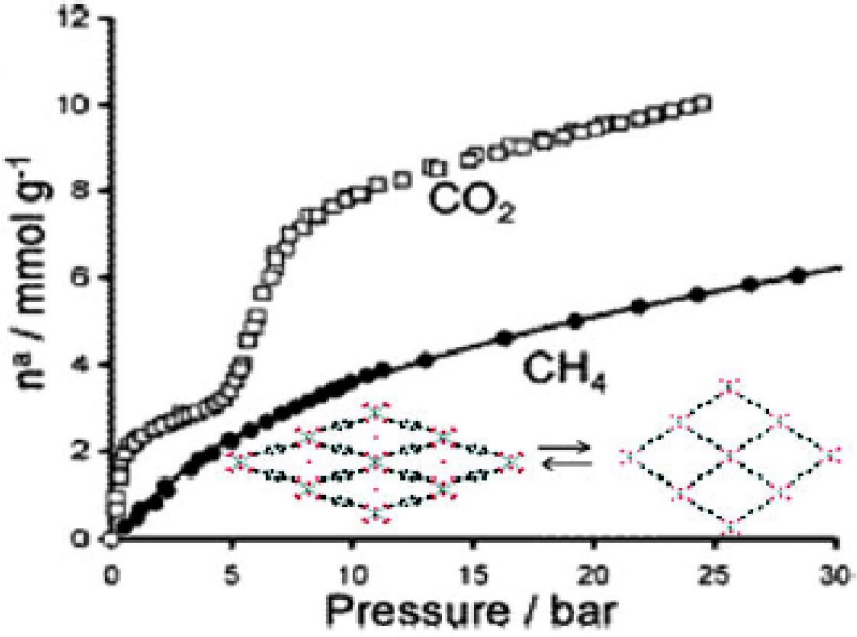




Дихаючі полімери

Cr(OH)(bdc)

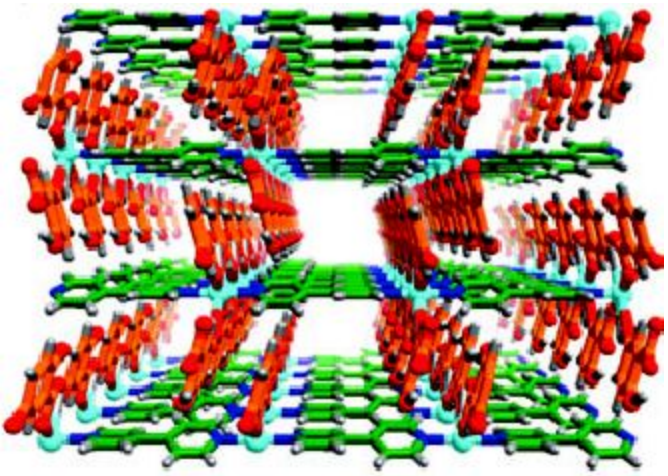




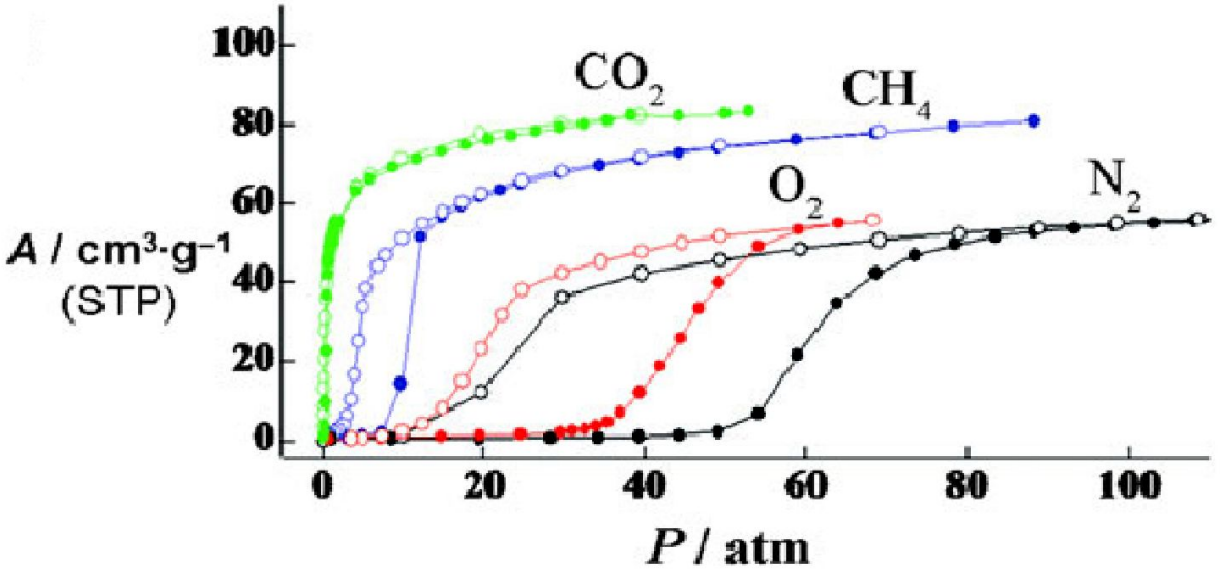
S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 13519–13521.

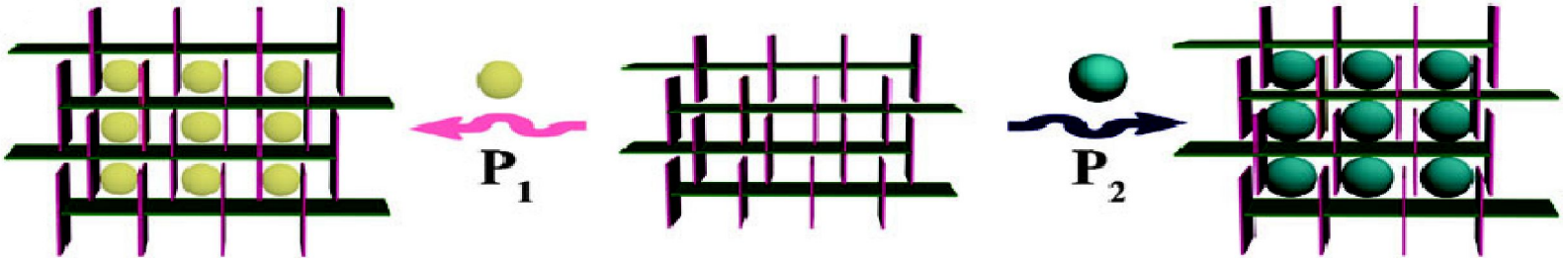
Ефект “розкриття каналів”

$Cu(dhbc)_2(bipy)$



Hdhbc = 2,5-дигідробензойна кислота



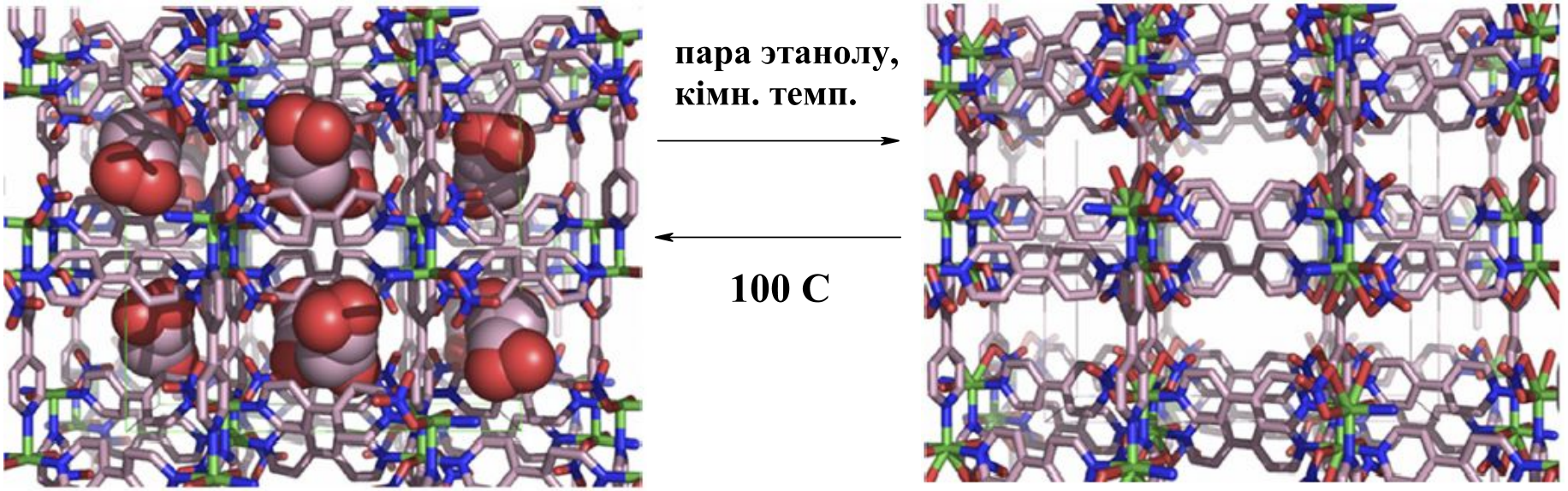


R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama and S. Kitagawa,
Angew. Chem., Int. Ed., 2003, 42, 428–431.

ЛОКАЛІЗАЦІЯ МОЛЕКУЛ-ГОСТЕЙ В ПОРАХ ПРЯМЫИИ МЕТОДАМИ (РСтА)

C.J. Kepert, M.J.Rossensinsky, Chem. Comm. 1999, 75

$[Ni_2(Bipy)_3](NO_3)_4 \cdot 6EtOH$



Ni - зеленый
O - червноний
N - блакитний
C - рожевий