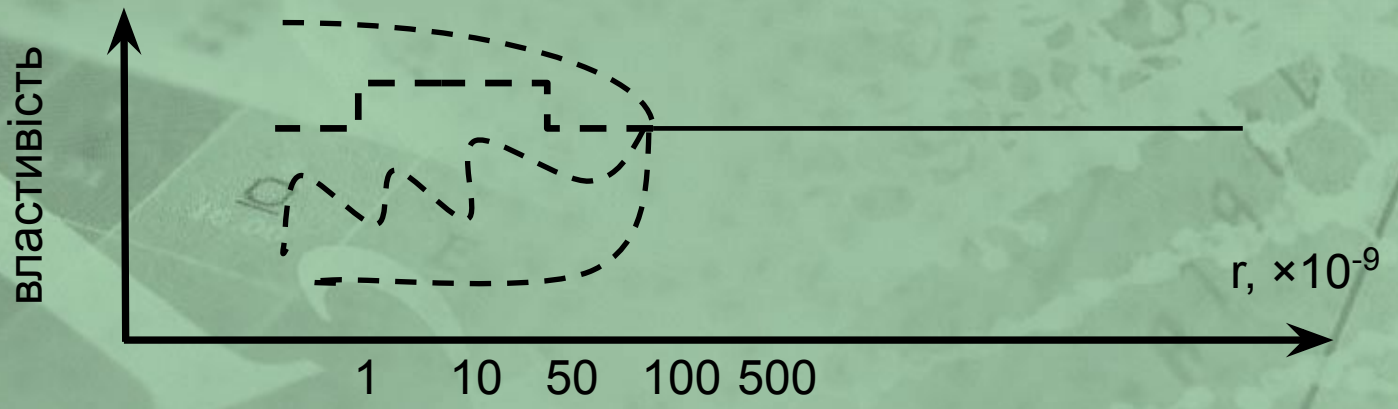
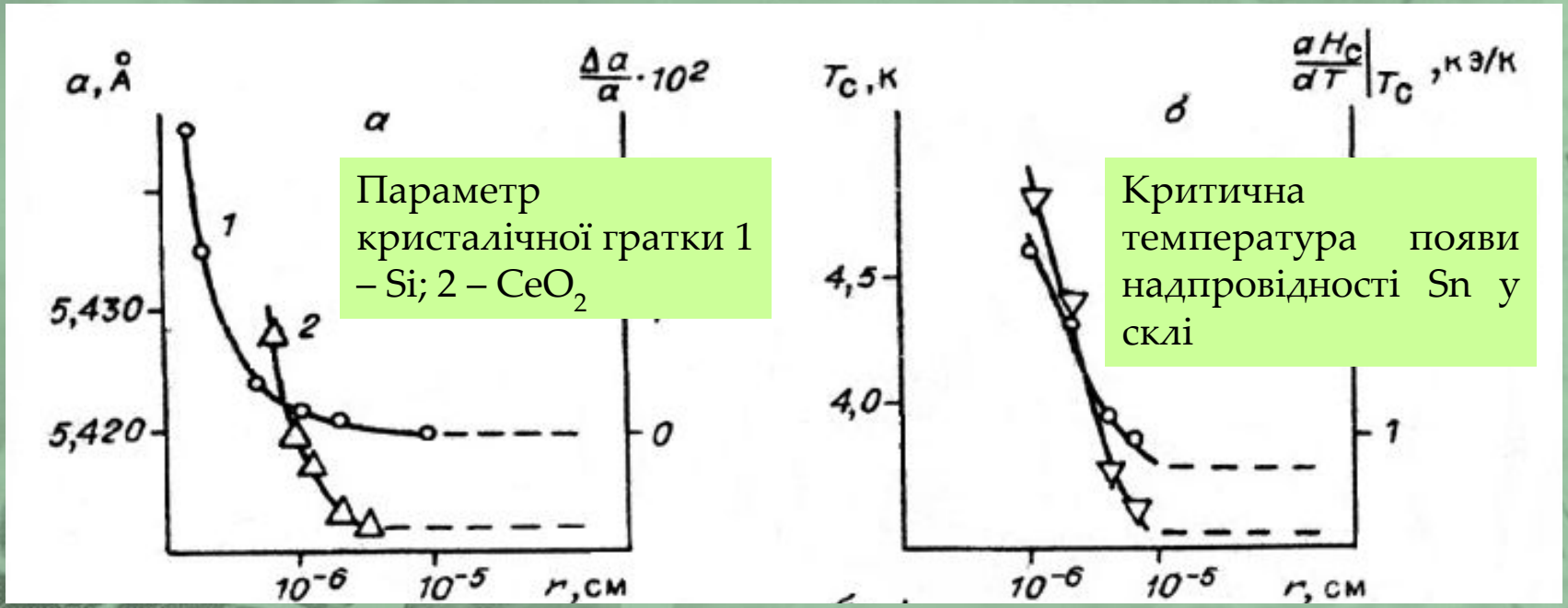
Лекція №8. Енергетичний стан поверхні. Сорбційні явища. Мезопористі матеріали

22.04.15

Вплив розмірності на властивості твердого тіла





Параметр кристалічної гратки 1 – Si; 2 – CeO_2

Критична температура появи надпровідності Sn у склі

Розмірний ефект - комплекс явищ, що ілюструють залежність хімічних, фізичних або біологічних властивостей наночасточок від їх розміру

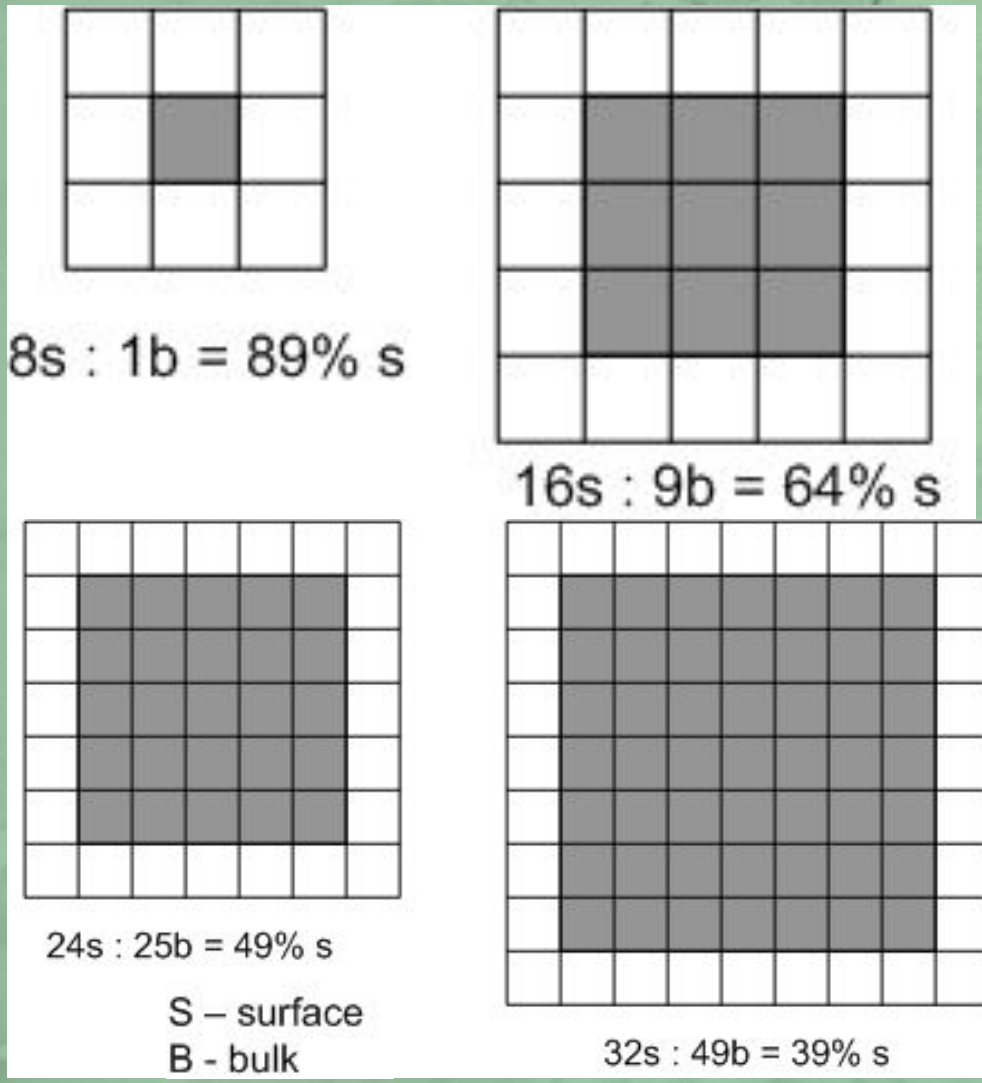
Поверхневі явища: роль межі поділу

Сферична часточка $D = \frac{3}{R}$

кубічна часточка $D = \frac{6}{R}$

Питома поверхня

дисперсність



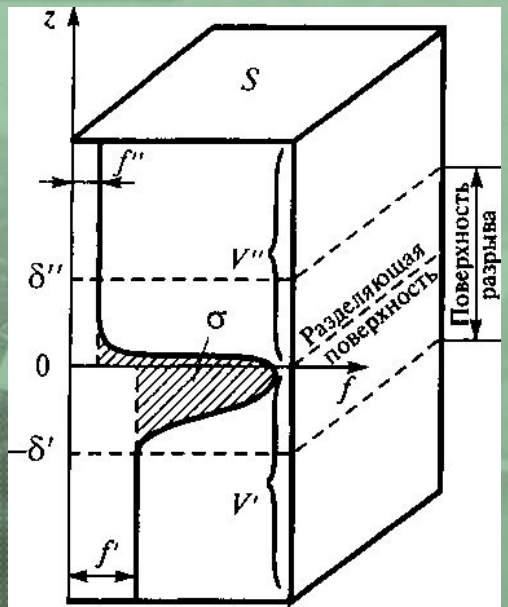
Принципи дослідження матеріалів

Склад
Будова
дисперсність

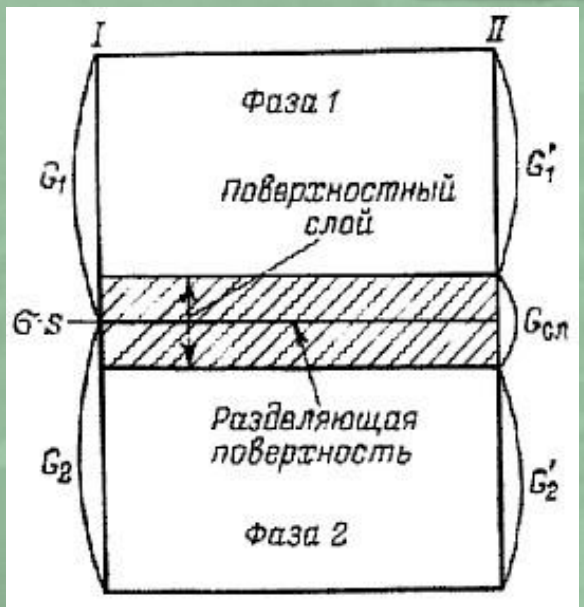
→ **Властивості**

Термодинаміка поверхневих явищ

Метод надлишкових величин Гіббса



Метод шару кінцевої товщини



Термодинаміка малих систем

наносистеми

Вклад поверхні в енергію наносистеми

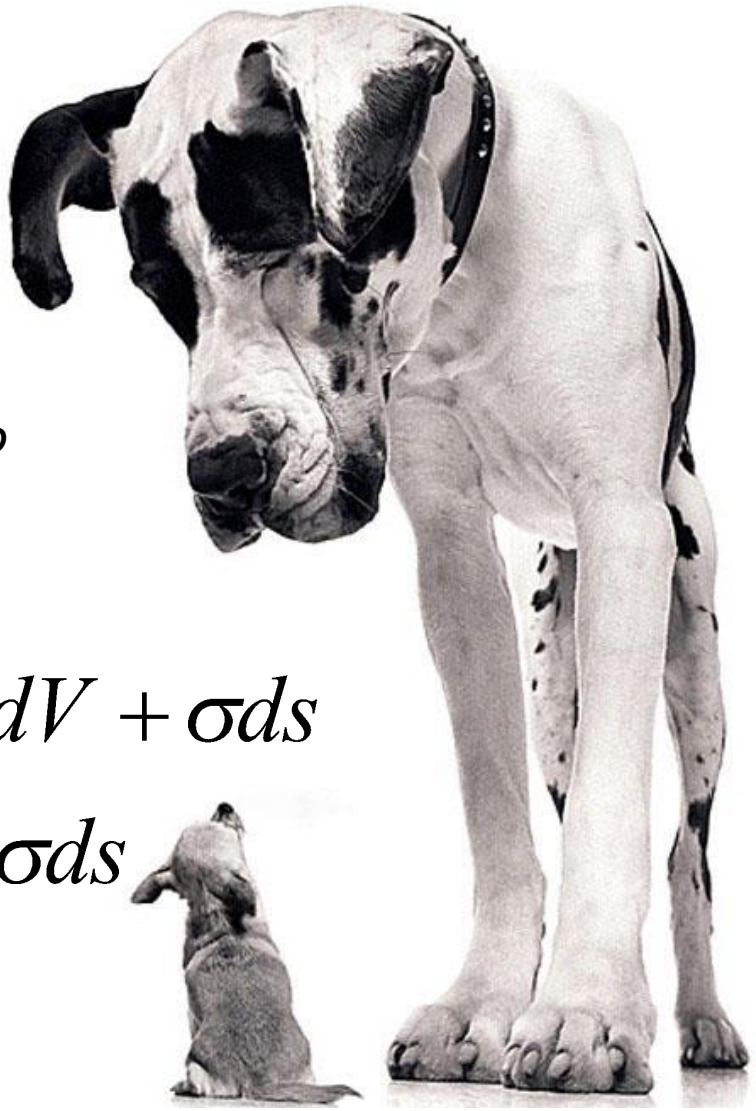
$$\partial A = pdV - \sigma ds$$

Робота поверхневого натягу при створенні нової поверхні

$$dU = TdS - pdV + \sigma ds$$

$$dF = -pdV + \sigma ds$$

$$dG = \sigma ds$$



макросистеми

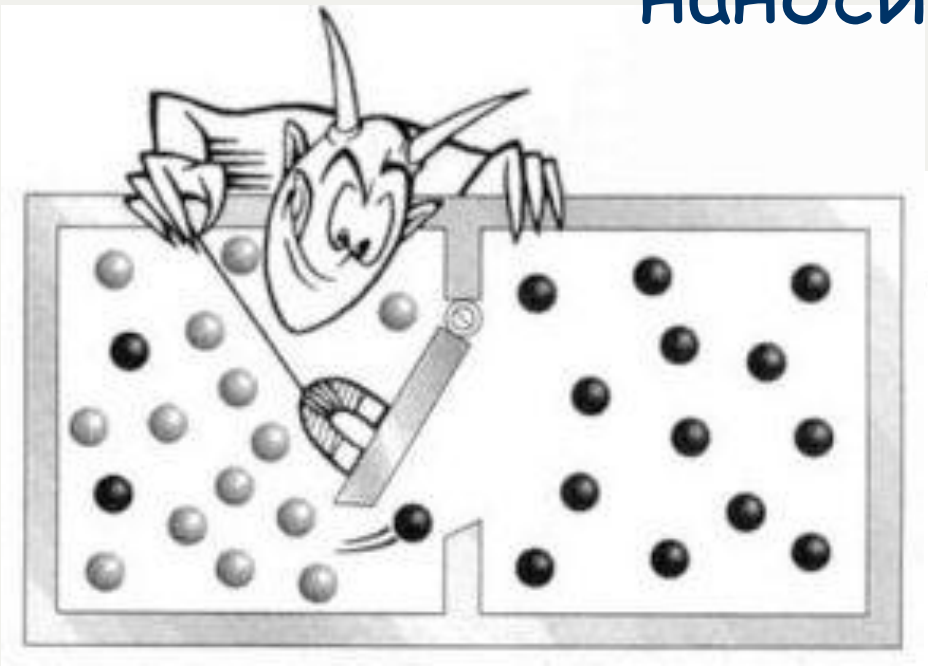
$$dU = \partial Q - \partial A$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

$$H = U + pV$$

Другий закон термодинаміки для наносистем



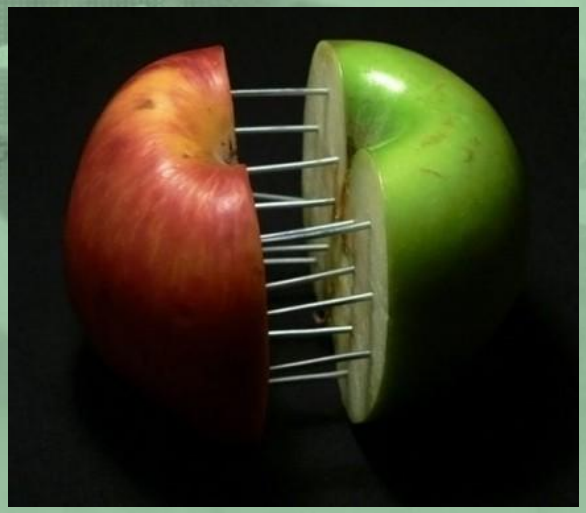
<u>Фактори ускладнення опису:</u>

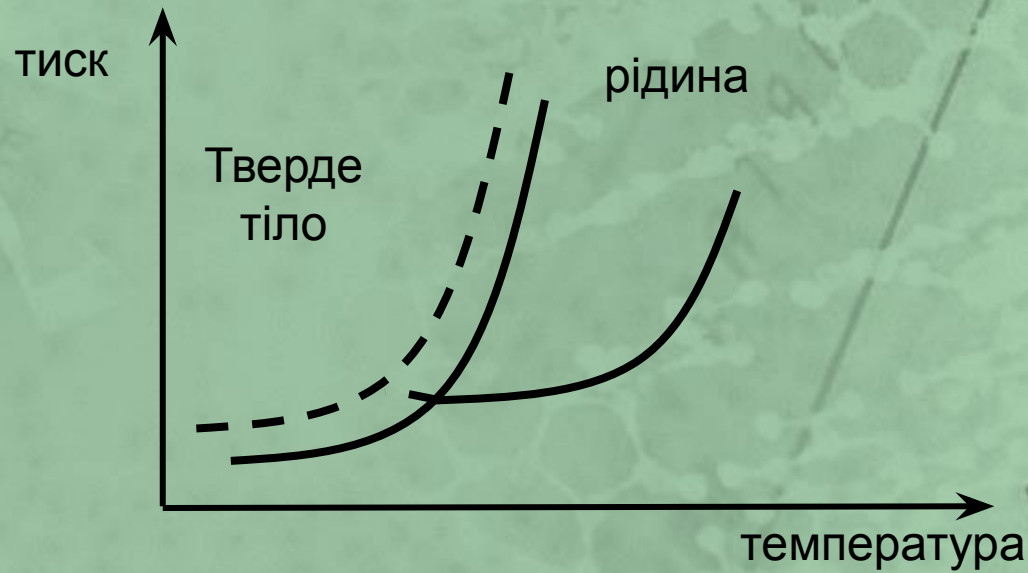
-Вклад флуктуацій;

-Складнощі реалізації другого закону термодинаміки

-Зникнення різниці між фазовими переходами;

Фазові рівноваги





$$F_{\upsilon}^{1} < F_{\upsilon}^{2}$$

$$F_{\upsilon}^{1} + F_{s}^{1} > F_{\upsilon}^{2} + F_{s}^{2}$$

Сила поверхневого натягу: p_{out}

$$d(\sigma s) = d(4\pi r^2 \sigma) = 8\pi r dr$$

Внутрішній тиск: $4\pi r^2 p_{inner}$

$$4\pi r^2 p_{out} = 4\pi r^2 p_{inner} + 8\pi r\sigma$$

Рівняння Лапласа:

$$p_{inner} - p_{out} = \Delta p = 2\sigma / r$$

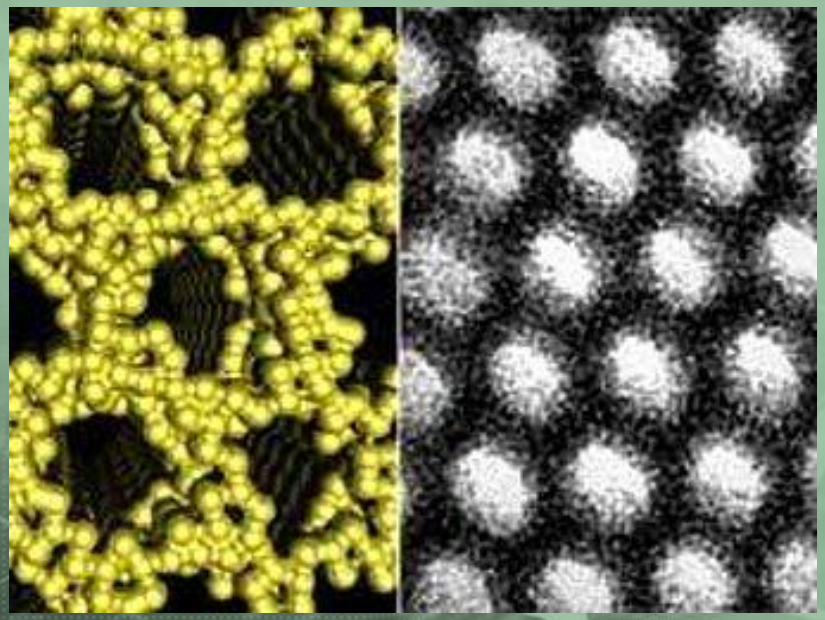
Зміна температури плавлення

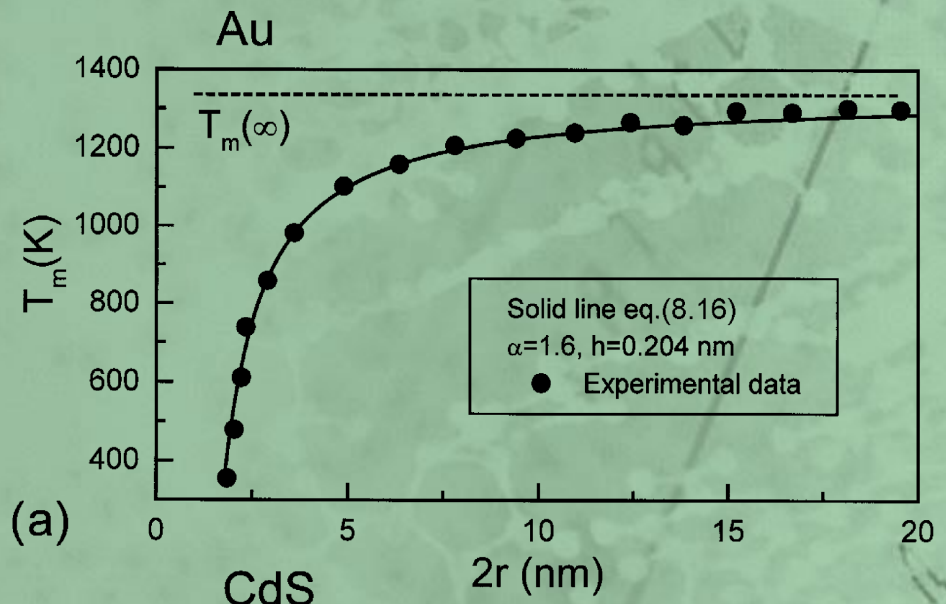
Формула Томпсона

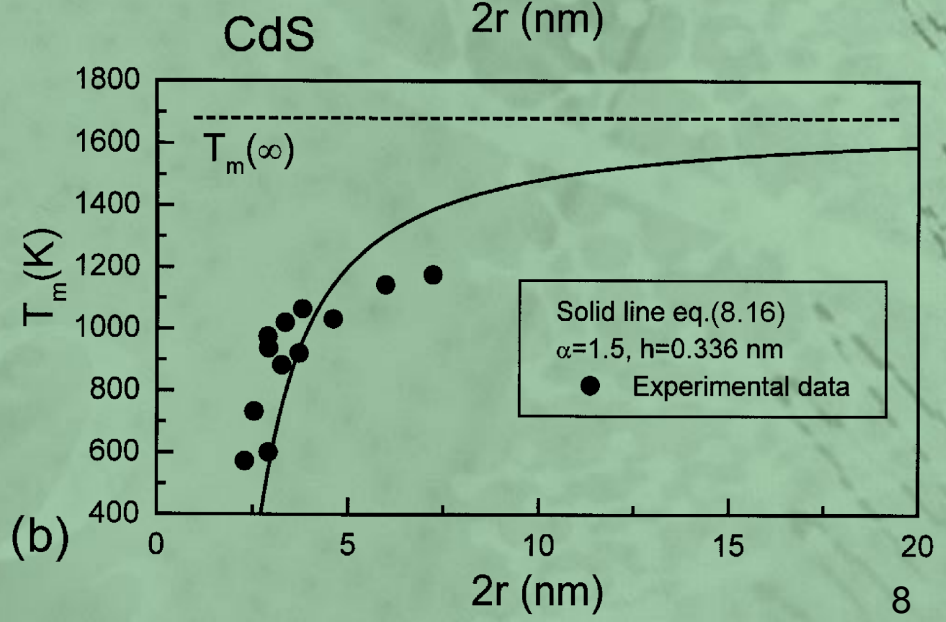
$$\Delta T = T_m - T$$

$$\Delta T = \frac{2\sigma T_m M}{r\rho\lambda}$$

λ- теплота плавлення речовини;
ρ – густина.

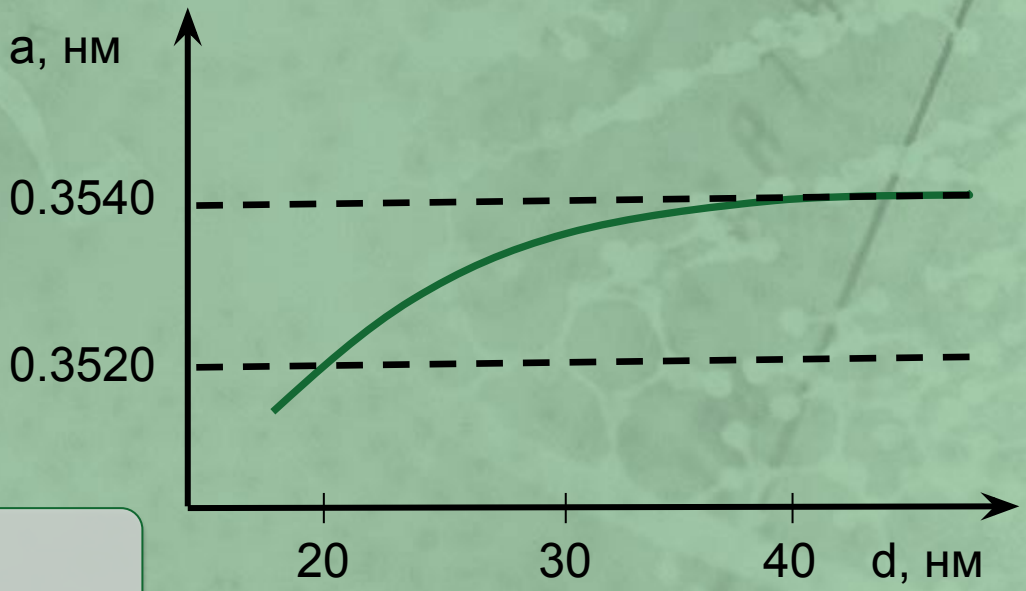






Структурні особливості нанорозмірних матеріалів

Кубоктаедр та ікосаедр



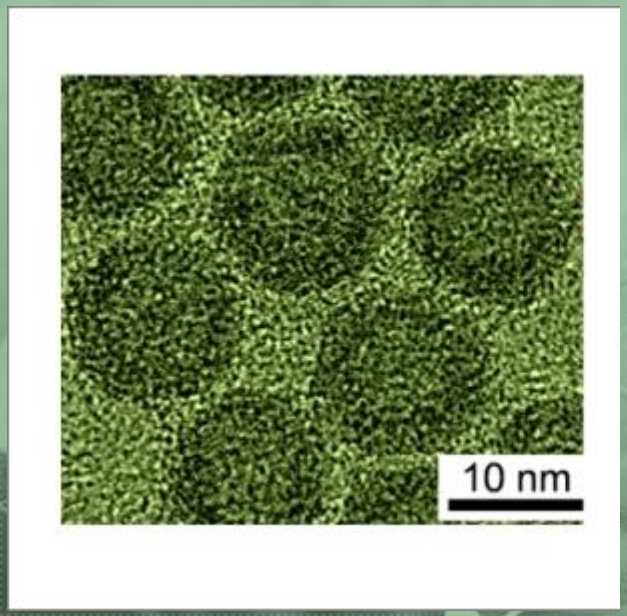
Розмірна залежність параметру гратки a для наночасточок кобальту

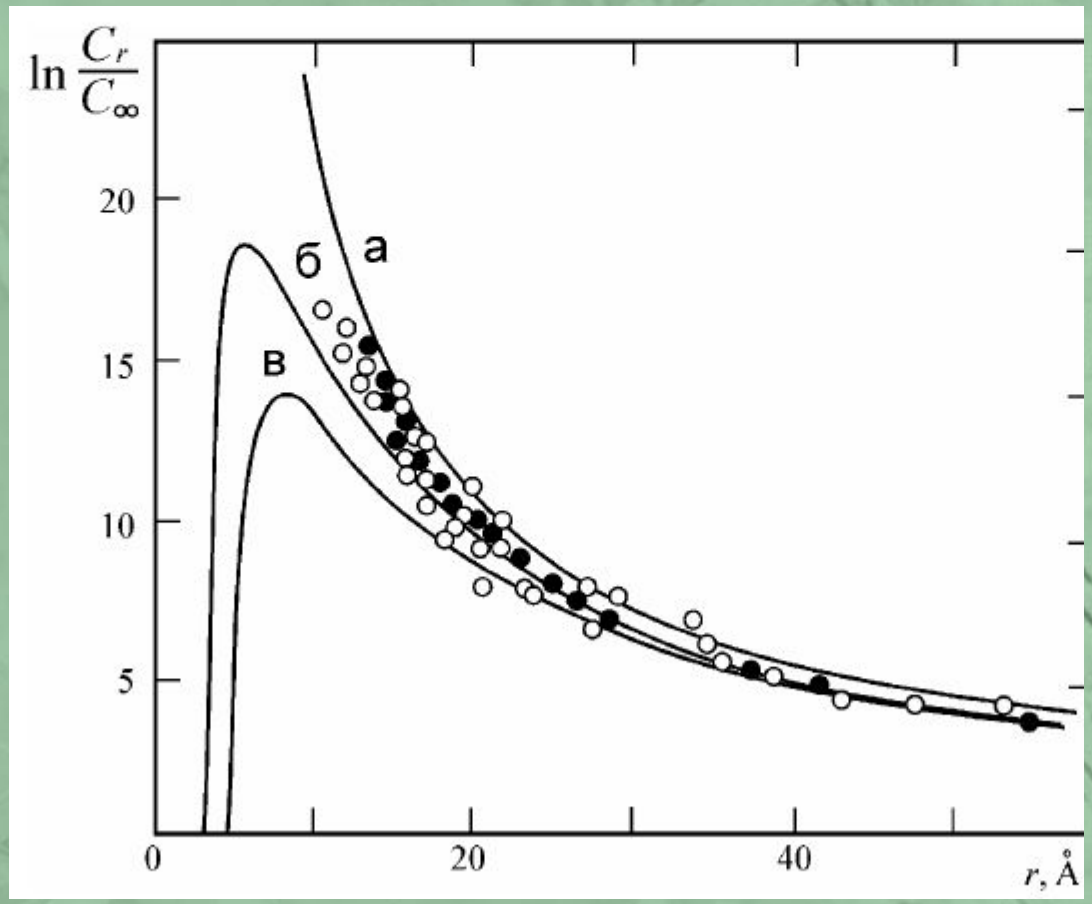
Вакансійний розмірний ефект

Концентрація вакансій:

$$C_0 = A\exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$$

$$E_v = kT_{пл}$$





Зміна концентрації вакансій від розміру наночасточок золота при 300 К

Взаємозв'язок між розмірними характеристиками

НЧ	$T_{Red,}$ ^0C	$S_{пит}$, $м^2/г$	$D_{БЕТ}$, нм	$D_{ел}$, нм	$D_{Шер}$, нм
Fe_{Cl}	400	8,1	94	72	43
Fe_{Cl}	450	6,4	124	115	60
Fe_{Cl}	500	4,1	194	181	70
Fe_{NO3}	400	9,0	84	81	46
Fe_{NO3}	450	6,7	117	111	47
Fe_{NO3}	500	4,2	186	109	43

$T_{Red,}$ ^0C – температура відновлення заліза з солей Fe_{Cl} -$FeCl_3$, Fe_{NO3} - $Fe(NO_3)_3$;

$D_{БЕТ}$, нм – середній діаметр часточок, розрахований з питомої поверхні;

$D_{ел}$, нм - середній діаметр часточок за даними електронної мікроскопії;

$D_{Шер}$, нм – середній діаметр ОКР, розрахований за Шеррером

ЯВИЩА НА ПОВЕРХНІ: СОРБЦІЯ

АД СОРБЦІЯ

концентрування речовини на поверхні розділу фаз

АБ СОРБЦІЯ

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

СОРБЦІЯ

сукупна дія адсорбції і абсорбції

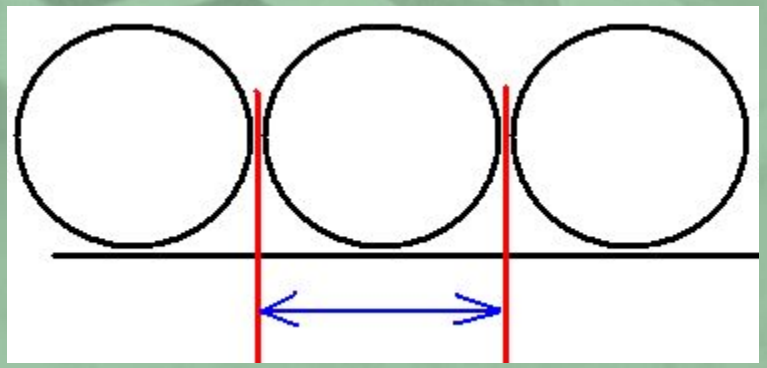
Фізична адсорбція – зв’язування молекул на межі розділу фаз за рахунок “слабких” зв’язків	Оборотній процес	Зменшення тиску або концентрації адсорбату - десорбція
Хімічна адсорбція – адсорбція з утворенням хімічних зв’язків.	Необоротній процес	тиск або концентрація впливають на десорбції

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗРАЗКУ:

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

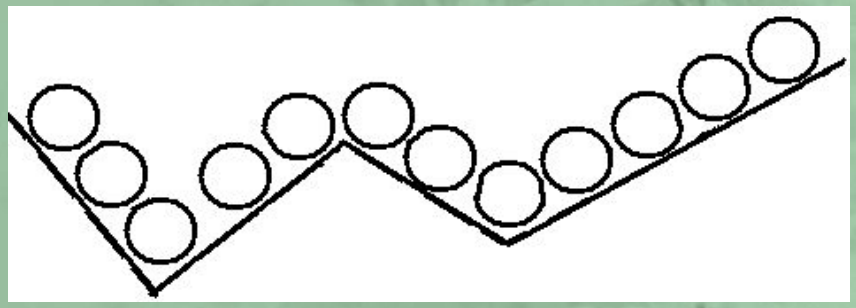
	Ультрамікропори	Мікропори	Мезопори	Макропори
Діаметр, нм	діаметр порівняний з діаметром молекул адсорбату	**0,5 - 2**	**2 – 50**	**< 50**
S пит, $м^2/г$	**<2000**	**500-1000**	**10-500**	**0,5-2**

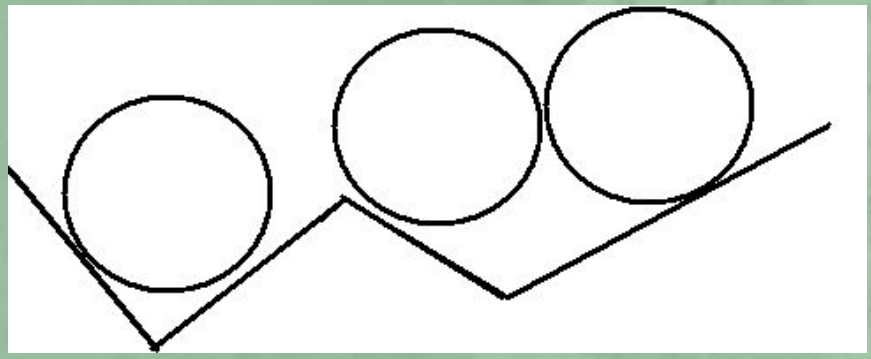
ЗАПОВНЕННЯ ПОВЕРХНІ



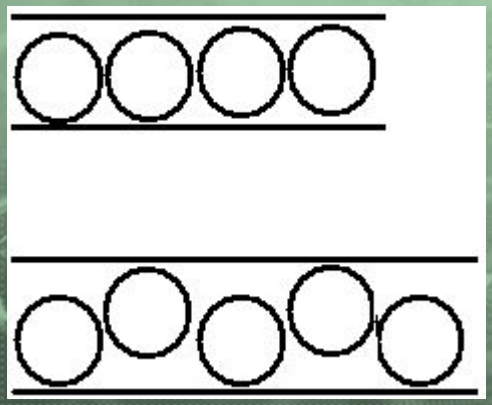
“Посадковий майданчик” a_m

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



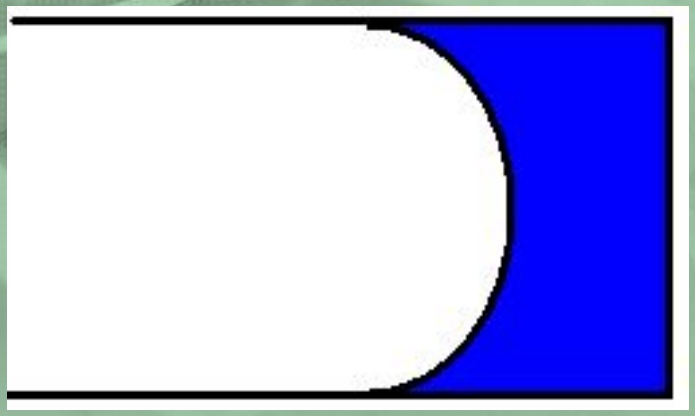


Поверхня реальних сорбентів – сукупність атомів, вона не є ідеальною однорідною площиною



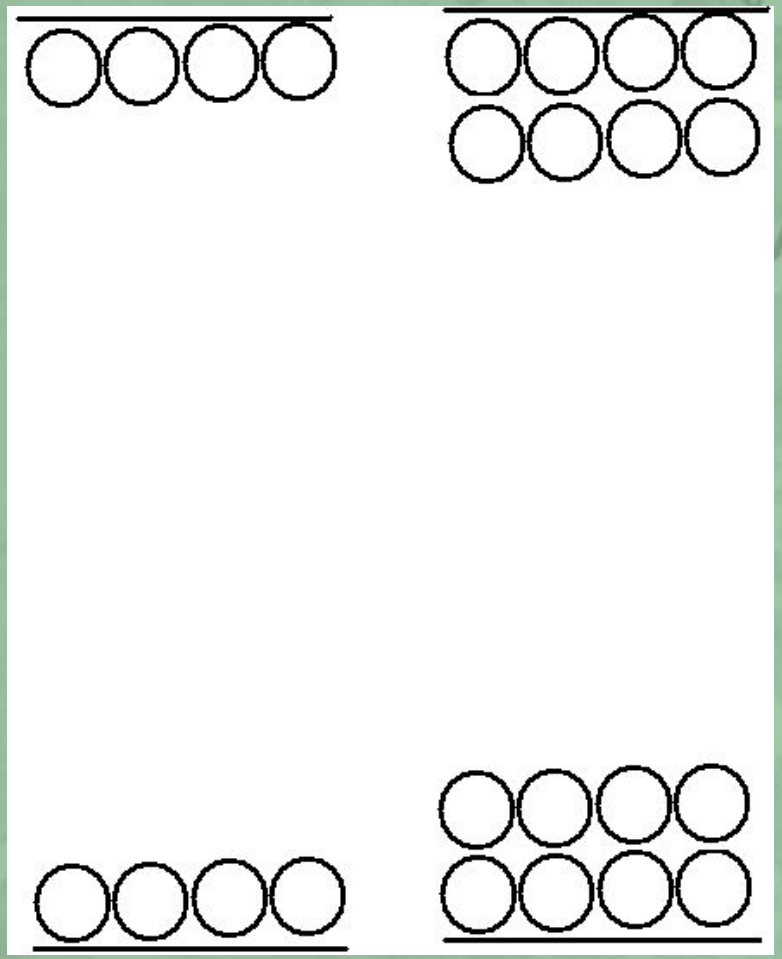
Сорбціна ємність ультрамікропористих зразків **не росте** пропорціно збільшенню діаметру пор

АДСОРБЦІЯ В ПОРАХ



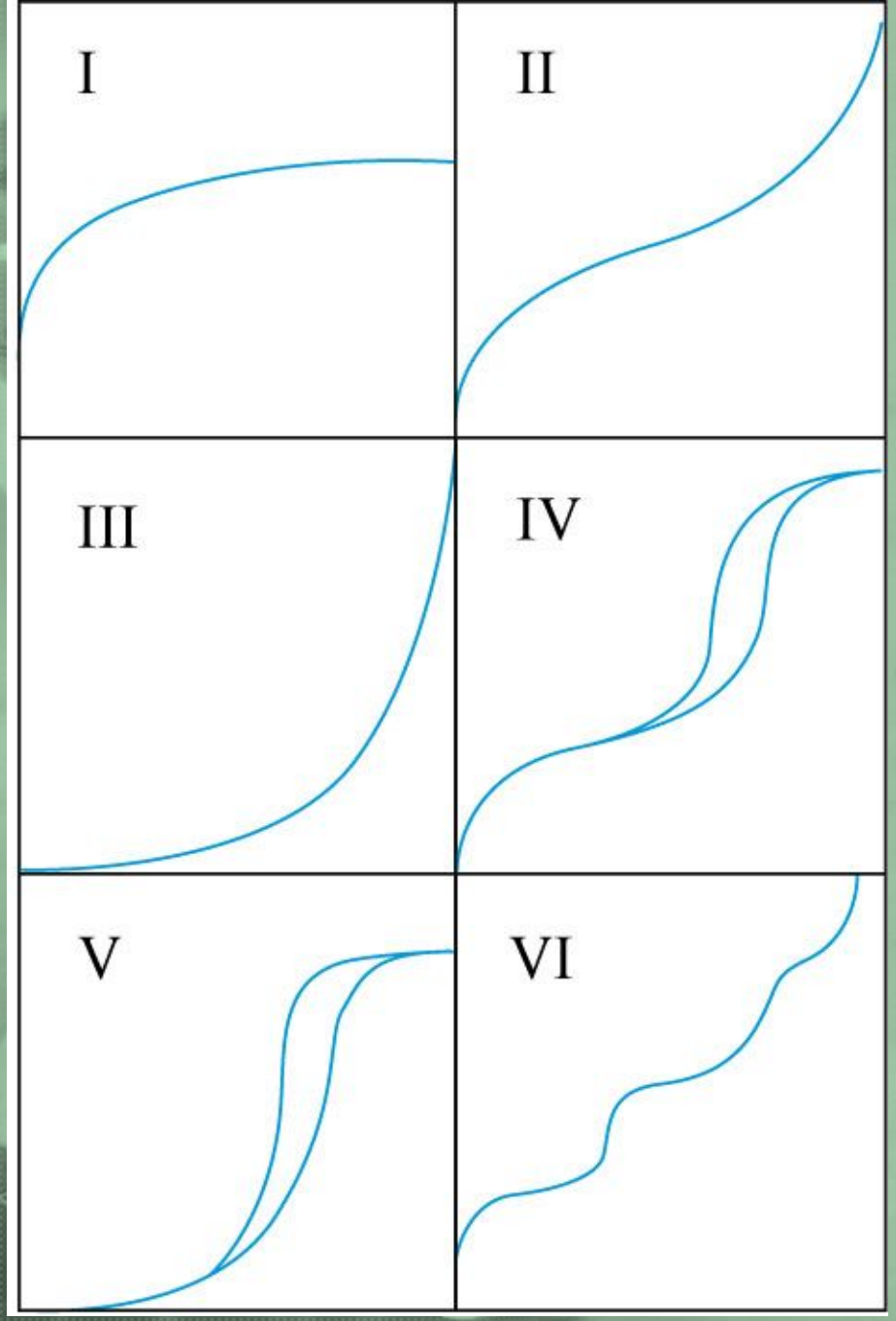
Заповнення мікропор – завжди конденсація в усьому об’ємі

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



I - Мікропористий зразок, мала “зовнішня” поверхня

II - Непористий або макропористий зразок. Необмежена моно- і полішарова адсорбція.

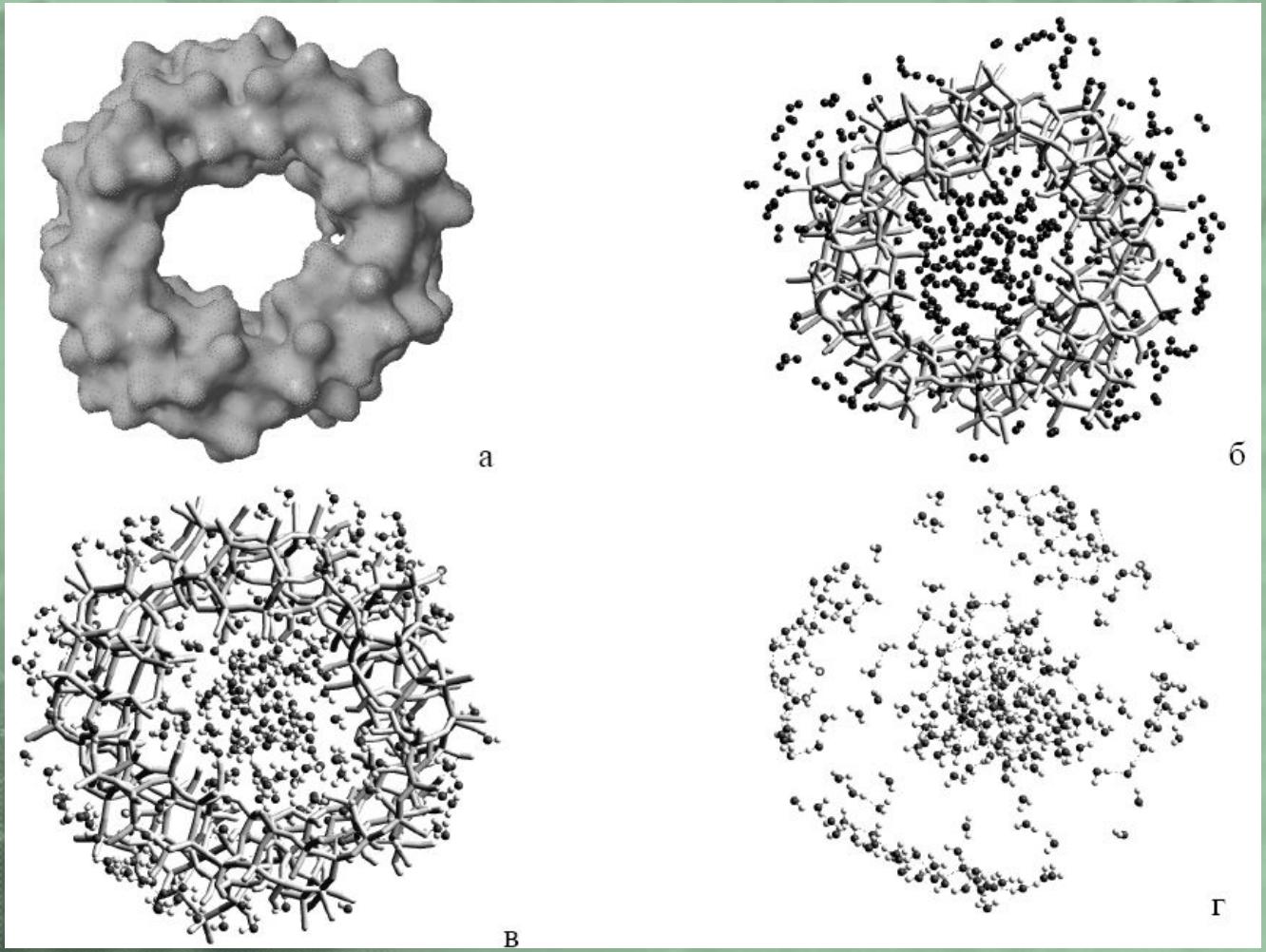
III характерний для непористих сорбентів з малою енергією взаємодії адсорбент-адсорбат.

IV і V аналогічні типам II і III, але для пористих адсорбентів.

VI характерні для непористих адсорбентів з однорідною поверхнею.

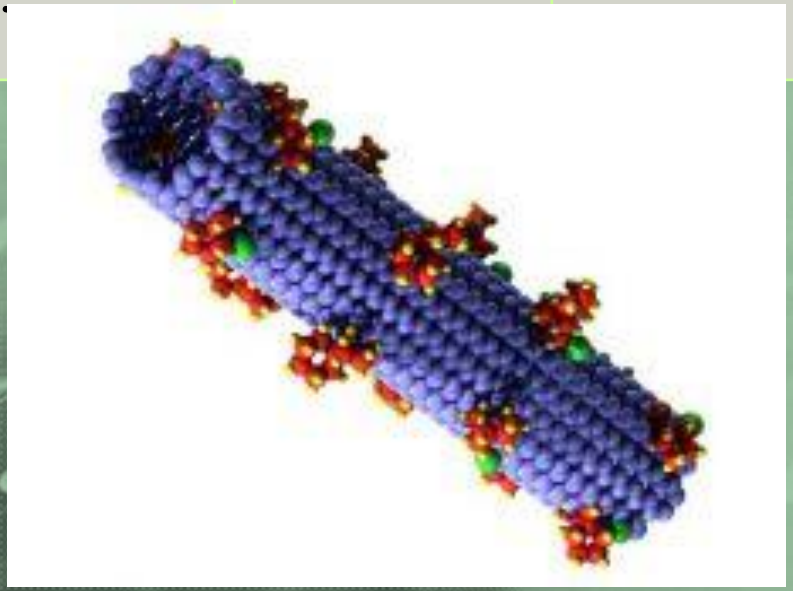
Модель пористої наночасточки SiO_2

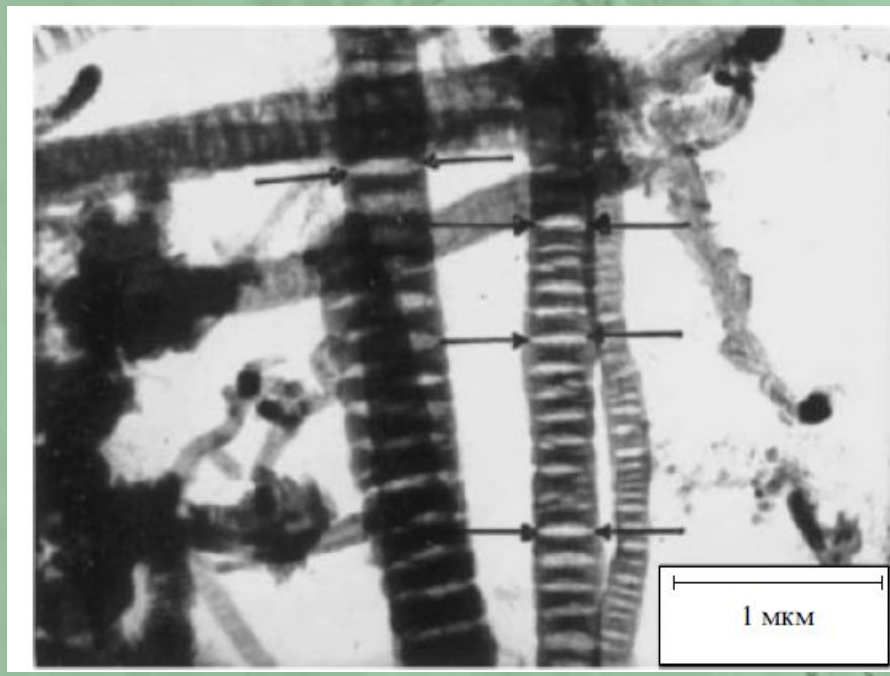
Модель - (*а)*
з азотом (б);
вода на поверхні та в порі (*в)*
В суміші з етанолом (д)



Сорбція водню на вуглецевих наноматеріалах

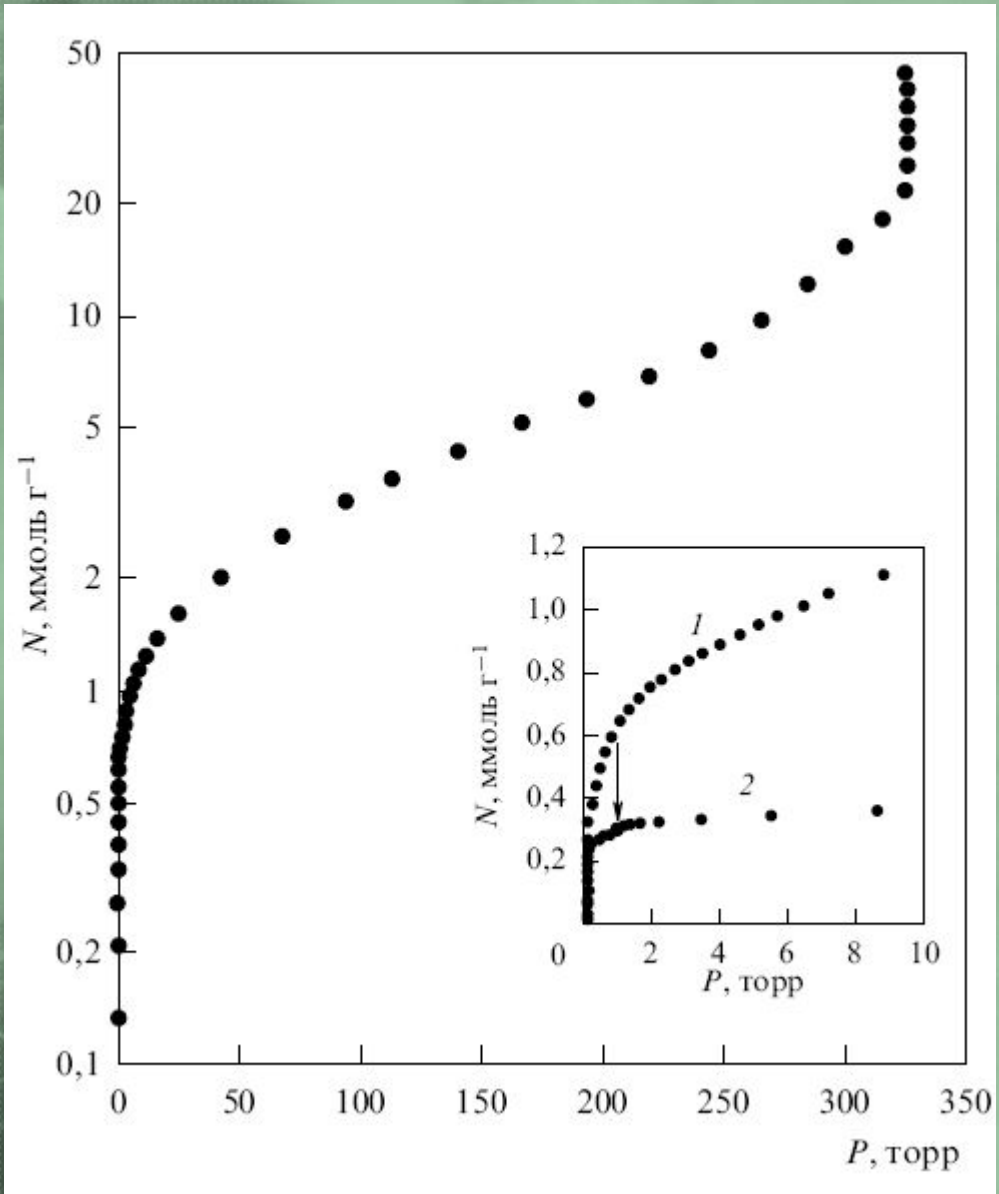
Матеріал	Маса, г	Кількість H_2, %
Pd	0,223	0,66
$LaNi_5$	1,058	0,13
вугілля	0,742	1,63
графіт	0,898	4,52
Ні		

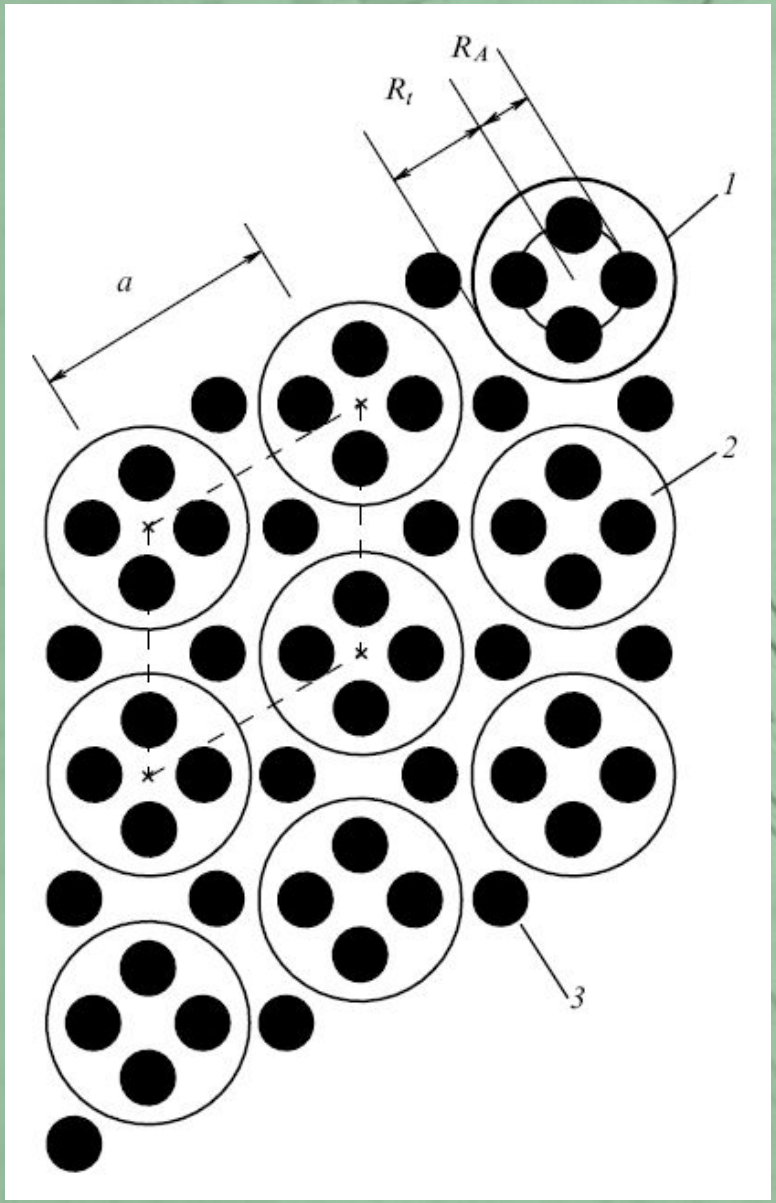




Нанотрубки після термічної десорбції водню

Ізотерма сорбції азоту нанотрубками при 71 К





Сорбція водню вуглецевими матеріалами

Матеріал	Максимальна ємність, мас.%	Т, К	Тиск водню, МПа
Одностінні НТ	8,25	80	7,18
	5—10	133	0,04
	4,2	300	10—12
	3,5	77—300	5—10
	6,5—7	300	0,1
Графітове нановолокно	11—66	300	11
	10—12	373	11
Графітове нановолокно + K	14	473—673	0,1
Графітове нановолокно + Li	20	473—673	0,1

Короткі нотатки:

- Розвинута поверхня наносистем є однією з ключових причин виникнення розмірних ефектів.
- Для опису термодинамічних параметрів розраховують вклад поверхневої енергії (поверхневого натягу). Для цього використовують метод надлишкових величин Гіббса та метод шару кінцевої товщини.
- До розмірних ефектів зумовлених вкладом поверхневих сил відносять зменшення температури плавлення, зменшення параметрів кристалічної гратки та зростання кількості приповерхневих дефектів.

Література:

1. Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериаллах. М.: Техносфера – 2010 – 352с.
2. Рыжонков Д.И. Левина В.В., Дзидзигуги Э.Л., Наноматериаллы: учебное пособие. М.: БИНОМ, - 2010 –с.106-237.
3. Л.В. Адамова. Процессы на поверхности раздела фаз. Екатеринбург – 2007.
4. И. П. Суздалев, В. Н. Буравцев, Ю. В. Максимов, В. К. Имшенник,С. В. Новичихин, В. В. Матвеев, А. С. Плачинда // Размерные эффекты и межкластерные взаимодействия в наносистемах - Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. XLV, № 3
5. Ю.С. Нечаев О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами // УФН – 2006 - №6.