

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПИТОМОЇ ПОВЕРХНІ

1. Метод БЕТ. ($S = a_m N_a \omega$ необхідне точне визначенні посадкового майданчику наприклад для $\omega(N_2) = 16,2 \text{ \AA}$, $\omega = 1.091(M/N\rho)^{2/3}$ (виконується точно лише для азоту)

2. Метод Бонда-Спенсера (за стандартним зразком)

$$\frac{a_x}{a_{st}} = \frac{S_x}{S_{st}}$$

3. Метод Хелсі-Еверета:

$$c = c_0 \exp(-U/RT)$$

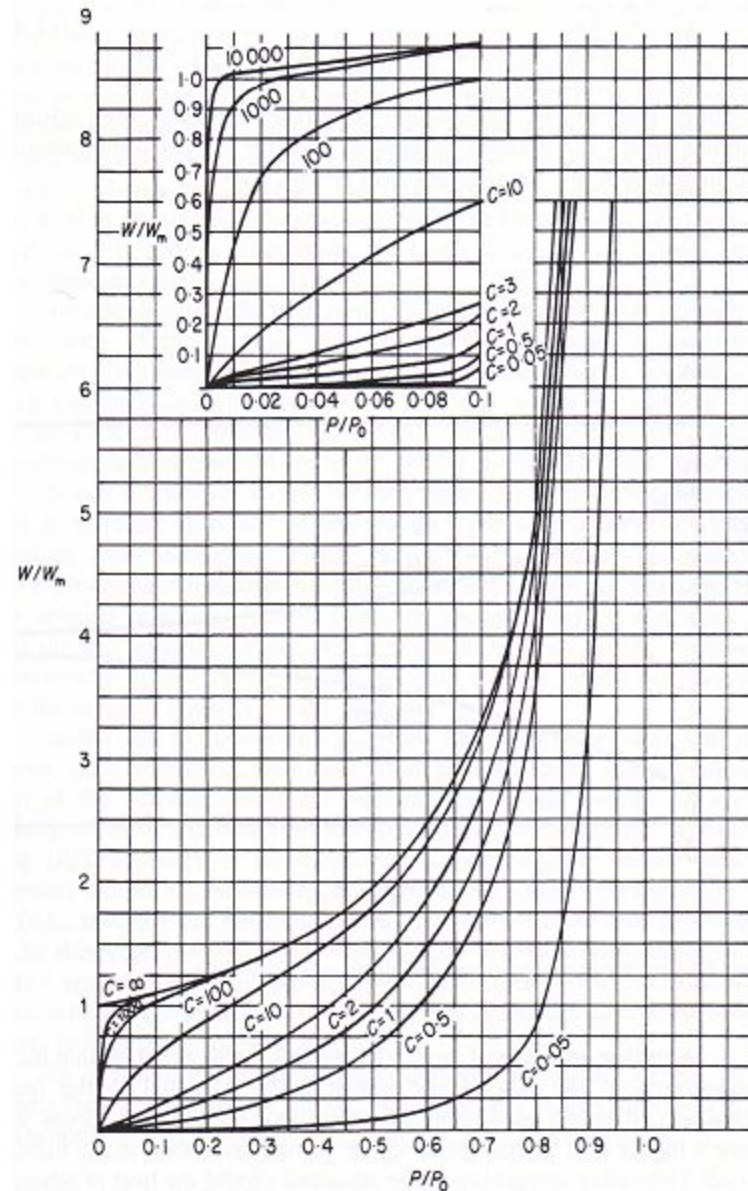
де c – концентрація біля поверхні, c_0 – концентрація в газовій фазі, U – потенціальна енергія газу біля поверхні
Вираз $U=f(r)$ можна задати лише для плоскої ідеалізованої поверхні

4. Метод Цветерінга-Кревеліна:

$$a = \text{const } p S_x \exp(-Q/RT)$$

Q – ізостерична теплота адсорбції

Проблема: визначити явний вид функцій $U=f(r)$, або $Q=f(\theta)$



Теорія Дубініна (об'ємного заповнення пор)

Згідно неї існують:

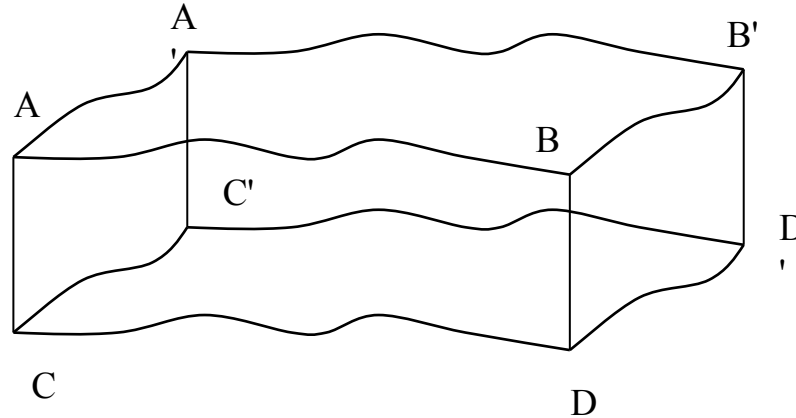
Ультрамикропори – ширина до 2 молекулярних діаметрів. В цих порах адсорбційний потенціал в 2 рази більше ніж на пласкій поверхні.

Супермикропори – до 5 молекулярних діаметрів проміжне значення адсорбційного потенціалу.

Заповнення цих пор відбувається практично повністю в межах відносних тисків 0,02-0,2.

Характерний I тип ізотерми. (Граничне значення питомої поверхні 1700 м²/г – шари графену, покриті з обох сторін адсорбатом)

1. Виділення окремих екіпотенціальних поверхонь (хоча б для мікро-, мезо- та макропор)



2. Об'єм між твердим тілом (CC'DD') та екіпотенціальною поверхнею (AA'BB') бере участь в адсорбції рідини густиною ρ :

$$W = a / \rho$$

3. При заповненні однакового об'єму (для різних адсорбатів):

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \beta$$

де α - поляризуємість молекули адсорбата, β - коефіцієнт афінності

Для стандартного адсорбату:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\alpha}{\alpha_0} = \beta$$

4. Зв'язок між W і ε задається функцією Гауса: $W = W_o \exp(-k\varepsilon^2) = W_o \exp(-k\varepsilon^2/\beta^2)$ де W_o – об'єм мікропор.

$W = W_o \exp(-k\varepsilon^2) = W_o \exp(-k\varepsilon^2/\beta^2)$ де W_o – об'єм мікропор.

5. Зв'язок (до $0,2 p/p_s$) між адсорбцією та об'ємом мікропор

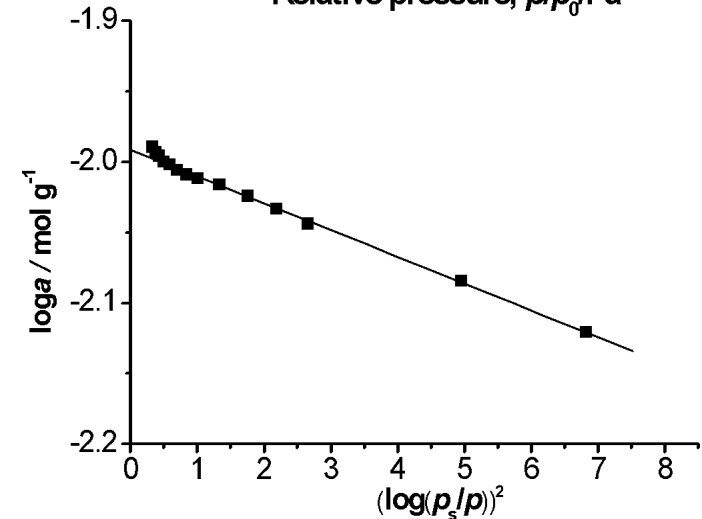
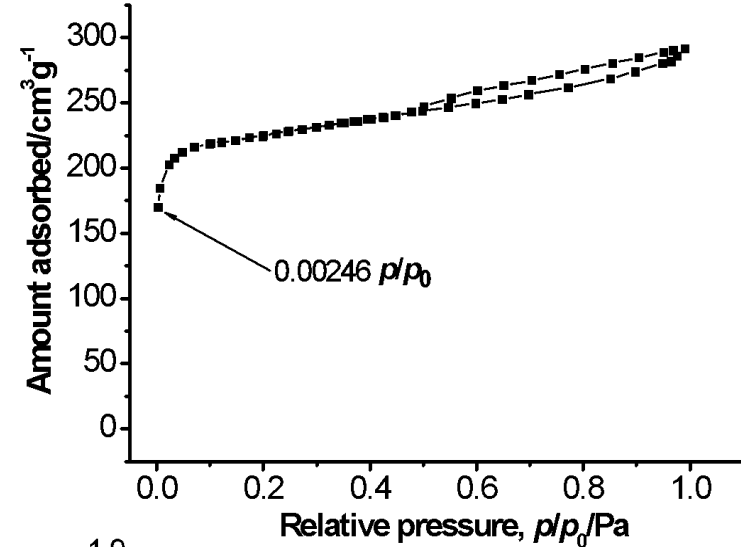
$$\frac{a}{\rho} = W_o \exp\left(-\frac{k}{\beta^2} \left(RT \ln \frac{p}{p_s}\right)^2\right) \quad \ln a = \ln(W_o \rho) - \frac{k}{\beta^2} \left(\ln \frac{p}{p_s}\right)^2$$

$$\log(a) = \log(a_{DR}) - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 (\log(p_s/p))^2$$

6. На основі моделі Гауса можна обчислити поверхню мікропор:

$$\theta = a/a_m = \exp(-k\varepsilon^2) = \exp(-k RT \ln(p/p_s))^2$$

$$a_{mi} = a_{mi}^o \exp\left[-B \left(\frac{A}{\beta}\right)^2\right] \quad a_{mi} = a_{mi}^o \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E_o}\right)^n\right] \quad E_o = \left(\frac{1}{B}\right)^{1/2}$$



Active carbon	DR equation			DA equation			
	a_{mi}^o cm ³ STP g ⁻¹	W_{mi}^o cm ³ g ⁻¹	B (mol kJ ⁻¹) ²	a_{mi}^o cm ³ STP g ⁻¹	W_{mi}^o cm ³ g ⁻¹	E_o kJmol ⁻¹	n
WV-A900	330	0.51	6.75*10 ⁻³	535	0.83	7.12	0.75
BAX 1500	449	0.69	6.49*10 ⁻³	656	1.02	8.32	0.87
NP5	482	0.76	4.04*10 ⁻³	572	0.89	13.8	1.20

Визначення поверхні і об'єму мікропор

t-plot Метод аналізу ізотерм згідно з яким обирається ділянка ізотерми після повного заповнення мікропор до конденсації адсорбату в мезопорах. Стверджується, що адсорбція на цій ділянці підкоряється простому закону:

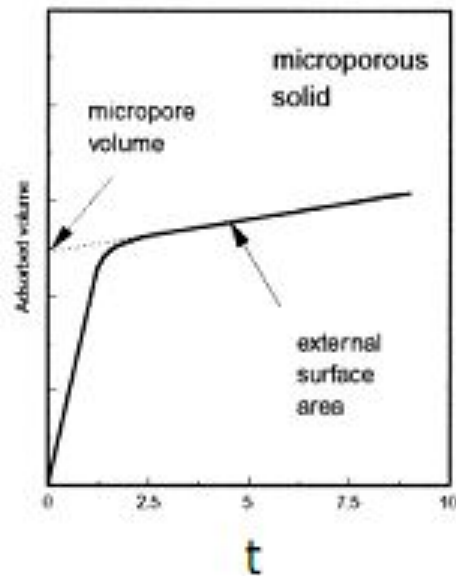
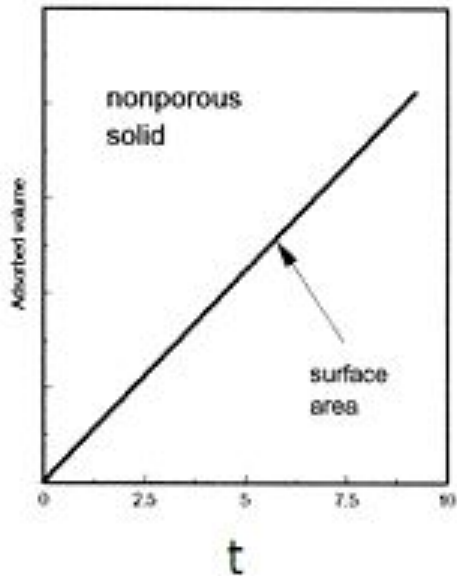
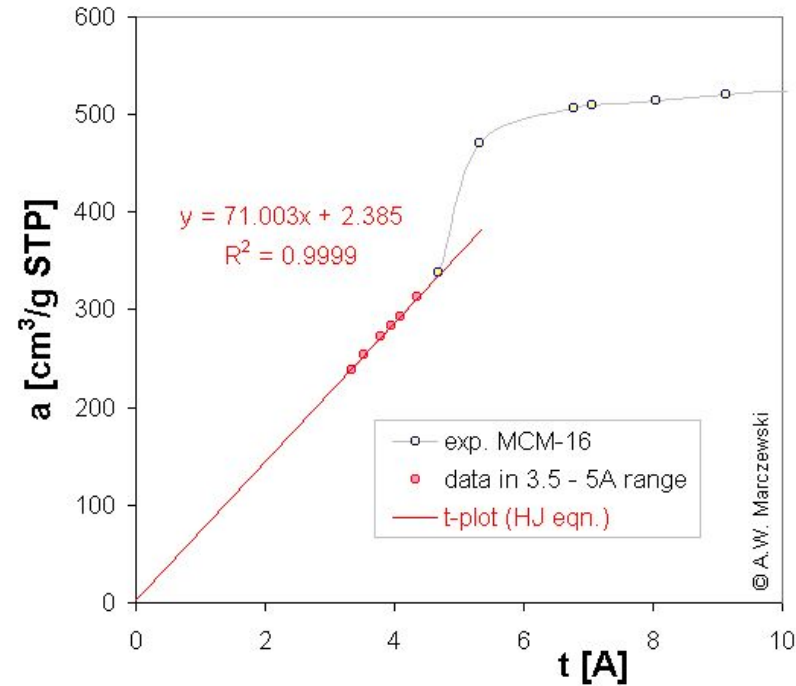
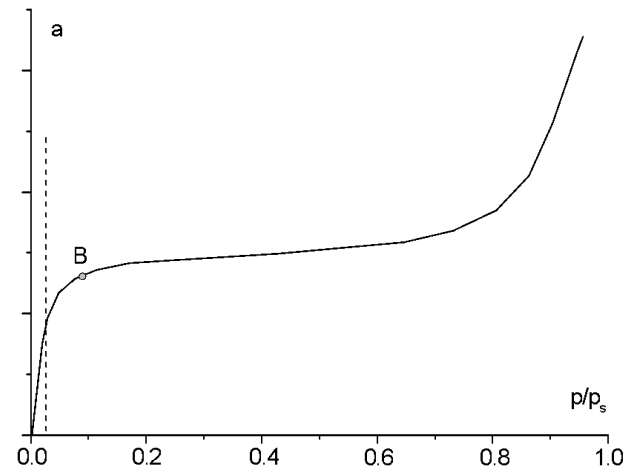
$$a = a_{\text{micro}} + \text{const } S t$$

де a_{micro} – максимальна адсорбція в мікропорах, S – поверхня мезо- та макропор, t – товщина адсорбційного шару в мезопорах (є функцією p/p_s), $\text{const}=0,43532$.

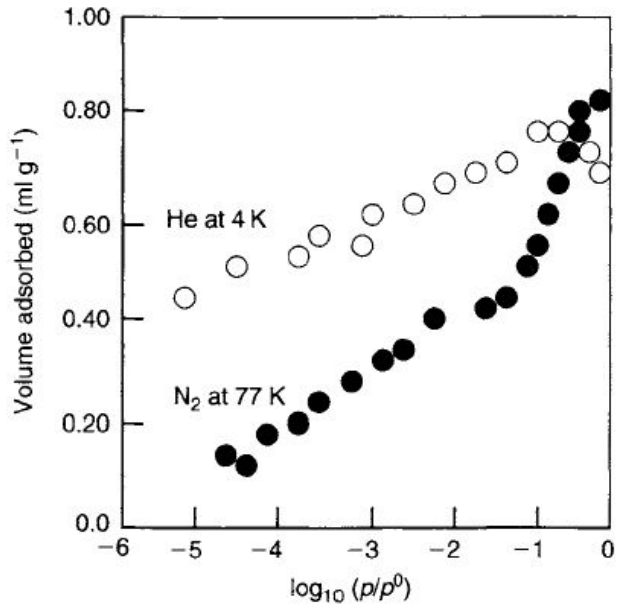
залежність t дається наближеною формулою:

$$t[\text{Å}] = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log(p/p_o)} \right)^{1/2}$$

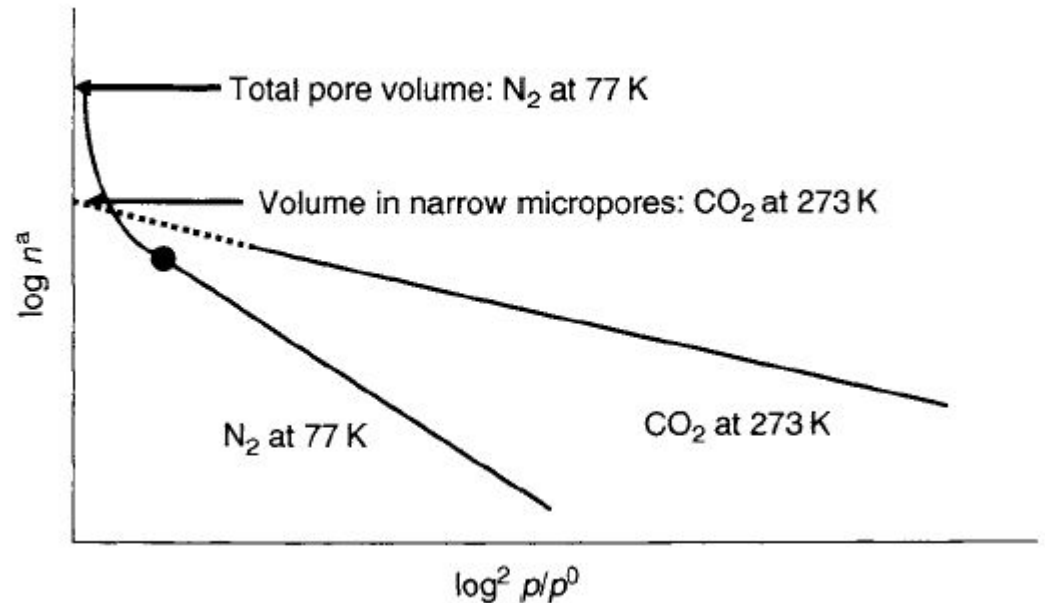
Заповнення мезопор відбувається за $t=3,45-5,00 \text{ Å}$
($p/p_s = 0.08 \div 0.3$)



Вплив мікропор на адсорбцію



Різниця в адсорбції гелію та азоту на пористих вуглецевих волокнах, що пов'язана з існуванням пор в яких адсорбція азоту ускладнена.



Порівняння ізотерм азоту при 77 К та вуглекислого газу при 273 К на активованому вугіллі в координатах рівняння ДР.

Група а. Азот адсорбується гірше ніж CO₂. Ця група відповідає ВМ, одержаним з коксу при температурах термообробки >600°C та <800°C, та ступенем обгару лише 5%. Це мікропористі матеріали з малою адсорбцією за рахунок вузьких пор.

Група б. Азот та CO₂ адсорбовані приблизно однаково. Ця група ВМ має достатньо вузькі мікропори (приблизно 1 нм). Ці ВМ одержуються зі ступенем обгару до 35%. До цієї групи належать молекулярні сита.

Група в. Азот адсорбовано краще ніж CO₂. Більшість ВМ потрапляють в цю групу. Це ВМ зі ступеню обгару > 35%. Вони мають більш широкі мікропори та мезопори.

Калориметричні дослідження

Методи основані на збільшенні теплоти адсорбції (збільшення потенційної енергії) в порах порівняно з пласкою поверхнею. Існують варіанти визначення теплоти змочування та вивчення температурної залежності десорбції певного адсорбату.

Кореляція між теплотами змочування та площею поверхні для трьох органічних розчинників.

Burn-off (%)	$-\Delta H_{imm}$ (Jg ⁻¹)			Surface areas (m ² g ⁻¹)			S_{BET} (m ² g ⁻¹)
	CH ₂ Cl ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	CH ₂ Cl ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	
0	45.3	11.0	10.0	338	100	96	—a
10	92.1	65.9	47.6	687	600	460	560
21	123.1	122.4	81.6	918	1116	787	936
42	138.1	146.7	107.6	1029	1337	1038	1329

Визначення густини

Визначена та обчислена густина адсорбатів на поверхні активованих вуглецевих волокон P5 (питома поверхня 790 м²/г, середня ширина пори 0,7 нм) та P20 (питома поверхня 1430 м²/г, середня ширина пори 1,1 нм)

	P5			P20			Liquid (303 K)	Solid ρ_s (g cm ⁻³)
	W_0 (mg g ⁻¹)	ρ_{obs} (g cm ⁻³)	ρ_{calc} (g cm ⁻³)	W_0 (mg g ⁻¹)	ρ_{obs} (g cm ⁻³)	ρ_{calc} (g cm ⁻³)	ρ_l (g cm ⁻³)	
Methanol	173	0.70	0.70	762	1.00	0.95	0.79	0.98 (113 K)
Ethanol	185	0.70	0.67	867	1.10	0.95	0.79	1.03 (87 K)
l-Propanol	194	0.75	0.85	692	0.88	0.81	0.79	0.97 (146 K)
Water		0.86			0.81		0.996	0.92 (Ih) 1.17 (I _{II})
CCl ₄		1.26			1.43		1.594	1.76 (fcc) 1.87 (monoc)

Вплив поверхневих груп на адсорбцію

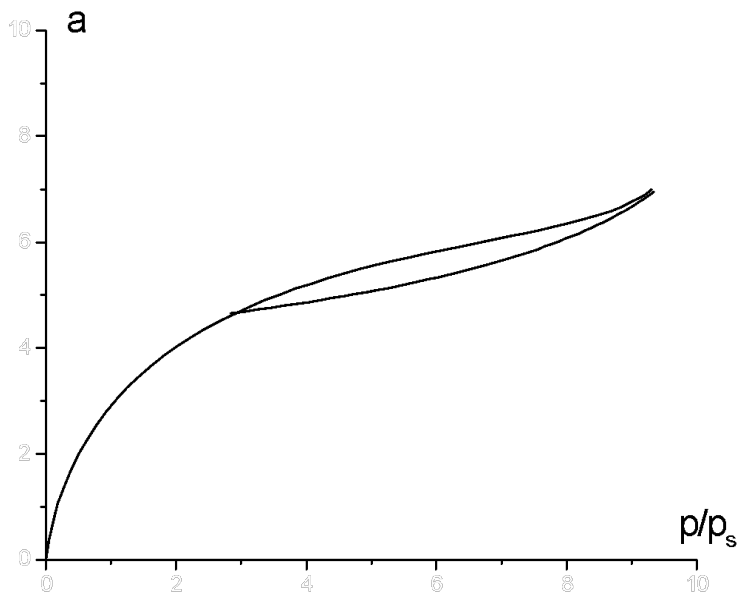
Різниця в адсорбції CO₂ (273K) I_{min}=0.28 нм та N₂ (77K) I_{min}=0.3

НМ:

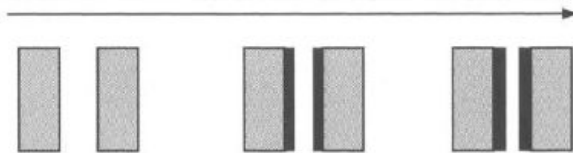
1. Хімічна взаємодія CO₂ з кисневмісними групами
2. "Розчинність" CO₂ в об'ємі вугілля
3. Активована дифузія в мікропорах (5Å)

	Вихідний зразок	Окиснений HNO ₃
% O на поверхні	3,6	12
$\Delta H_{\text{змоч.}}(\text{H}_2\text{O}), \text{Дж/м}^2$	-0,097	-0,274
$\Delta H_{\text{змоч.}}(\text{CH}_3\text{OH}), \text{Дж/м}^2$	-0,14	-0,39
$\Delta H_{\text{змоч.}}(\text{C}_6\text{H}_6), \text{Дж/м}^2$	-0,11	-0,118
$\Delta H_{\text{змоч.}}(\text{C}_{16}\text{H}_{34}), \text{Дж/м}^2$	-0,118	-0,1

Аналіз мезопоруватої структури активованого вугілля



The process of adsorption into mesoporosity (cylindrical meniscus)



100 nm

The process of desorption from mesoporosity (spherical meniscus)



$$a_{mi} = a - a_{me}$$

Розподілення пор за розмірами

Рівняння Кельвіна:

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \frac{2\sigma V}{rRT} \cos \varphi$$

p – тиск за якого відбувається випаровування адсорбата з пори радіуса r , σ - поверхневий натяг адсорбата, V – молярний об'єм адсорбата в рідкій фазі, φ - крайовий кут змочування.

Метод ртутної порометрії:

$$r = \frac{2\sigma \cos \varphi}{p}$$

p – тиск, що створюється в системі, $\varphi = 140-142^\circ$, $\sigma = 482 \text{ мН/м}^2$.

p , атм	1	700	3500
r	$7 \cdot 10^{-4} \text{ см}$	100 \AA	20 \AA

Метод термoporометрії: дослідження проходження фазових переходів в порах різного розміру.

Схема аналізу поруватої структури

