

Проблема: поєднання в ВМ певних структурних, механічних властивостей та великої хімічної активності поверхні.

ФОРМУВАННЯ ВМ З ЗАДАНОЮ СТРУКТУРОЮ

- Селективне видалення частини компонентів сировини. (наприклад при карбонізації полімерів, або іншої сировини, що містить в своєму складі гетероатоми).
- Регульоване спікання при $T=1000^{\circ}\text{C}$ і вище до створення матеріалу з заданими порами чи необхідної впорядкованості.
- Регульоване введення частинок (не завжди вуглецевих), що можуть виступати або темплатами, або зародками для зростання зародків, або хімічно активними домішками.
- Прямий синтез ВМ типу нанотрубок, фулеренів, волокон тощо.

ПАРАМЕТРИ, ЩО ХАРАКТЕРИЗУЮТЬ СТРУКТУРУ ВМ

ρ – густина твердої фази (г/см^3). Для визначення застосовують He .

$\bar{\rho}$ – уявна густина (г/см^3) маса, віднесена до об'єму зерна (гранули). На відміну від ρ , не враховується об'єм пористої структури. Для визначення застосовують Hg .

γ – насипна густина (г/см^3) залежить не лише від пористої структури, а ще й від розподілення гранул за розмірами. Якщо зразок полідисперсний, то γ буде більшою, ніж для монодисперсного зразка.

Визначення питомої поверхні та розподілення пор за розмірами

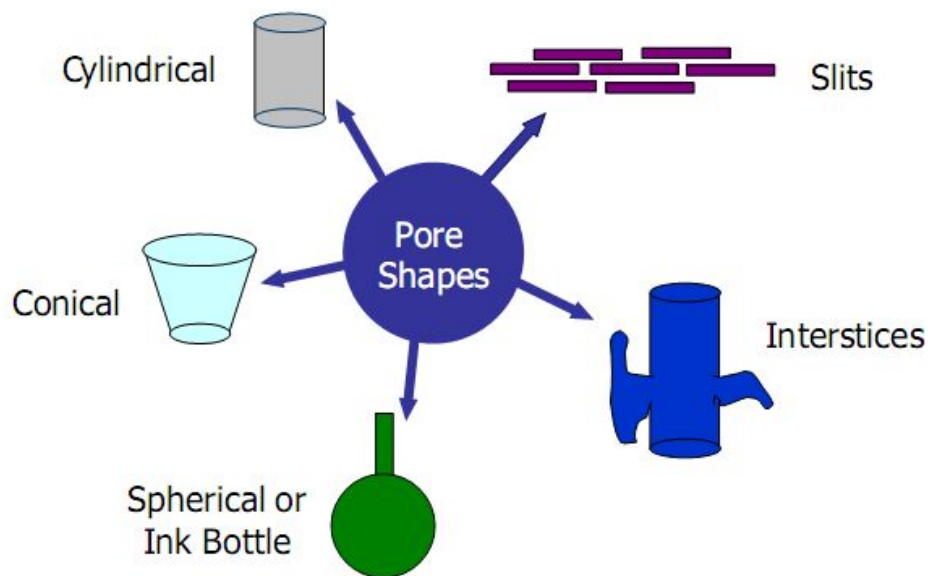
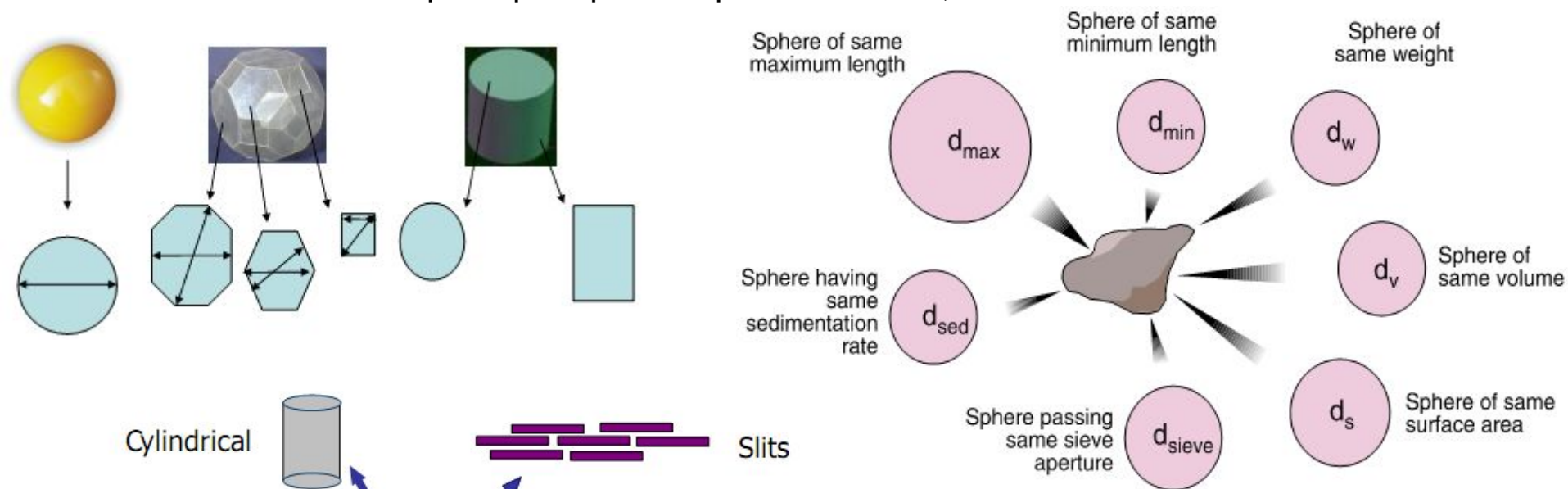
Макропори – ширина пори понад 50 нм

Мезопори – ширина пори в межах 2-50 нм

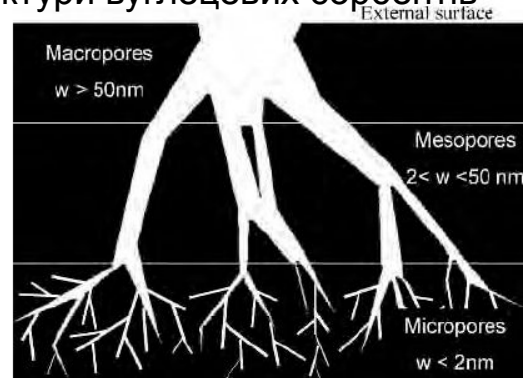
Мікропори – ширина пори менше ніж 2 нм (20 А)

Супермікропори – ширина від 0,7 до 2 нм

Ультрамікропори – ширина менше 0,7 нм



Схематичне зображення поруватої структури вуглецевих сорбентів



Методи визначення пор з різними розмірами

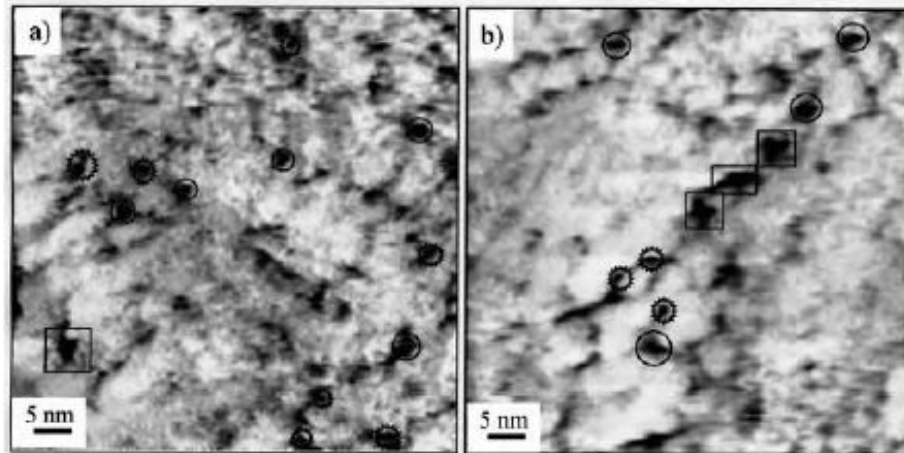
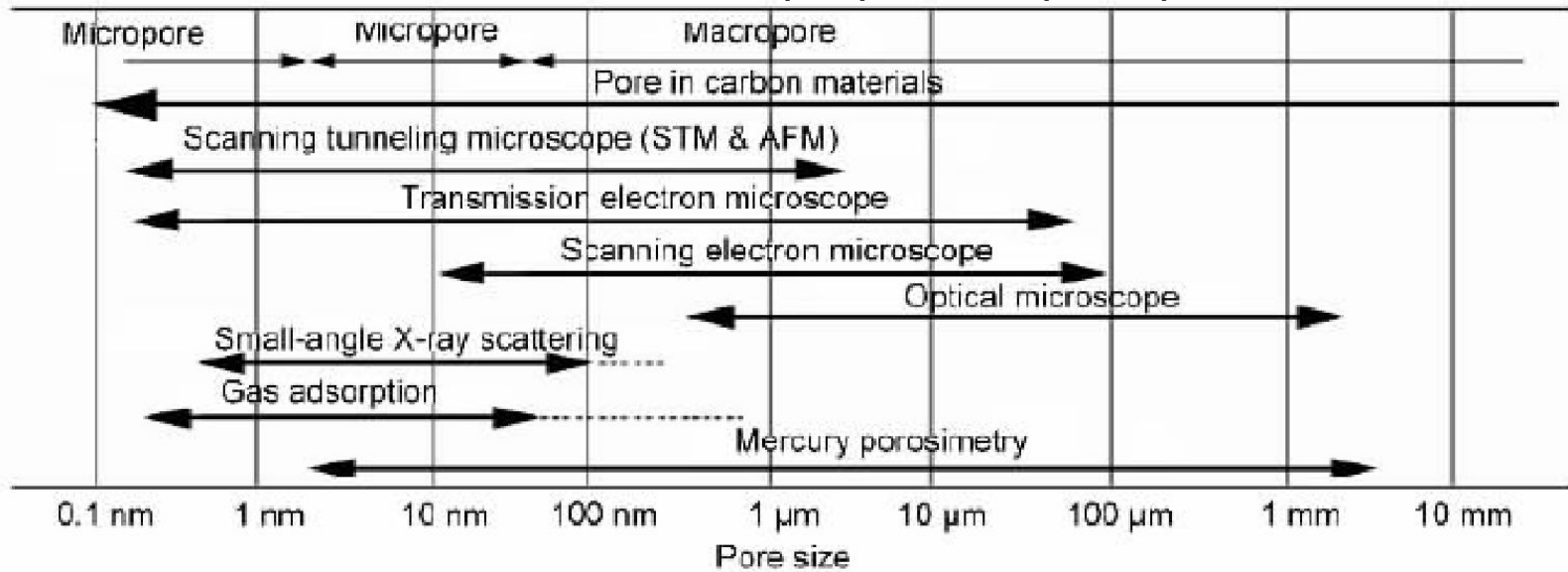


Fig. 2. STM images of glass-like carbon oxidized in air at 673 K. Squares: mesopores; circles: supermicropores; stars: ultramicropores. Reprinted with permission from Ref. [12]. Copyright 1999 Materials Research Society.

Дослідження адсорбції газів

macropore

mesopore

micropore

$d > 50\text{nm}$

$2\text{nm} < d < 50\text{nm}$

$d < 2\text{nm}$



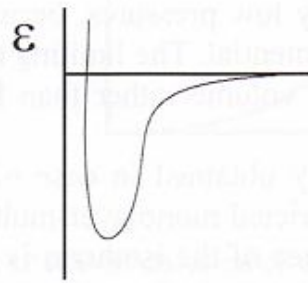
(a)



(b)



(c)



Якщо густина $\rho \sim 3 \text{ г/см}^3$
 $r = 1 \text{ см} \rightarrow S = 10^{-2} \text{ м}^2/\text{г}$
 $r = 1 \text{ мм} \rightarrow S = 1 \text{ м}^2/\text{г}$
 $r = 1 \text{ нм} \rightarrow S = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$

Розмір пор	об'єм пор (%)	поверхня (%)
Мікро	30 - 60	>80 - 90
Мезо	10 - 30	10 - 15
Макро	25 - 30	~ 0

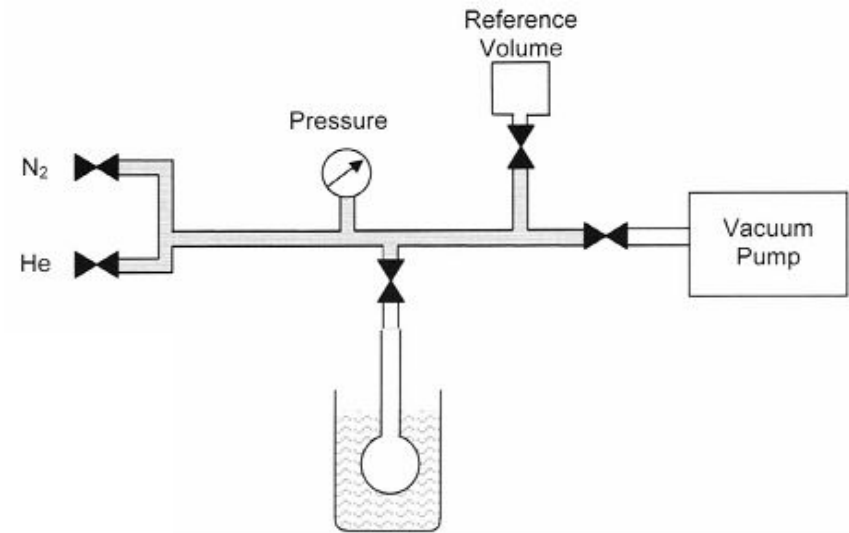
Дослідження адсорбції газів

Експериментальне визначення залежності a від p в рівноважних умовах. Адсорбція визначається в різних одиницях вимірювання.

Як правило використовують:

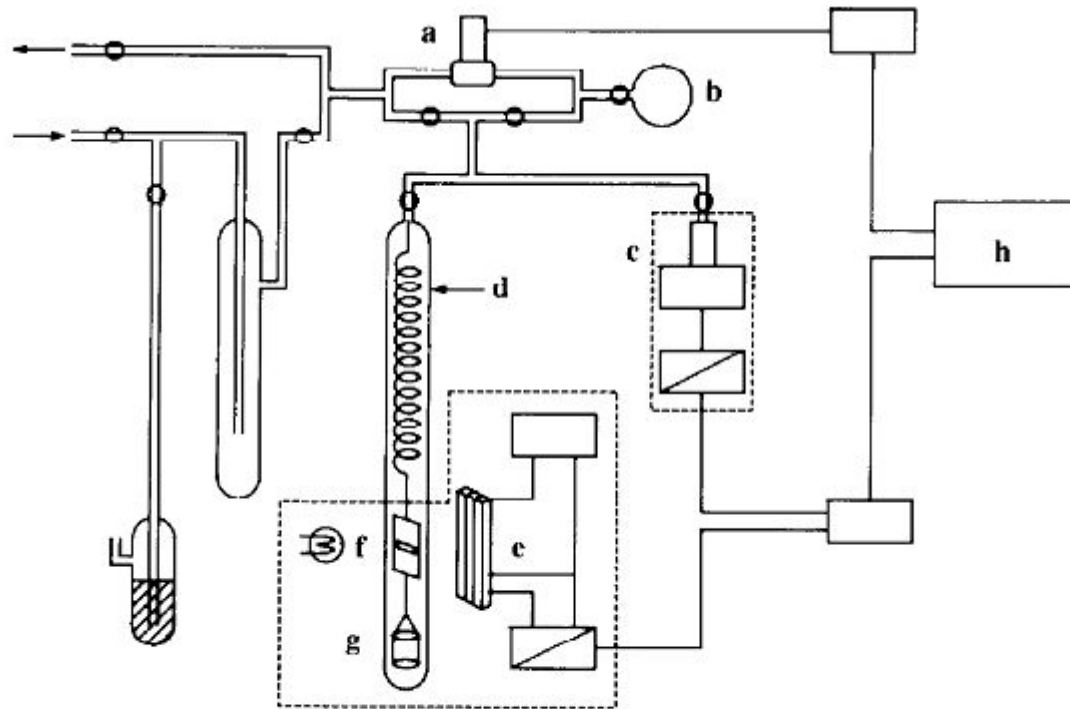
• **Об'ємний метод** (базується на визначенні об'єму адсорбату за вимірюванням тиску)

- Адсорбція визначається за різницею між об'ємом доданого адсорбату та об'ємом установки;
- Необхідно точно визначати об'єм газу, що вводить в систему
- Необхідно точно визначати об'єм установки
- Необхідно точно визначати тиск в системі



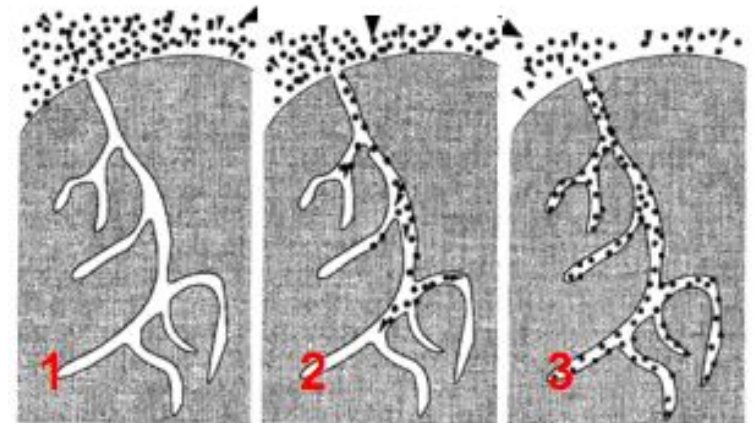
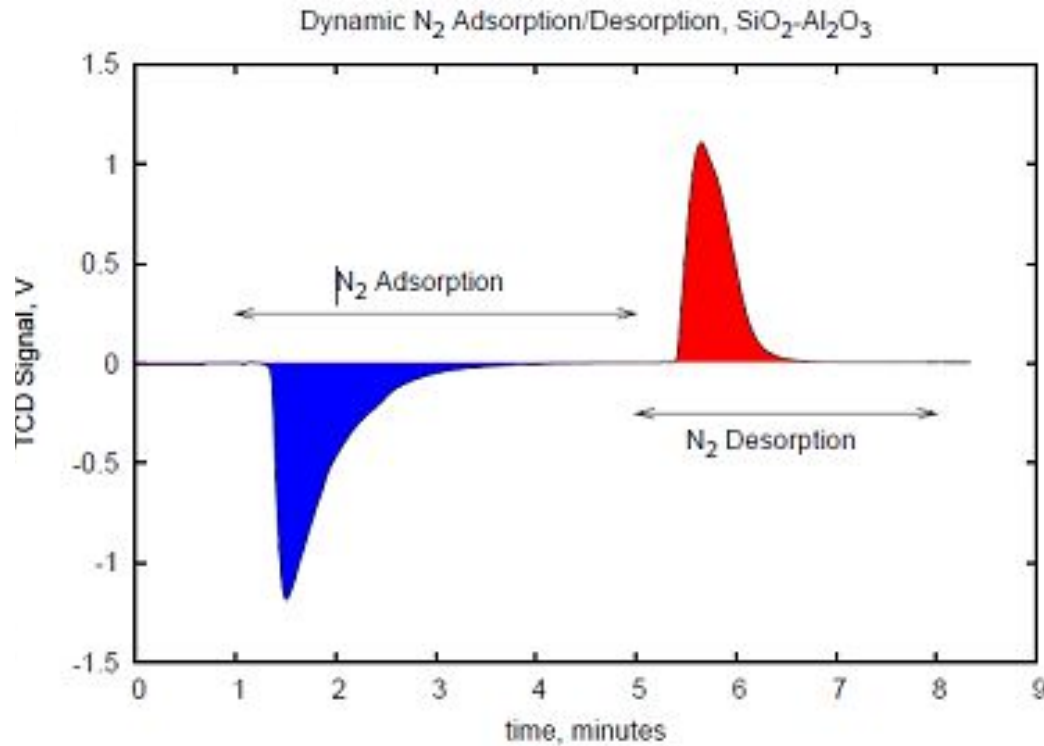
Дослідження адсорбції газів

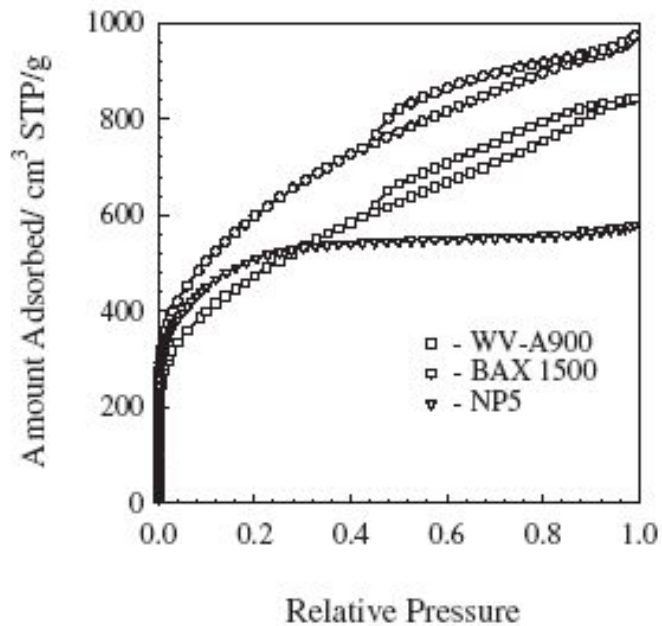
- **Гравіметричний метод** (базується на безпосередньому визначенні маси та вимірюванні тиску адсорбату)
 - Адсорбція визначається безпосередньо за зміною маси зразка (необхідна чутливість до 10^{-8} г);
 - Адсорбент важко термостатувати (важко контролювати температуру в усіх частинах установки).



Дослідження адсорбції газів

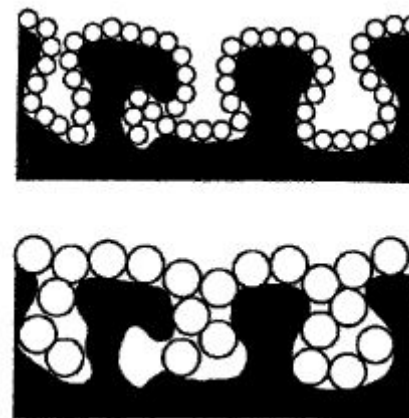
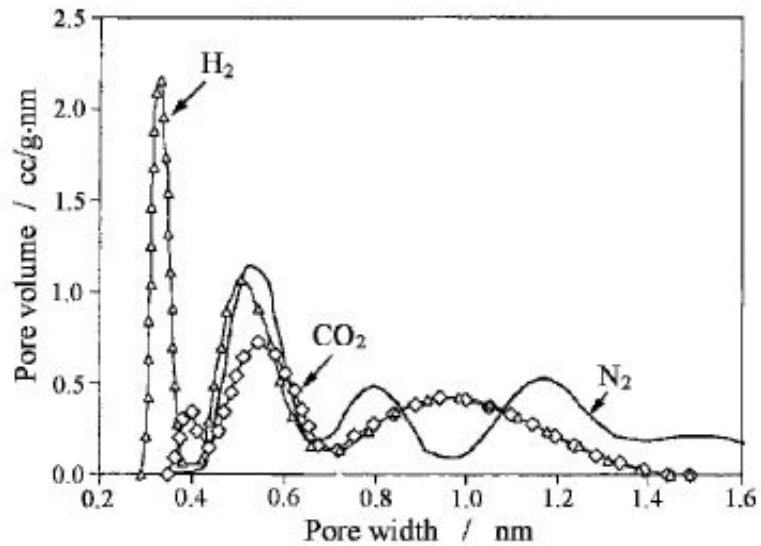
- **Хроматографічний метод*** (базується на визначенні адсорбції з використанням хроматографічного аналізу)
 - Дуже простий у експериментальному оформленні і розрахунках;
 - Необхідне додаткове обґрунтування щодо концентрації адсорбата в потоці.





Газ	T, (°C)	Посадковий майданчик, (Å²)
N ₂	-195.8, -183	16.2
Ar	-195.8, -183	14.2
He	-268.8	11.7
Kr	-195.8	20.5
CO ₂	-78, 0, 25	19.5
CO	-183	16.3
H ₂ O	25	12.5
O ₂	-183	14.1
C ₄ H ₁₀	0	46.9

Приклад ізотерм адсорбції азоту для АВ, що мають різний розподіл пор за розмірами.



Модель, що показує різні варіанти заповнення пор в залежності від розміру молекул адсорбату

Розподіл пор за розмірами, одержаний при аналізі ізотерм для трьох різних газів

Ізотерми та їхня класифікація (IUPAC 1985)

Методика: у випадку гравіметричних вимірювань маса зразка складає 0,1 - 0.5 г. Маса вимірюється безперервно з точністю ± 0.1 мг, який відповідає ± 0.0001 см³ азоту (рідкого), адсорбованого при 77 К. Перед дослідженням відбувається вакуумування при 473 К, впродовж декількох годин до досягнення вакууму $1.3 \cdot 10^{-5}$ Па.

Класифікація ізотерм:

T1 – адсорбція обмежується одним шаром (хемосорбція, мікропори),

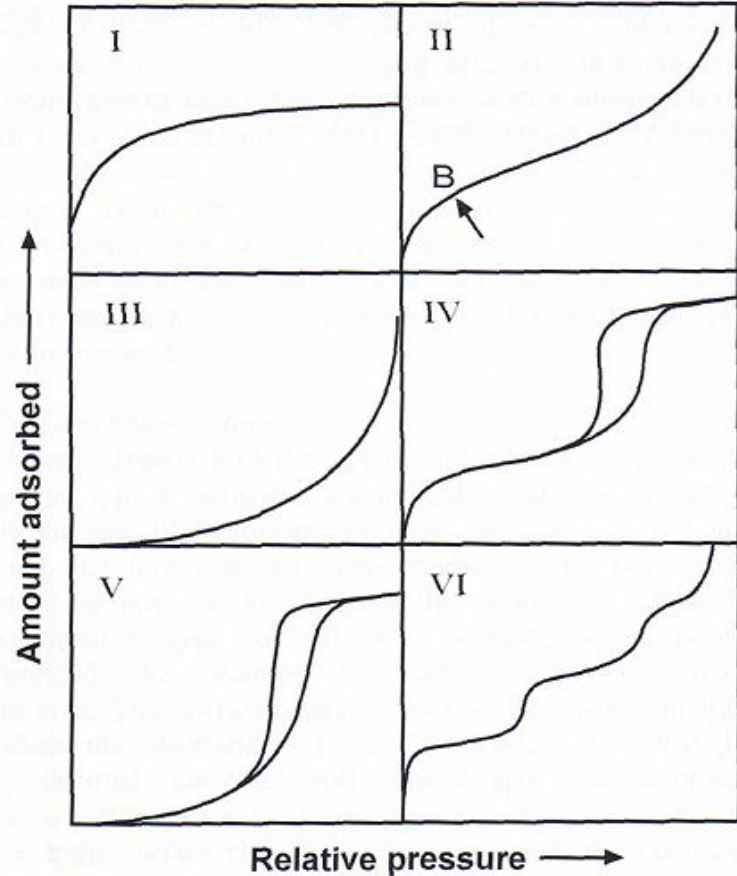
T2 – багат шарова адсорбція, в точці В заповнення моношару (не пористий, макропористий адсорбент),

T3 – багат шарова адсорбція за умови невеликої спорідненості адсорбат-адсорбент,

T4 – багат шарова адсорбція, гістерезис завдяки капілярній конденсації в мезопорах,

T5 – багат шарова адсорбція (T3) та капілярна конденсація в мезопорах,

T6 – ступінчаста багат шарова адсорбція на непористій поверхні.



Класифікація гістерезисів:

H1 – циліндричні і однорідні пори,

H2 – пори з невеликим гирлом,

H3 – клиновидні пори, що сформовані частинками,

H4 – вузькі клиновидні (щілиноподібні) пори.

