Д 5. Қатты денелердің кеуекті құрылымы: микропора, мезопора және макропора жіктелуі

Академиялық дәріс

МИКРО
< 2 нм

МЕЗО
2–50 нм

МАКРО
> 50 нм

Дереккөз: IUPAC, Thommes et al. (2015)

Дәрістің мақсаты және мазмұны

Мақсаты

Қатты денелердің кеуектілігін сипаттайтын құрылымдық параметрлерді түсіндіру, IUPAC жіктемесін игеру және кеуек өлшемінің адсорбция мен масса тасымалына әсерін талдау.

1

Кеуекті денелер және негізгі терминдер

2

Микро-, мезо-, макрокеуектер

3

Кеуек геометриясы және байланыстылығы

4

Адсорбциялық изотермалар

5

Өлшеу әдістері және қолдану

Кеуекті қатты дене: негізгі анықтамалар

Кеуекті дене

Материалдың көлемінде сыртқы ортамен байланысқан немесе оқшауланған бос кеңістіктер (кеуектер) бар қатты жүйе.

Кеуек ені және диаметрі

Кеуек өлшемі оның геометриясына тәуелді: цилиндрлік саңылауда диаметр, саңылау тәрізді құрылымда екі қабырға арақашықтығы қолданылады.

Ашық және жабық кеуектер

Ашық кеуектерге адсорбтив молекулалары ене алады. Жабық кеуектер газдық адсорбция әдісімен тікелей анықталмайды.

Сыртқы және ішкі бет

Сыртқы бет — түйіршіктің қолжетімді сыртқы аймағы; ішкі бет — адсорбтив ене алатын кеуек қабырғаларының беті.

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

IUPAC бойынша кеуектердің өлшемдік жіктемесі

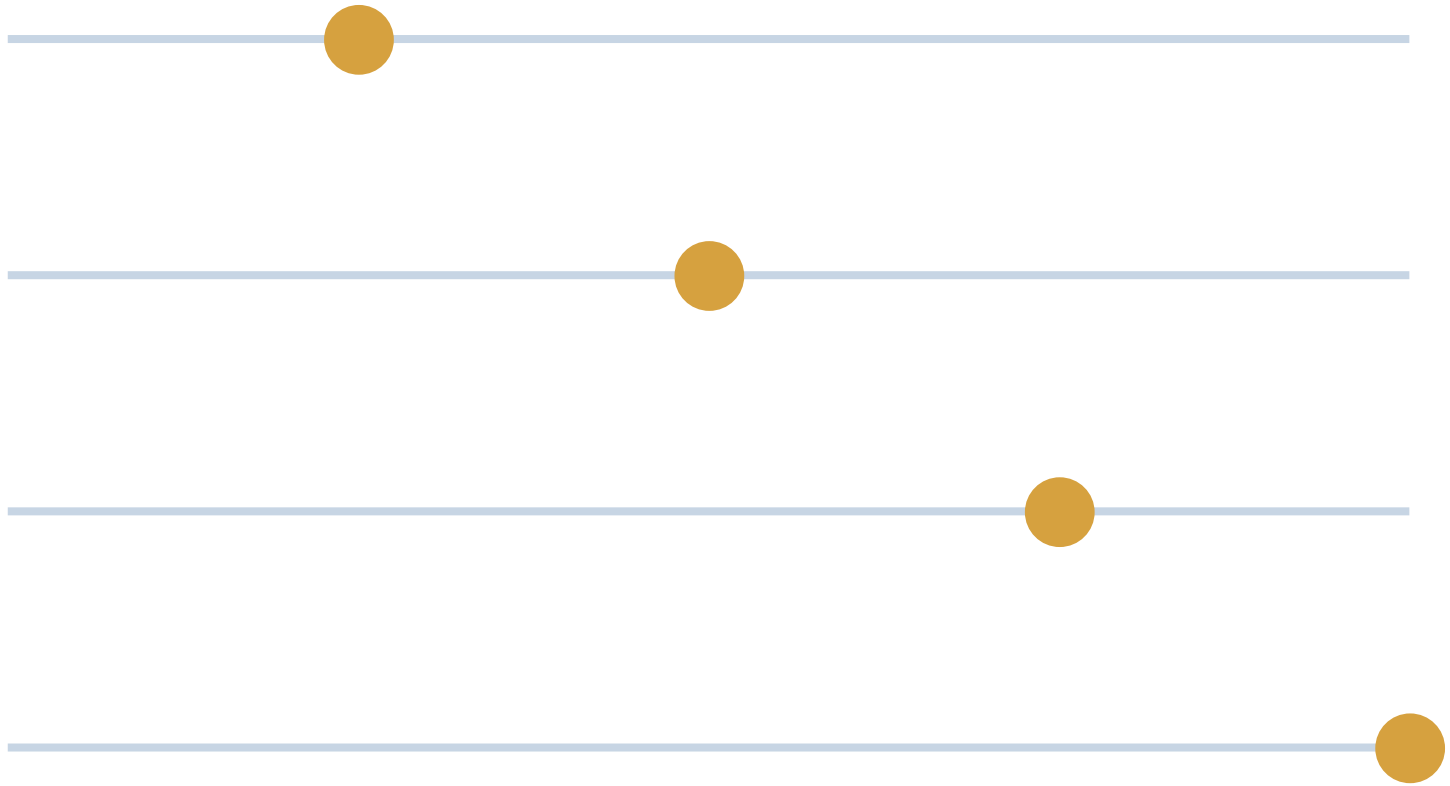
МИКРОКЕУЕК	**$w \leq 2$ нм**	Кеуек толуы (micropore filling)	Белсендірілген көмір, цеолит
МЕЗОКЕУЕК	**$2 < w \leq 50$ нм**	Капиллярлық конденсация	Мезокеуекті SiO_2, SBA-15
МАКРОКЕУЕК	**$w > 50$ нм**	Масса тасымалы, өту арналары	Кеуекті керамика, монолит

Ескерту: мұнда w — кеуек ені. Жіктеу шектері адсорбциялық құбылыстарға сүйеніп қабылданған.

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

Өлшем шкаласы: нанометрлік және макроскопиялық кеуектер

Ультрамикрокеуек	< 0,7 нм
Супермикрокеуек	0,7–2 нм
Мезокеуек	2–50 нм
Макрокеуек	> 50 нм



«Ультра-» және «супермикро-» ішкі топтары әдебиетте жиі қолданылады; олардың шекаралары негізгі IUPAC үштік жіктемесінен бөлек көрсетіледі.

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

Кеуек морфологиясы: құрылымдық модельдер

Цилиндрлік

Түзу арна



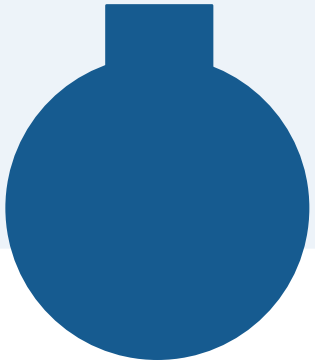
Саңылау тәрізді

Қабатаралық кеңістік



«Сиясауыт»

Тар мойын, кең қуыс



Тармақталған

Өзара жалғасқан желі



Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

Кеуектілік және үлестік кеуек көлемі

Кеуектілік, ε

ε = Vкеуек / Vжалпы

Өлшемсіз шама; қажет болса пайызға айналдырылады: ε·100%.

Үлестік кеуек көлемі, Vp

Vp = Vқолжетімді кеуек / mқұрғақ үлгі

Әдеттегі бірлігі: см³/г.

Қаңқалық және көлемдік тығыздық

ρs — қаңқалық тығыздық; ρb — көлемдік тығыздық. Қолайлы шарттарда ε = 1 − ρb/ρs.

Маңызды шарт

Адсорбциямен өлшенетін қолжетімді кеуек көлемі жабық кеуектерді қамтымайды; есептеу әдістерінің мәндері бірдей болмауы мүмкін.

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

Меншікті бет ауданы және кеуек өлшемі

$$S = 4V / d \quad \text{(идеал цилиндрлік кеуек үшін)}$$

Физикалық мағынасы

Бірдей кеуек көлемінде диаметр азайса, кеуек қабырғаларының есептік бет ауданы ұлғаяды.

Есептеу жорамалы

Теңдеу біртекті, цилиндрлік, екі жақ ұштары ескерілмеген идеал модель үшін ғана қолданылады.

Нақты материалда беттің кедір-бұдырлығы, кеуек пішіні және молекуланың қолжетімділігі шешуші рөл атқарады.

Микрокеуектер: адсорбциялық кеңістіктің толуы

Негізгі ерекшеліктері

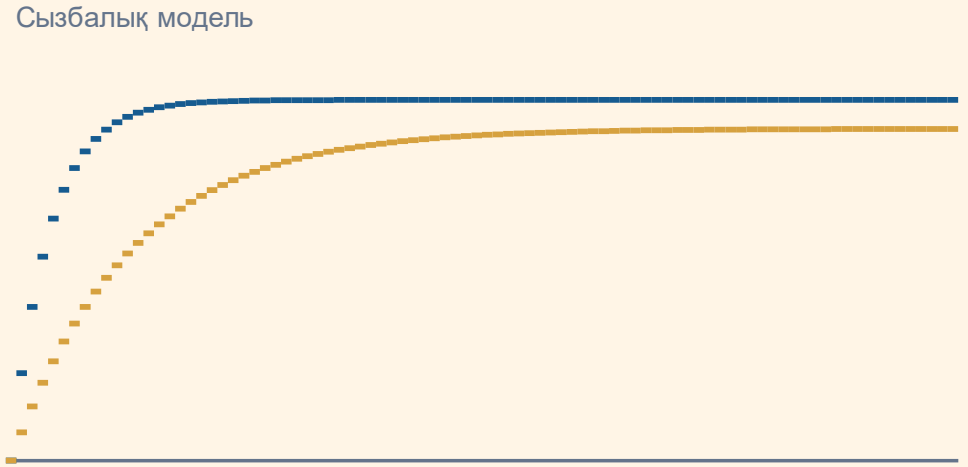
• Қарама-қарсы қабырғалардың потенциалдық өрістері қабаттасады.

• Адсорбция өте төмен салыстырмалы қысымда басталуы мүмкін.

• Микрокеуек көлемі мен қолжетімділік маңызды.

• Молекула өлшемі және диффузиялық кедергілер нәтижеге ықпал етеді.

I(a) және I(b) типті изотермалар



Сұлбалық қисықтар, нақты өлшем емес

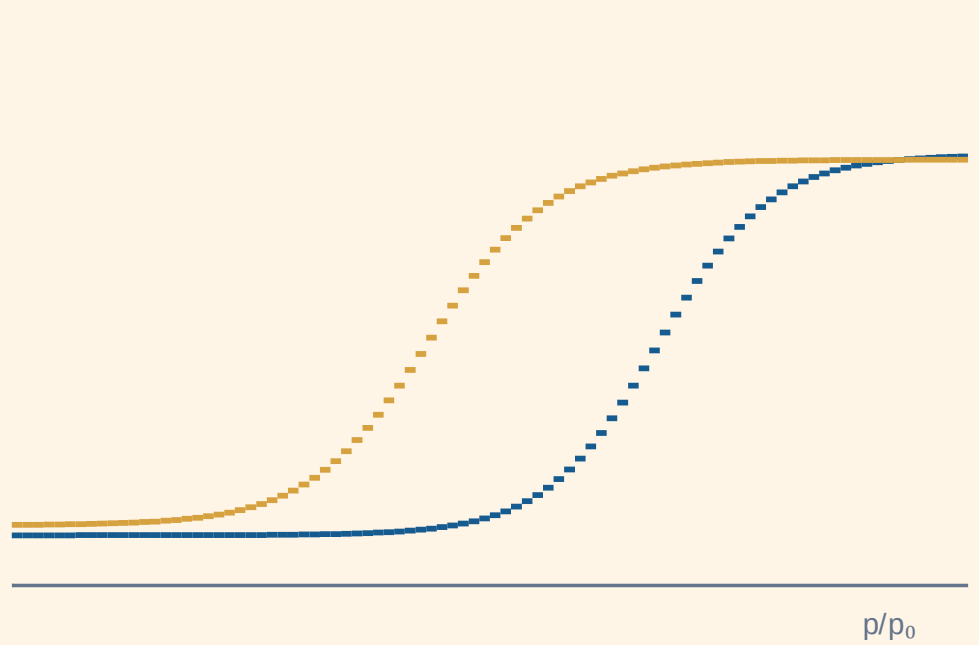
Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

Мезокеуектер: капиллярлық конденсация

Кеуекте жүретін негізгі құбылыстар

- Адсорбция қабырғаларда қабаттаса жүреді.
- Белгілі қысым аралығында капиллярлық конденсация байқалуы мүмкін.
- Адсорбция–десорбция тармақтары гистерезис түзеді.
- Тармақтардың пішіні кеуек геометриясы мен желі әсерін көрсетеді.

IV(a) типті изотерманың сұлбасы



Көк: адсорбция; алтын: десорбция (сұлбалық)

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

Макрокеуектер: өткізгіштік және масса тасымалы

Негізгі қызметтері

• Ірі кеуектер молекулалардың және сұйық фазаның өтуіне жағдай жасайды.

• Катализатор түйіршіктерінде тасымалдау арнасы қызметін атқарады.

• Адсорбция бетінің үлесі міндетті түрде жоғары емес.

• Кеуек жүйесінің байланыстылығы мен иректілігі маңызды.

Мысалдар

Кеуекті керамика; монолитті катализатор тасымалдағышы; құрылымы иерархиялық сорбент.

Тасымалдау шектеуі

Тек диаметр емес, кеуек мойнының ені, тұйық аймақтар және кеуек жолдарының ұзындығы да массалық алмасуға әсер етеді.

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

Иерархиялық кеуек құрылымы: үш деңгейдің бірлігі

1

Макрокеуектер

Жылдам қолжетімділік

2

Мезокеуектер

Ішкі диффузия

3

Микрокеуектер

Адсорбция сыйымдылығы

Мақсат: адсорбциялық сыйымдылық пен кинетиканы бірлесіп оңтайландыру

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

IUPAC изотермалары мен кеуек құрылымының байланысы

I(a), I(b)	**Микрокеуекті материалдар**	Төмен қысымдағы тез толу
II	**Кеуексіз немесе макрокеуекті дене**	Моноқабаттан көпқабатқа ауысу
IV(a), IV(b)	**Мезокеуекті денелер**	Конденсация; кейде гистерезис
VI	**Біртекті беттегі қабаттас адсорбция**	Сатылы толу

Изотерма түрі құрылым туралы ақпарат береді, бірақ тек бір изотерма арқылы толық геометрияны бірмәнді анықтау мүмкін емес.

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

Гистерезис ілмектері және кеуек желісінің әсері

IUPAC H1–H5 жіктемесі

• H1: салыстырмалы түрде біркелкі мезокеуек құрылымына тән болуы мүмкін.

• H2(a/b): кеуек мойны және желілік әсерлер маңызды.

• H3: саңылау тәрізді кеуектермен жиі байланысады.

• H4/H5: микрокеуектілікпен қатар мезокеуек ерекшеліктері.

Неге тармақтар сәйкес келмейді?

Кеуек сұйықтығының метатұрақтылығы, конденсация/булану механизмі, кеуек блокталуы және желілік әсерлер.

Талдаудағы сақтық

Гистерезисті тек «цилиндрлік» не «сиясауыт» деп бірден түсіндіруге болмайды: адсорбтив, температура және модель ескеріледі.

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

Кеуек өлшемдерінің таралуы: PSD

PSD = pore size distribution — кеуек көлемі немесе ауданының өлшем бойынша таралуы

Таралу түрлері

dV/dw — көлемнің кеуек ені бойынша таралуы;
dV/dlog(w) — логарифмдік шкаладағы таралу.
Екі түрді шатастырмау қажет.

Нені сипаттайды?

Модальды өлшем, таралудың кеңдігі, микро- және мезокеуектердің салыстырмалы үлесі, кеуектік құрылымның біркелкілігі.

Әдіс пен деректерді өңдеу параметрлері PSD түріне айтарлықтай әсер етуі мүмкін.

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

Кеуек құрылымын зерттеу әдістерін таңдау

N_2 (77 K) физикалық адсорбциясы	Бет ауданы, мезокеуектер, кейбір микрокеуектер
Ar (87 K), CO_2 (273 K)	Микрокеуектерді зерттеуде қосымша ақпарат
Сынаппен интрузиялық порометрия	Мезо-/макрокеуектер; қысым мен деформация шектеулері
SEM / TEM	Жергілікті морфология және кеуек кескіндері
Рентгендік томография	Көлемдік байланысқан ірі кеуек желілері

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

BET, t-plot, BJH және DFT: нәтижелерді түсіндіру

BET	**Адсорбциядан есептелетін меншікті бет ауданы**	Микрокеуекте «көрінерлік» бет болуы мүмкін
t-plot	**Қабат қалыңдығына сүйенген бөлу**	Үлгі мен t-қисығының таңдалуына тәуелді
BJH	**Мезокеуек мөлшерін бағалау**	Кеуек пішіні және Kelvin моделінің шектеуі
NLDFT / QSDFT	**Модельдік кеуек таралуы**	Кеуек геометриясы мен ядро таңдау маңызды

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

Сұрыптау және есеп: шартты мысал

Берілгені

Қолжетімді кеуек көлемі: 0,60 см³/г; жалпы үлгі көлемі: 1,20 см³/г (1 г үлгіге).

Кеуектілікті есептеу

$\varepsilon = 0{,}60 / 1{,}20 = 0{,}50 = 50\%$.

Есептеу үшін көлемдердің бірдей негізде (бір үлгі массасына) берілуі міндетті.

Сұрақ: егер кеуек көлемі тұрақты болып, орташа цилиндрлік диаметр екі есе азайса, есептік ішкі бет ауданы қалай өзгереді?

Қолданылуы: сорбенттер, катализаторлар және мембраналар

Белсендірілген көмір

Микрокеуектер: газдар мен органикалық молекулаларды ұстау

Мезокеуекті кремнезем

Үлкенірек молекулалардың диффузиясы; тасымалдаушы

Катализатор тасымалдағышы

Иерархиялық құрылым: реакция орталығы мен тасымалдау

Сүзгі және керамика

Макрокеуектер: өткізгіштік және механикалық тұрақтылық

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

ғылыми нәтижелерді ұсынудың негізгі талаптары

Міндетті мәліметтер

- Адсорбтив пен өлшеу температурасы.
- Үлгіні алдын ала дегазациялау шарттары.
- Толық адсорбция–десорбция изотермасы.
- BET аралығы және қолданылған критерийлер.
- PSD әдісі және кеуек пішіні моделі.

Деректердің сапасы

Есептеу нәтижесін әдістің қолданылу аясымен бірге келтіру; өлшем бірліктерін және қайталанымдылықты көрсету.

Түсіндіру шектеулері

N_2 молекуласы ене алмайтын кеуектер немесе тар мойынмен бөгелген аймақтар газдық адсорбция деректерінде толық көрінбеуі мүмкін.

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

Қорытынды: бес негізгі тұжырым

1. **IUPAC кеуектерді микрокеуек (≤ 2 нм), мезокеуек (2–50 нм) және макрокеуек (> 50 нм) деп бөледі.**
2. Микрокеуектерде кеуектік кеңістіктің толуы адсорбцияның негізгі механизміне айналады.
3. Мезокеуектерде капиллярлық конденсация және гистерезис пайда болуы мүмкін.
4. Макрокеуектер көбіне өткізгіштік пен реагенттердің ішкі аймақтарға жетуіне ықпал етеді.
5. Кеуек өлшемін толық бағалау үшін бірнеше әдісті біріктіру және модель шектеулерін ескеру қажет.

Thommes et al., 2015 | DOI: 10.1515/pac-2014-1117

Бақылау сұрақтары және өзіндік жұмыс

Бақылау сұрақтары

- Микрокеуектерде кеуек толуы неге беттік жабылудан ерекшеленеді?
- IUPAC жіктемесі қандай өлшем шектеріне негізделген?
- H1 және H2 гистерезис ілмектерінің айырмашылығы қандай?
- Неліктен BET ауданы микрокеуекті материалдар үшін сақтықпен түсіндіріледі?
- Әртүрлі кеуек құрылымдарын анықтау үшін қандай әдістер жиынтығын таңдайсыз?

Негізгі әдебиеттер және нормативтік негіздер

1. Thommes M. et al. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. Pure Appl. Chem. 87:1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117

2. Sing K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to determination of surface area and porosity. Pure Appl. Chem. DOI: 10.1351/pac198557040603

3. Rouquerol F. et al. (2014). Adsorption by Powders and Porous Solids, 2nd ed. Academic Press.

4. ISO 9277:2022 — Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method.

5. ISO 15901-2:2022 — Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption — Part 2: Analysis by gas adsorption.