Дәріс 5.

Қатты денелердің кеуекті құрылымы: микро-, мезо- және макрокеуектердің жіктелуі.

Дәрістің жоспары:

1 Кеуекті денелер және олардың сипаттамалары

2 Кеуектердің өлшемі, пішіні және типі бойынша жіктелуі

3 Капиллярлық конденсация және гистерезис

4 Кеуектердің таралуы және кеуекті материалдар

Адсорбенттердің қасиеті тек бет ауданымен емес, кеуек құрылымымен де анықталады. Кеуек өлшемі адсорбция механизмін, молекулалардың кеуекке енуін және адсорбция мен десорбция жылдамдығын анықтайды. Сондықтан кеуекті денелерді жіктеу және олардың құрылымын сипаттау адсорбция ғылымының маңызды бөлімі болып табылады.

1 Кеуекті денелер және олардың сипаттамалары

Кеуекті дене — ішінде қуыстары (кеуектері) бар қатты зат. Кеуектер материалдың көлемін толтырмайтын бос кеңістік болып табылады. Кеуектілікті сипаттайтын негізгі шамалар: жалпы кеуек көлемі Vp (см³/г), меншікті бет ауданы S (м²/г), кеуектің орташа өлшемі және кеуек өлшемі бойынша таралуы. Кеуектілік (ε) — кеуектер көлемінің дененің жалпы көлеміне қатынасы. Оны материалдың жалпы (көрінетін) және қаңқалық тығыздықтары арқылы да есептеуге болады:

$$\varepsilon = V_p / V_t = 1 - \rho_b / \rho_s \qquad (1)$$

Мұндағы Vp — кеуектер көлемі, Vt — үлгінің жалпы көлемі, ρb — көрінетін (үйінді немесе конверттік) тығыздық, ρs — қаңқаның (кеуексіз затының) тығыздығы. Қаңқалық тығыздықты әдетте гелийлік пикнометрия арқылы өлшейді.

2 Кеуектердің өлшемі, пішіні және типі бойынша жіктелуі

Өлшемі бойынша жіктеу. IUPAC ұсынысы бойынша кеуектер ені (цилиндр тәрізді кеуек үшін диаметрі, саңылау тәрізді кеуек үшін екі қабырға арасындағы қашықтық) бойынша үш класқа бөлінеді: микрокеуектер (2 нм-ден кіші), мезокеуектер (2–50 нм) және макрокеуектер (50 нм-ден үлкен). Микрокеуектер жиі ультрамикрокеуектерге (шамамен 0,7 нм-ден кіші) және супермикрокеуектерге (0,7–2 нм) бөлінеді. Сипаттамасы 5.1-кестеде берілген.

Кесте 5.1 – IUPAC бойынша кеуектер жіктемесі

Кеуек түрі	Ені (IUPAC)	Адсорбция механизмі	Зерттеу әдісі
Микрокеуек	< 2 нм	Кеуек көлемінің толуы, потенциалдардың қабаттасуы	N2 (77 К), Ar (87 К), CO2 (273 К) адсорбциясы, ДР, DFT
Мезокеуек	2–50 нм	Көп қабатты адсорбция, капиллярлық конденсация	N2 изотермасы, BJH, DFT
Макрокеуек	> 50 нм	Бетте көп қабатты адсорбция, конденсация күрт байқалмайды	Сынапты порозиметрия, микроскопия

Пішіні бойынша кеуектер цилиндр, саңылау (щель), сфералық және «сия құты» (ink-bottle) түрінде болады. Мысалы, белсендірілген көмірдегі микрокеуектер көбіне саңылау тәрізді деп қабылданады, цеолиттерде кеуектер кристалл торымен анықталатын дәл өлшемді арналар түрінде болады, ал күйе агрегаттарында кеуектер бөлшектер арасындағы саңылаулардан түзіледі.

Типі бойынша кеуектер ашық және жабық болады. Ашық кеуектер сыртқы бетпен байланысады. Оның ішінде екі ұшы да ашық кеуектер (өтпелі) және бір ұшы жабық кеуектер (тұйық) бар. Жабық кеуектерге адсорбтив енбейді, сондықтан олар адсорбция арқылы өлшенбейді, бірақ материалдың тығыздығы мен қасиетіне әсер етеді.

Микрокеуектерде қарама-қарсы қабырғалардың адсорбциялық потенциалдары бір-бірімен қабаттасады. Сондықтан адсорбция төмен қысымда-ақ жүреді және қабат-қабат болмай, кеуек көлемінің толуы түрінде өтеді. Мезокеуектерде алдымен бетте көп қабатты адсорбция жүреді, содан кейін капиллярлық конденсация басталады. Макрокеуектерде конденсация жоғары қысымда, қанығу қысымына жақын болады, сондықтан оларды адсорбциямен нақты өлшеу қиын.

3 Капиллярлық конденсация және гистерезис

Мезокеуекте сұйықтың қисық менискінің үстіндегі қаныққан бу қысымы жазық бетке қарағанда аз болады. Бұл байланыс Кельвин теңдеуімен сипатталады. Жарты шар тәрізді менискі үшін (десорбция тармағы):

$$\ln(p / p_0) = -2\,\gamma\,V_m \cos\theta / (r_K\,R\,T) \qquad (2)$$

Мұндағы p/p0 — конденсация басталатын салыстырмалы қысым, γ — сұйықтың бетті керілуі, Vm — сұйықтың мольдік көлемі, θ — жанасу бұрышы (толық сулану жағдайында cos θ = 1), rK — менискінің орташа қисықтық радиусы (Кельвин радиусы). 77 К температурадағы азот үшін бұл шама rK ≈ 0,95 / ln(p0/p) нм формуласына келеді. Мысалы, p/p0 = 0,9 болғанда rK ≈ 0,95 / 0,105 ≈ 9 нм. Кеуектің

нақты радиусы Кельвин радиусына адсорбцияланған қабаттың t қалыңдығын қосқанда шығады: rp = rK + t.

Адсорбция мен десорбция тармақтары мезокеуекті денелерде әдетте бір-біріне сәйкес келмейді, яғни гистерезис ілмегі пайда болады. Гистерезис кеуектің пішініне және байланысына байланысты. IUPAC (2015) бойынша гистерезис ілмектері H1–H5 түрлеріне бөлінеді. H1 түрі біркелкі цилиндр тәрізді кеуектерге, H2 түрі «сия құты» немесе кеуектердің торлы байланысына, H3 түрі саңылау тәрізді кеуектерге сәйкес келеді. Десорбция тармағындағы өткір құлау кеуек мойнындағы менисктің тұрақсыздығымен және кавитациямен байланысты болуы мүмкін, сондықтан кеуек өлшемін есептегенде десорбция тармағын қолдану әрқашан сенімді емес.

4 Кеуектердің таралуы және кеуекті материалдар

Кеуектің өлшемі бойынша таралуы (PSD) кеуек көлемінің немесе бетінің өлшемге қатысты үлесін көрсетеді. Мезокеуектер үшін ең көп қолданылатын әдіс — BJH (Баррет–Джойнер–Халенда), ол Кельвин теңдеуіне және t-қалыңдыққа негізделген. Микро- және мезокеуектерді бірге сипаттау үшін тығыздық функционалының теориясы (NLDFT, QSDFT) қолданылады, ол молекулалар мен бет арасындағы әрекеттесуді молекулалық деңгейде ескереді. Макрокеуектер мен ірі мезокеуектердің таралуын сынапты порозиметрия арқылы анықтайды. Цилиндр тәрізді кеуекке сынапты енгізуге қажет қысым Уошберн теңдеуімен байланысты:

$$p = -2\,\gamma \cos\theta / r \qquad (3)$$

Мұндағы p — сынапқа түсірілетін қысым, γ — сынаптың бетті керілуі (шамамен 0,485 Н/м), θ — сынаптың жанасу бұрышы (әдетте 130–140°), r — кеуек радиусы. Кеуек кіші болған сайын қысым үлкен болады. Қысым артқанда сынап ірі кеуектерден бастап ұсақ кеуектерге ене бастайды. Әдістің шектеуі — жоғары қысымда нәзік материалдардың құрылымы бұзылуы мүмкін.

Кеуекті материалдар кеуек құрылымына қарай әртүрлі болады. Цеолиттер — кристалдық микрокеуекті алюмосиликаттар, кеуектері біркелкі әрі дәл өлшемді (шамамен 0,3–1,2 нм). Белсендірілген көмір негізінен микро- және мезокеуекті, кеуек өлшемі кең аралықта таралған. Силикагель мен мезокеуекті кремнеземдер (мысалы, MCM-41, кеуек ені шамамен 2–10 нм) реттелген мезокеуекті құрылым береді. Металл–органикалық каркастар (MOF) өте жоғары кеуектілігімен ерекшеленеді. Күйе мен көміртекті нанотүтікшелерде кеуектер бөлшектер мен түтіктер арасындағы аралықтардан және түтіктердің ішкі қуысынан түзіледі, сондықтан оларда кеуек құрылымы дайындау және өңдеу жағдайына қатты тәуелді.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Кеуектер IUPAC бойынша қалай жіктеледі?

2. Кеуектілік деген не және ол қалай есептеледі?
3. Кельвин теңдеуінің физикалық мәні қандай?
4. Гистерезис ілмегінің пайда болу себебі неде?
5. Сынапты порозиметрия қандай кеуектерді өлшеуге қолданылады?
6. Микрокеуектегі адсорбция мезокеуектегіден несімен ерекшеленеді?

Әдебиеттер:

1. Sing K.S.W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems (IUPAC Recommendations 1984) // Pure and Applied Chemistry, 1985, Vol. 57, P. 603–619.

2. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry, 2015, Vol. 87, P. 1051–1069.

3. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances // Journal of the American Chemical Society, 1951, Vol. 73, P. 373–380.

4. Washburn E.W. The dynamics of capillary flow // Physical Review, 1921, Vol. 17, P. 273–283.

5. Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Dordrecht: Springer, 2004.

6. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. London: Academic Press, 1982.