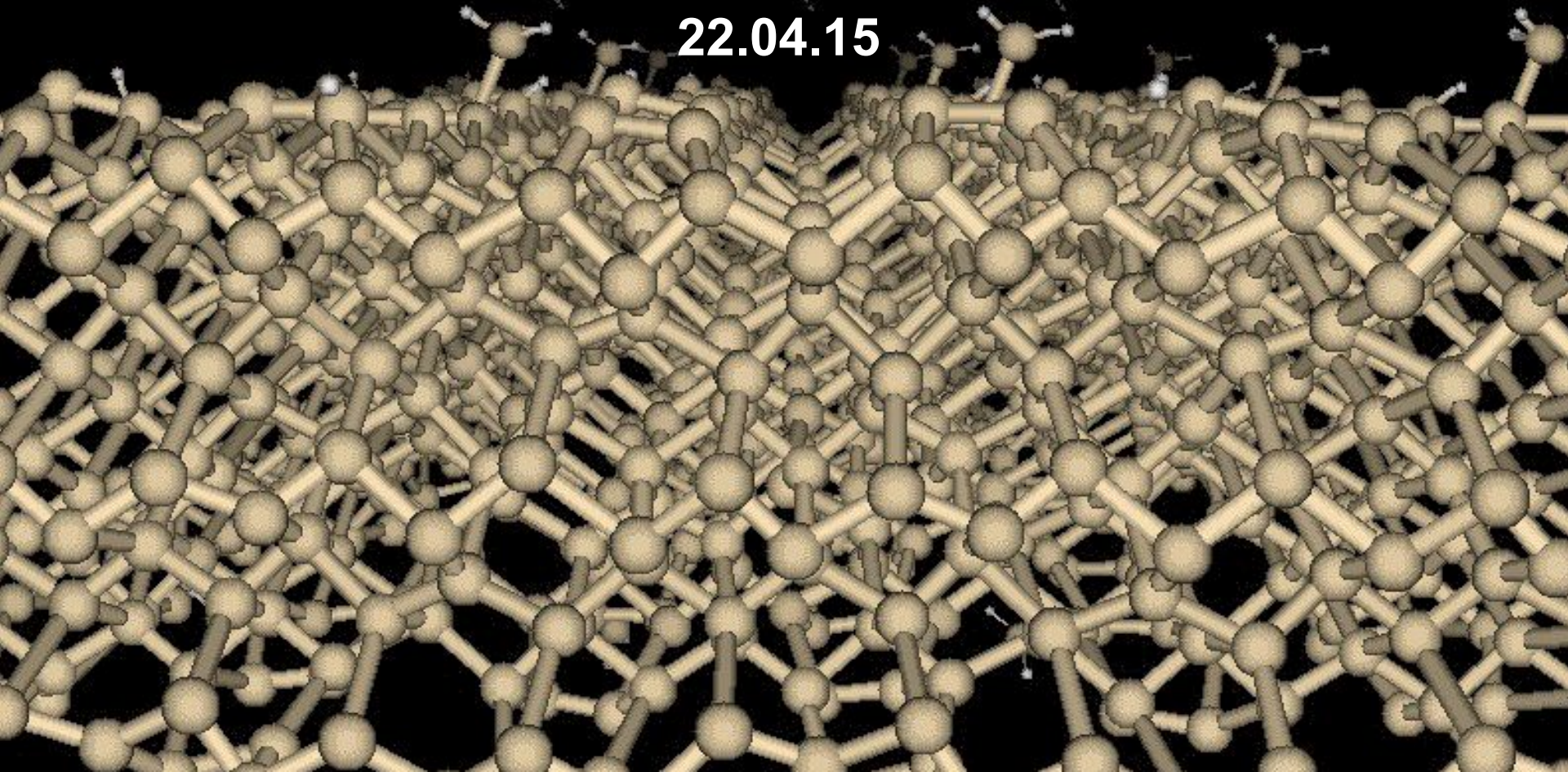
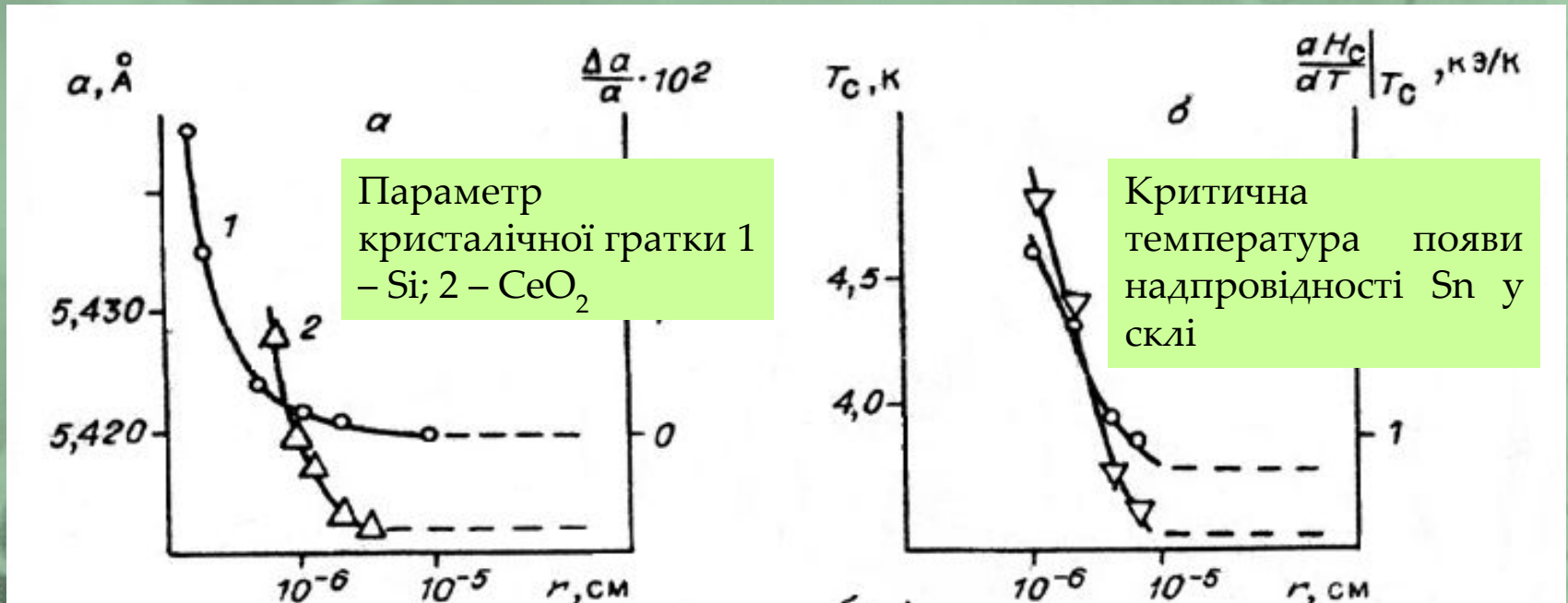
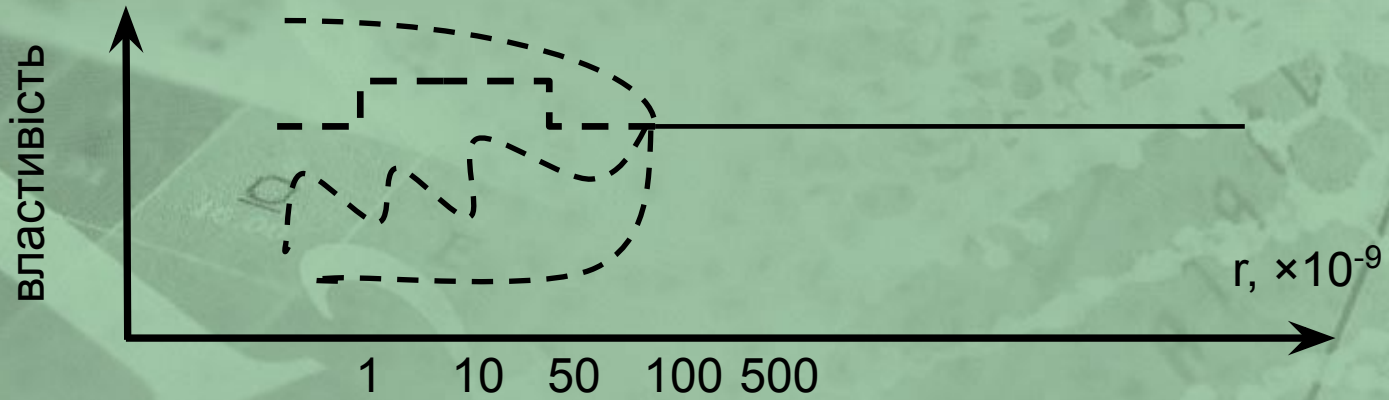


**Лекція №8. Енергетичний стан
поверхні. Сорбційні явища.
Мезопористі матеріали**

22.04.15



Вплив розмірності на властивості твердого тіла



Розмірний ефект - комплекс явищ, що ілюструють залежність хімічних, фізичних або біологічних властивостей наночасточок від їх розміру ²

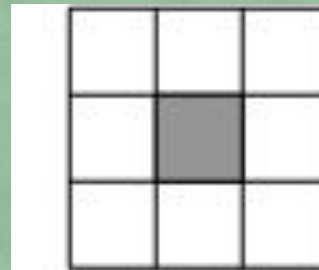
Поверхневі явища: роль межі поділу

Сферична часточка

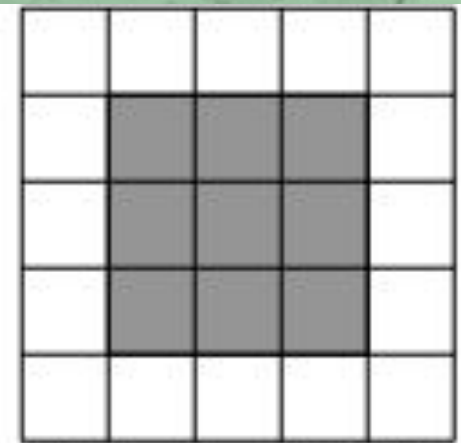
$$D = \frac{3}{R}$$

кубічна часточка

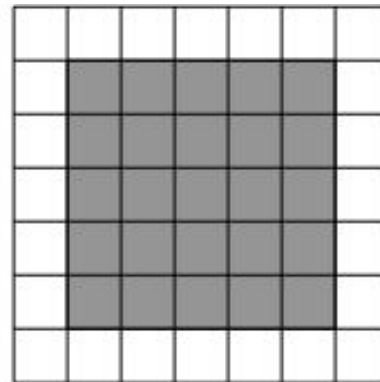
$$D = \frac{6}{R}$$



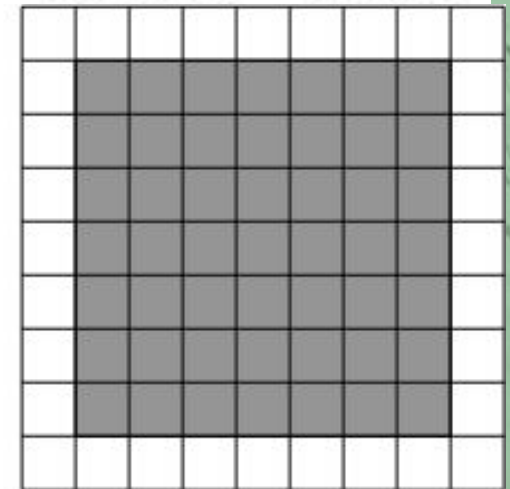
$$8s : 1b = 89\% s$$



$$16s : 9b = 64\% s$$



$$24s : 25b = 49\% s$$



$$32s : 49b = 39\% s$$

S – surface
B – bulk

Принципи дослідження матеріалів

Склад
Будова
дисперсність



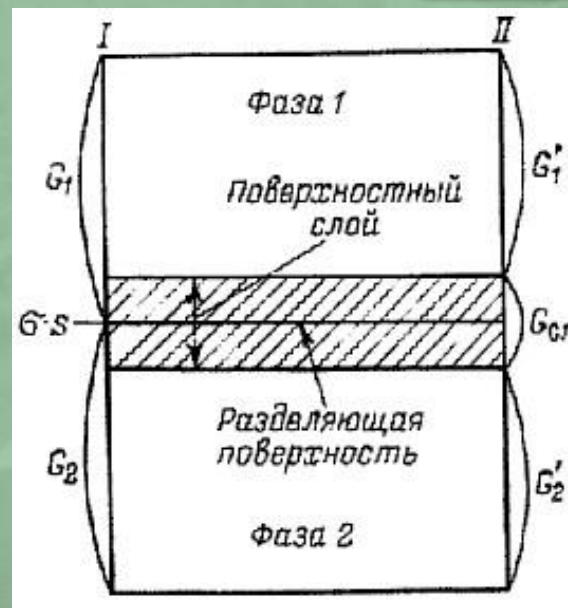
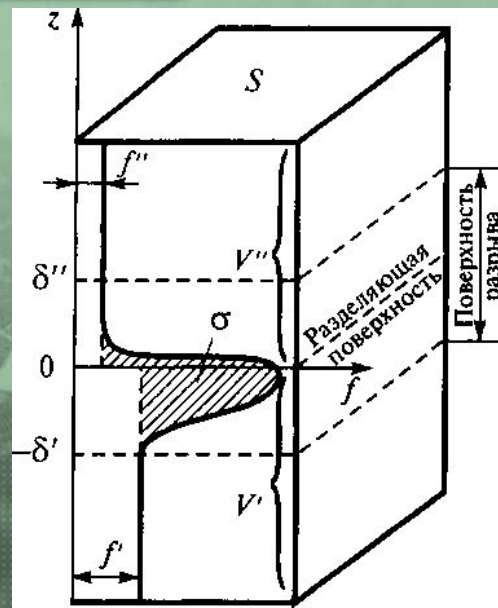
Властивості

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

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

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

$$dG = \sigma ds$$

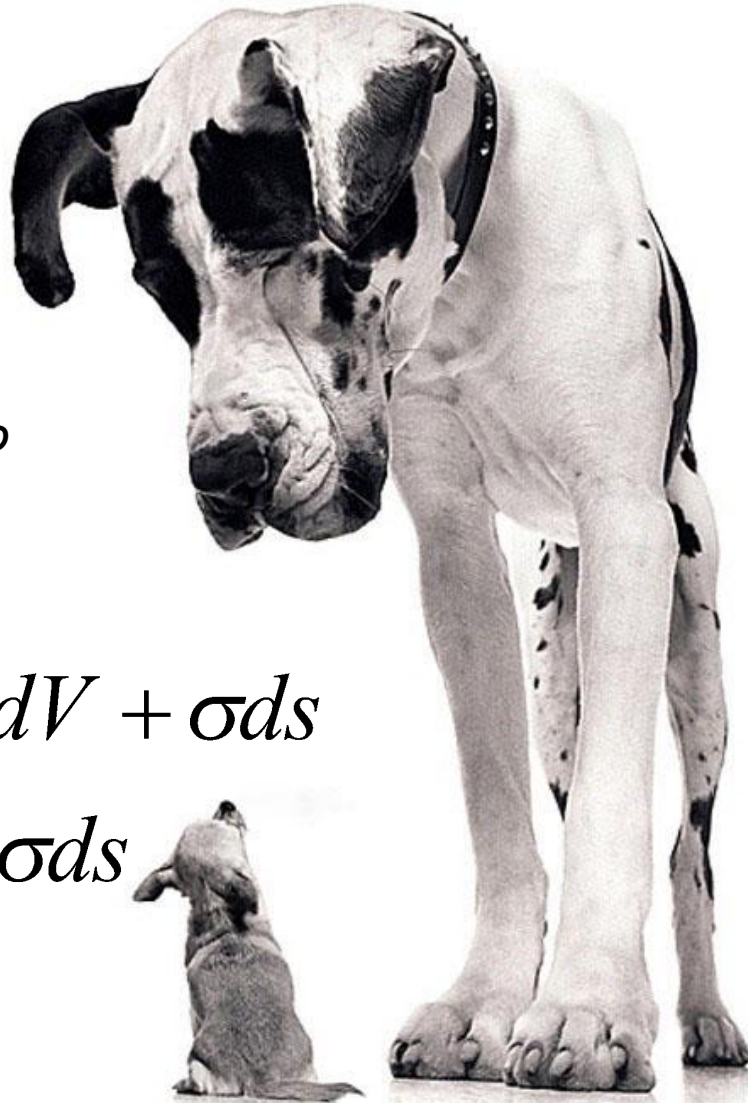
макросистеми

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

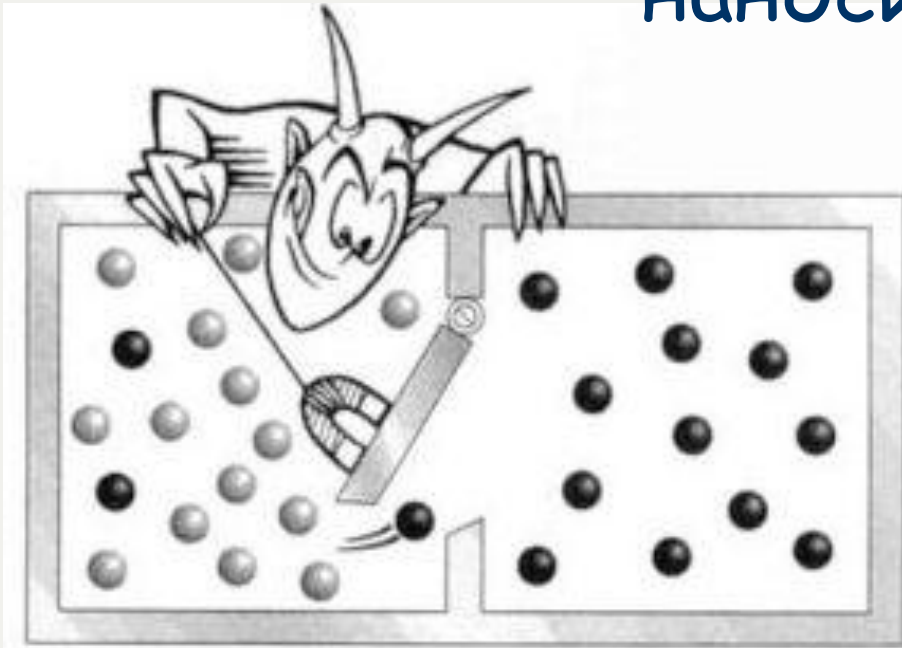
$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

$$H = U + pV$$



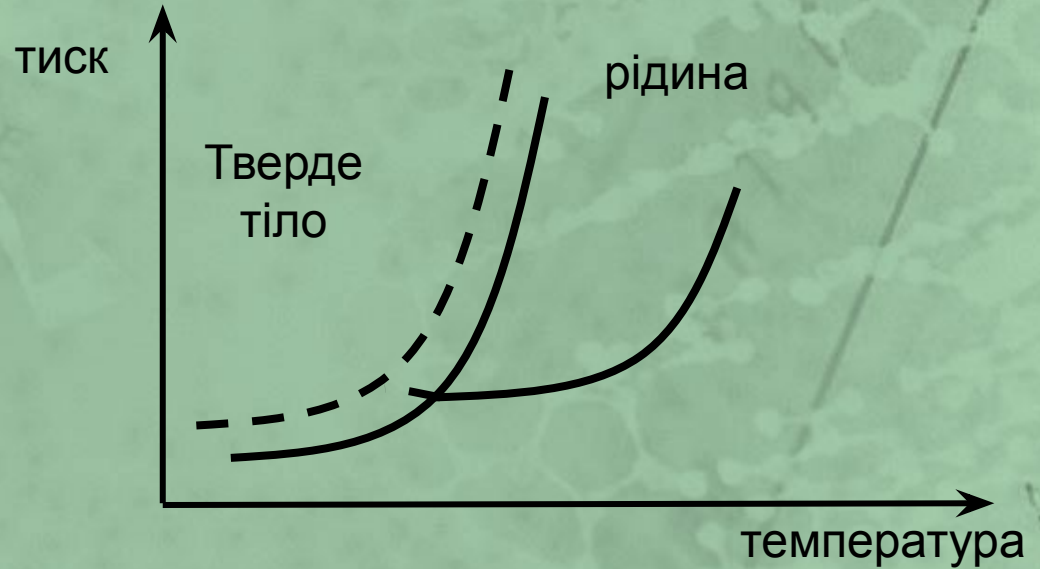
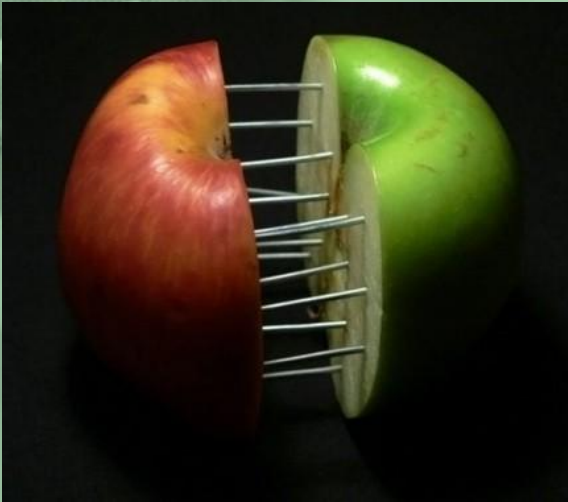
Другий закон термодинаміки для НАНОСИСТЕМ



Фактори ускладнення опису:

- Вклад флуктуацій;
- Складнощі реалізації другого закону термодинаміки
- Зникнення різниці між фазовими переходами;

Фазові рівноваги



$$F_v^1 < F_v^2$$

$$F_v^1 + F_s^1 > F_v^2 + F_s^2$$

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:

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

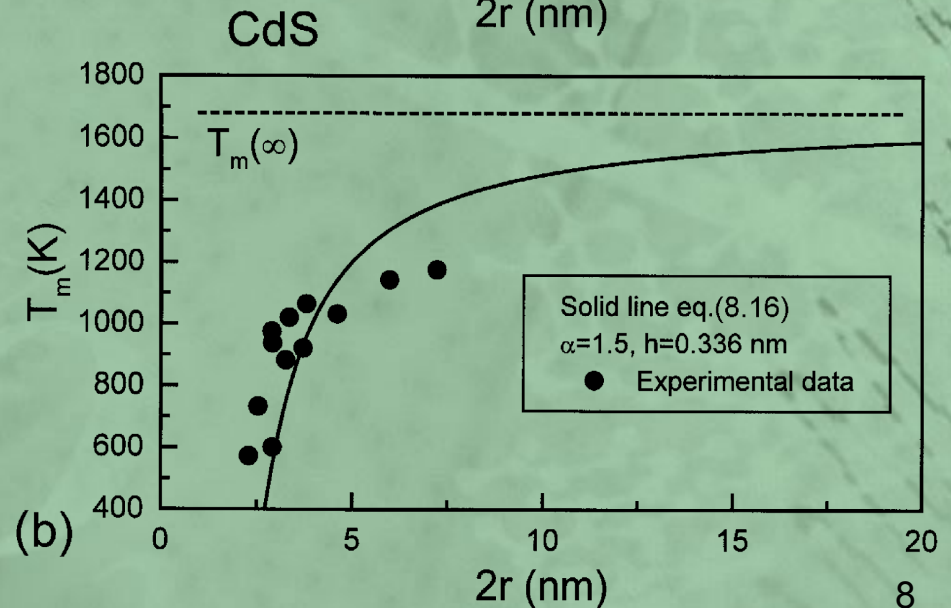
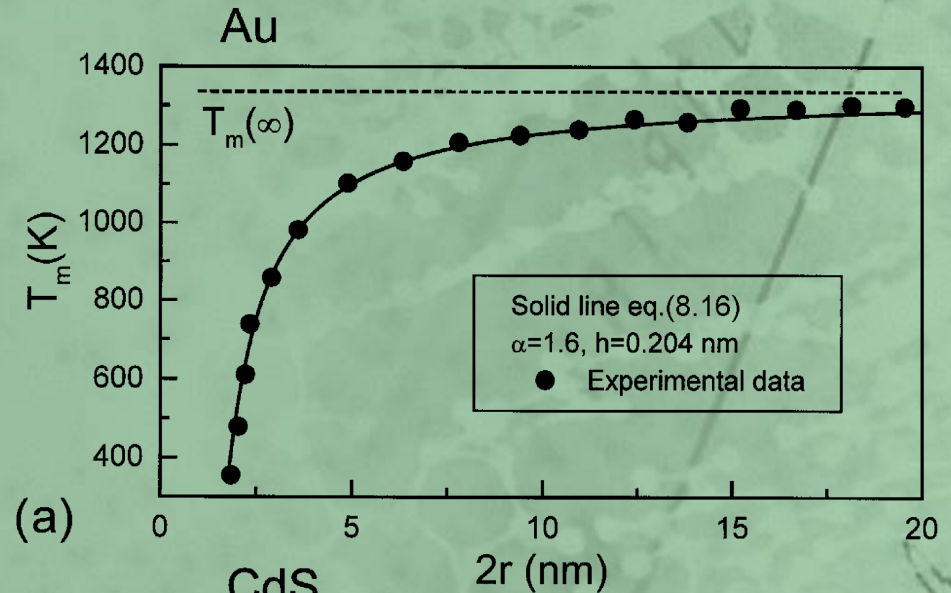
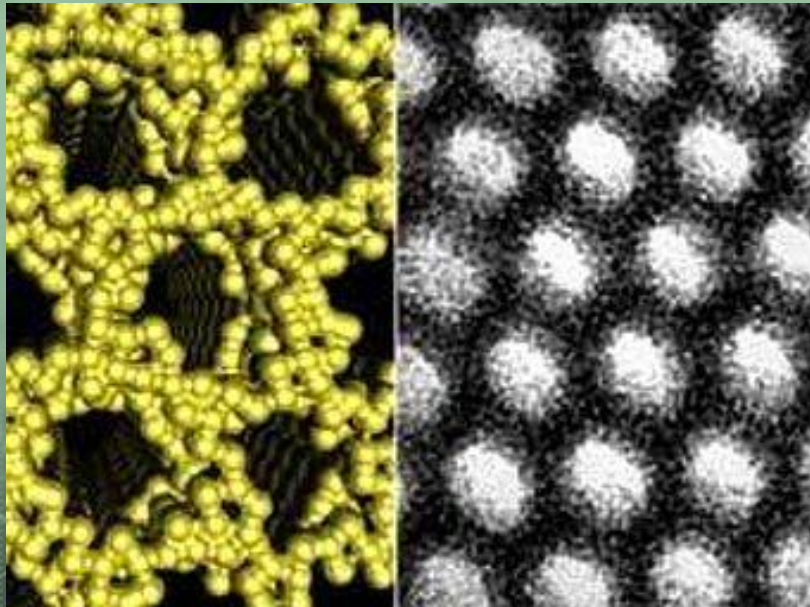
Зміна температури плавлення

Формула Томпсона

$$\Delta T = T_m - T$$

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

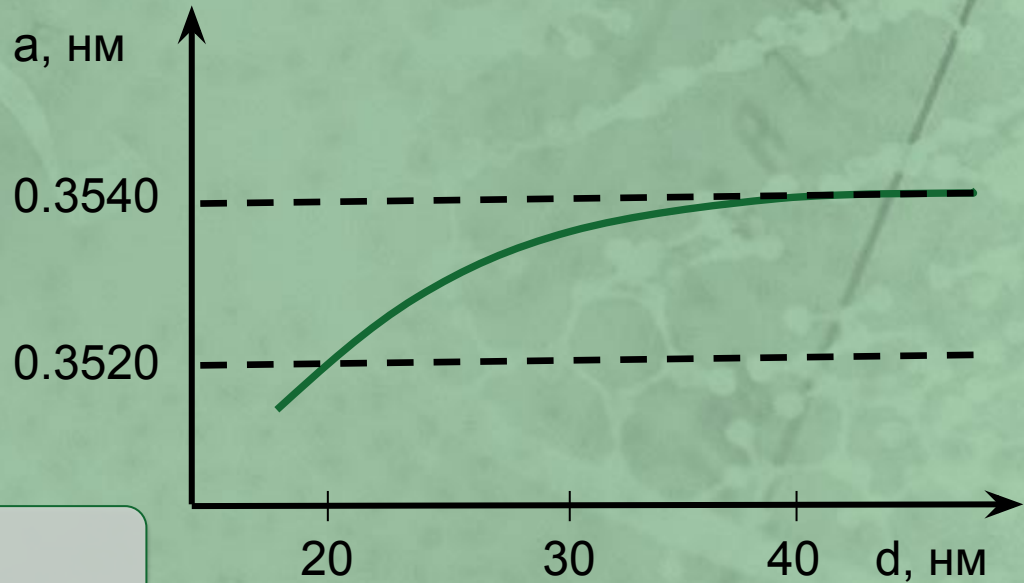
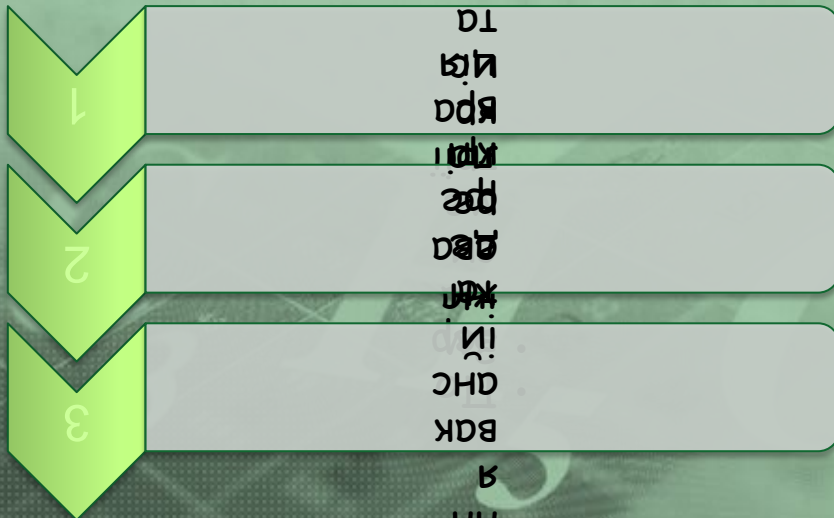
λ - теплота плавлення речовини;
 ρ - густина.



Структурні особливості нанорозмірних матеріалів



Кубоктаедр та ікосаедр



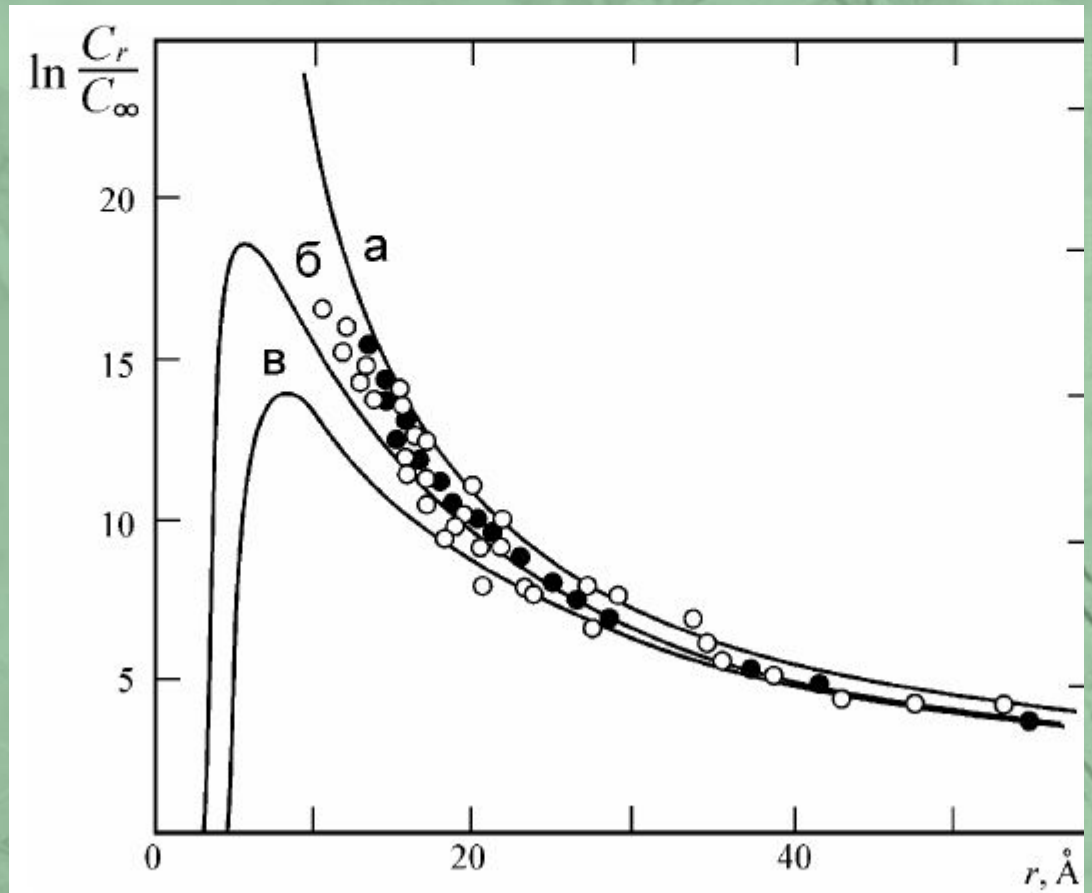
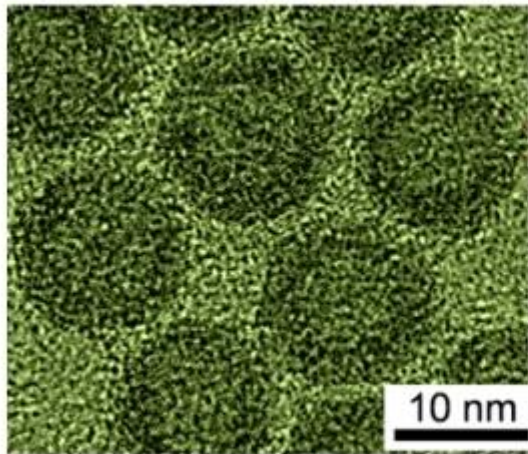
Розмірна залежність параметру гратки a для наночасточок кобальту

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	$T_{Red}, ^\circ C$	$S_{пит}, м^2/г$	$D_{БЕТ}, нм$	$D_{ел}, нм$	$D_{Шер}, нм$
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

$T_{Red}, ^\circ C$ - 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



аДсорбция

АД СОРБЦІЯ

концентрування речовини на поверхні розділу фаз



аБсорбция

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

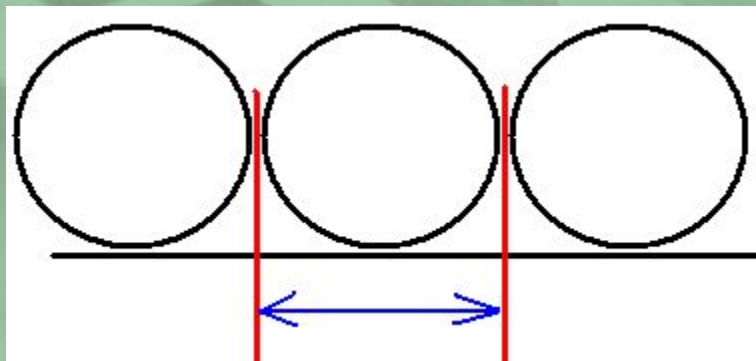
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗРАЗКУ:

- питома площа поверхні ($\text{м}^2/\text{г}$)
- об'єм пор ($\text{см}^3/\text{г}$)
- енергія адсорбції певного субстрату



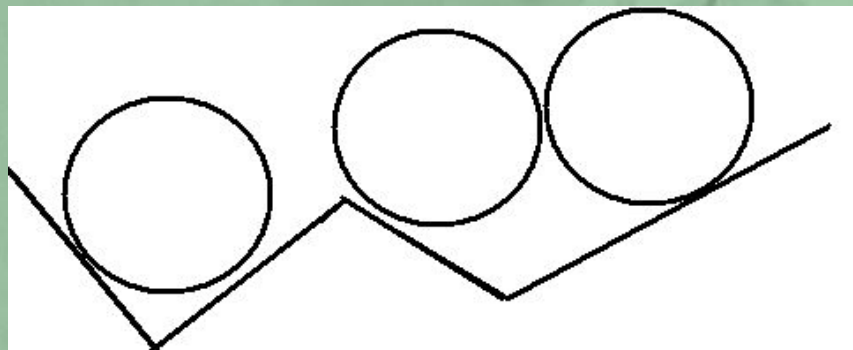
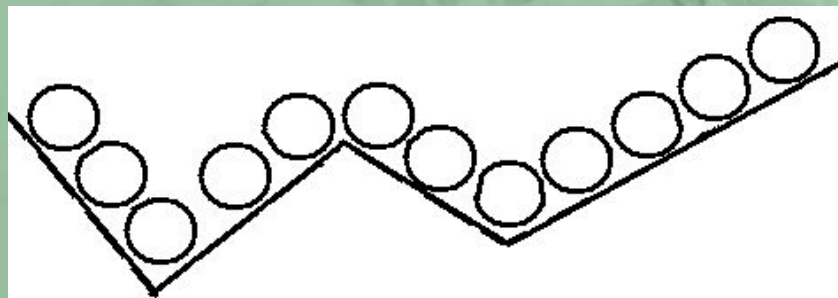
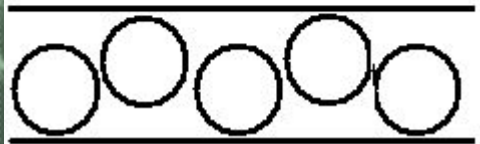
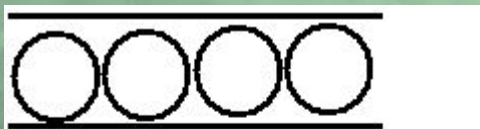
	Ультрамікропори	Мікропори	Мезопори	Макропори
Діаметр, нм	діаметр порівняний з діаметром молекул адсорбату	0,5 - 2	2 – 50	< 50
S _{пит} , м ² /г	<2000	500-1000	10-500	0,5-2

ЗАПОВНЕННЯ ПОВЕРХНІ



“Посадковий майданчик” a_m

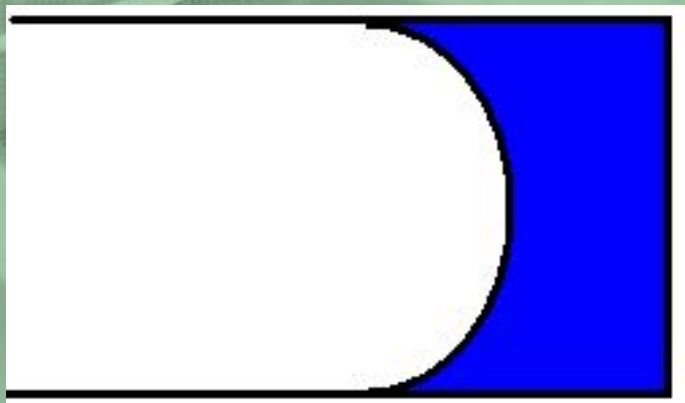
$$S = a_m N_{\max} = a_m n_{\max} N_A$$



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

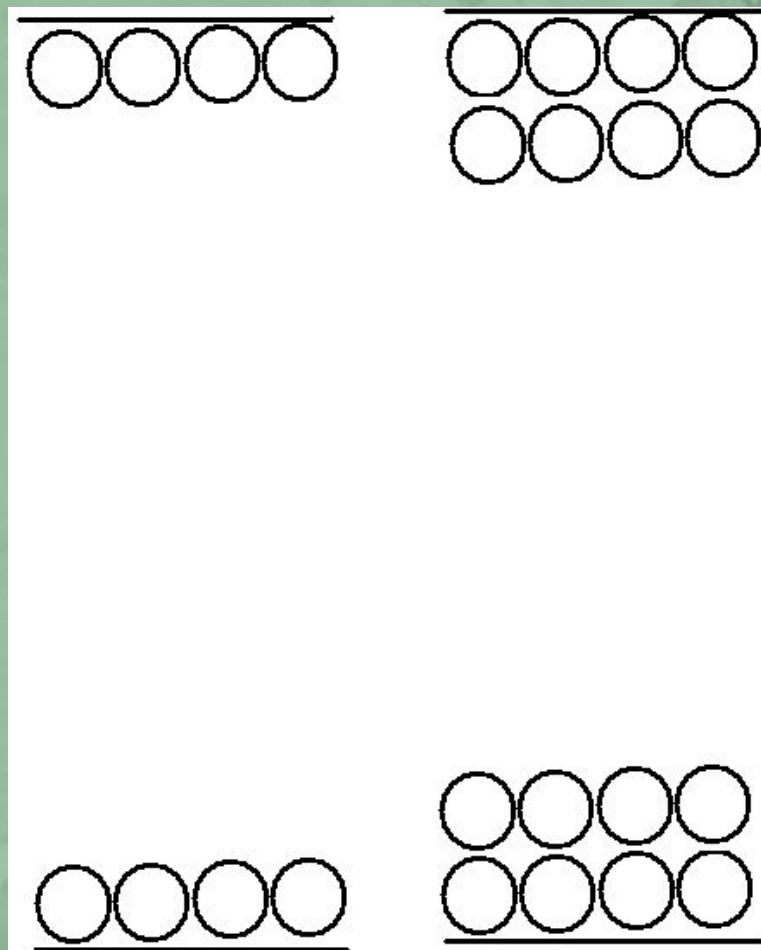
Сорбційна ємність
ультрамікропористих зразків
не росте пропорційно збільшенню
діаметру пор

АДСОРБЦІЯ В ПОРАХ

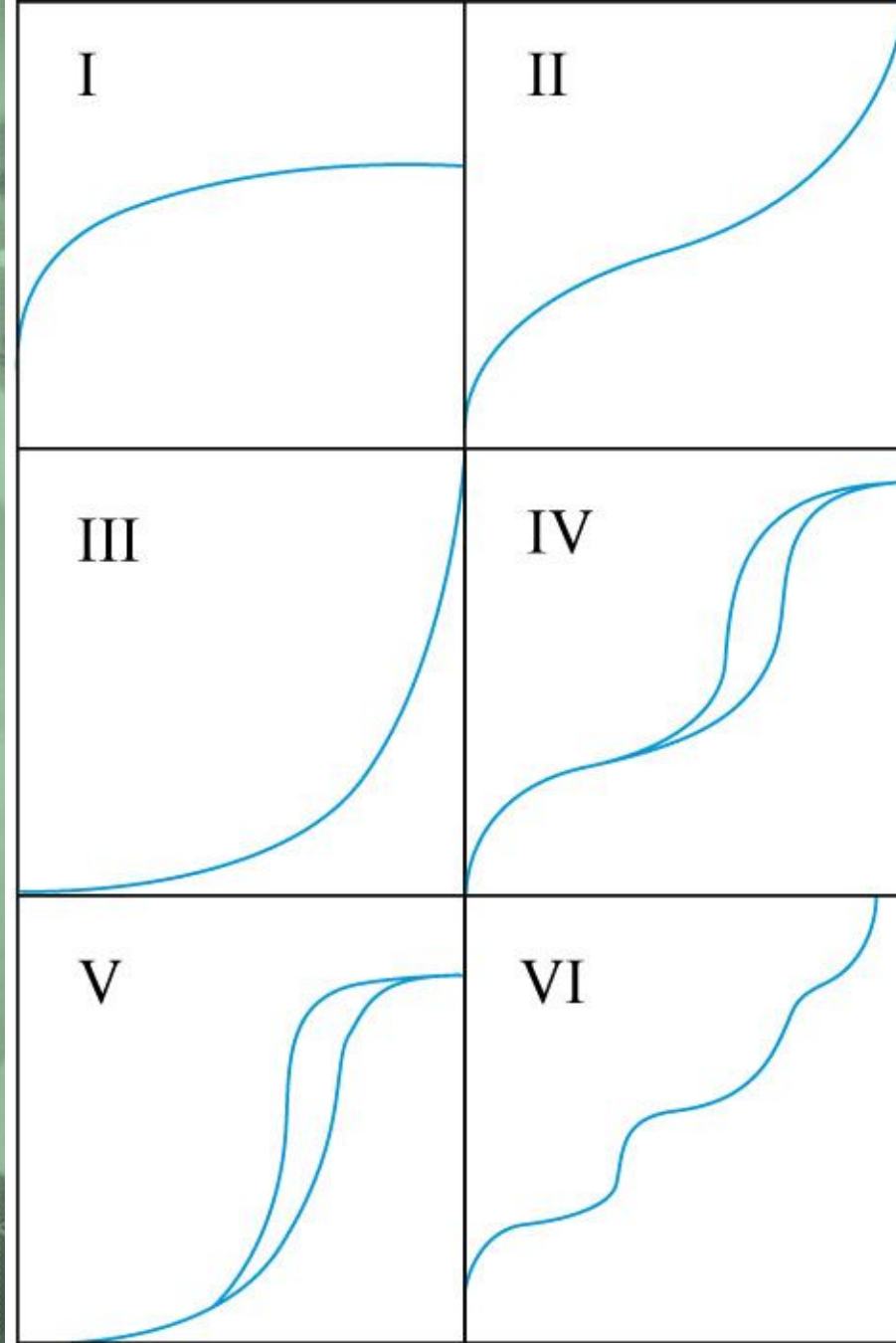


Заповнення мікропор –
завжди конденсація в усьому
об’ємі

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”



Парціальний тиск

ТИПИ ІЗОТЕРМ ФІЗИЧНОЇ АДСОРБЦІЇ

I - Мікропористий зразок, мала “зовнішня” поверхня

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

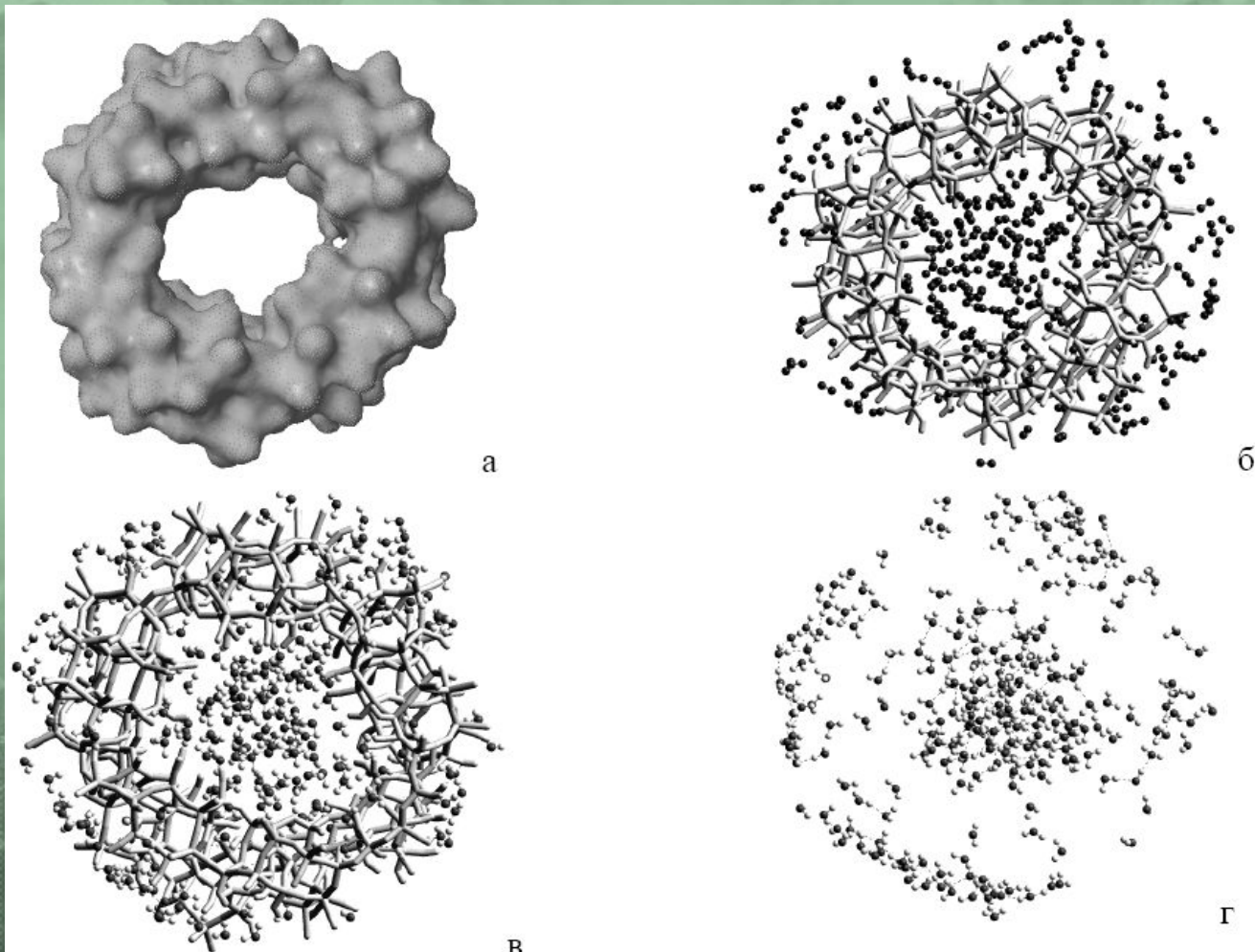
III характерний для непористих сорбентів з малою енергією взаємодії адсорбент-адсорбат.

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

VI характерні для непористих адсорбентів з однорідною поверхнею.

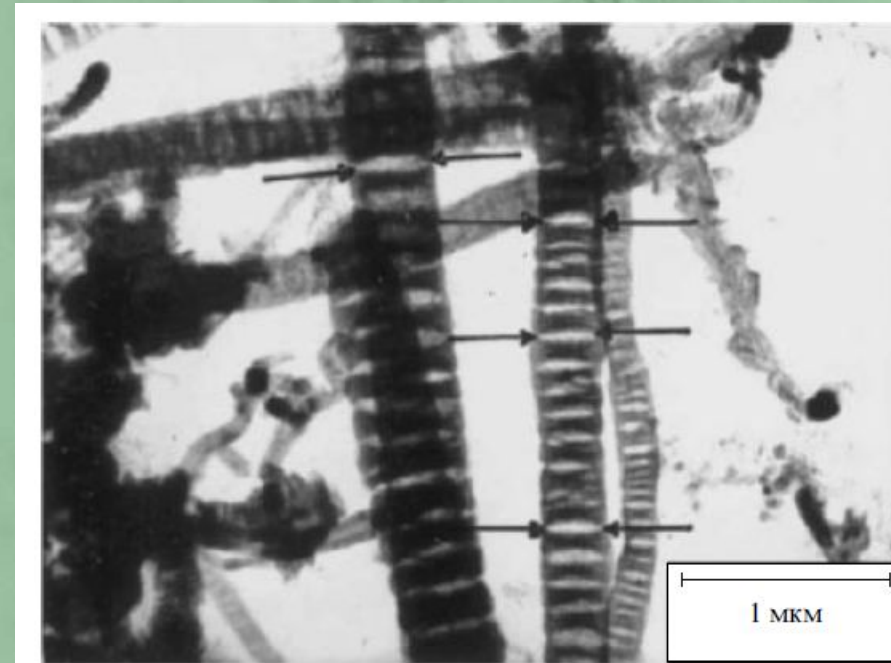
Модель пористої наночасточки SiO_2

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



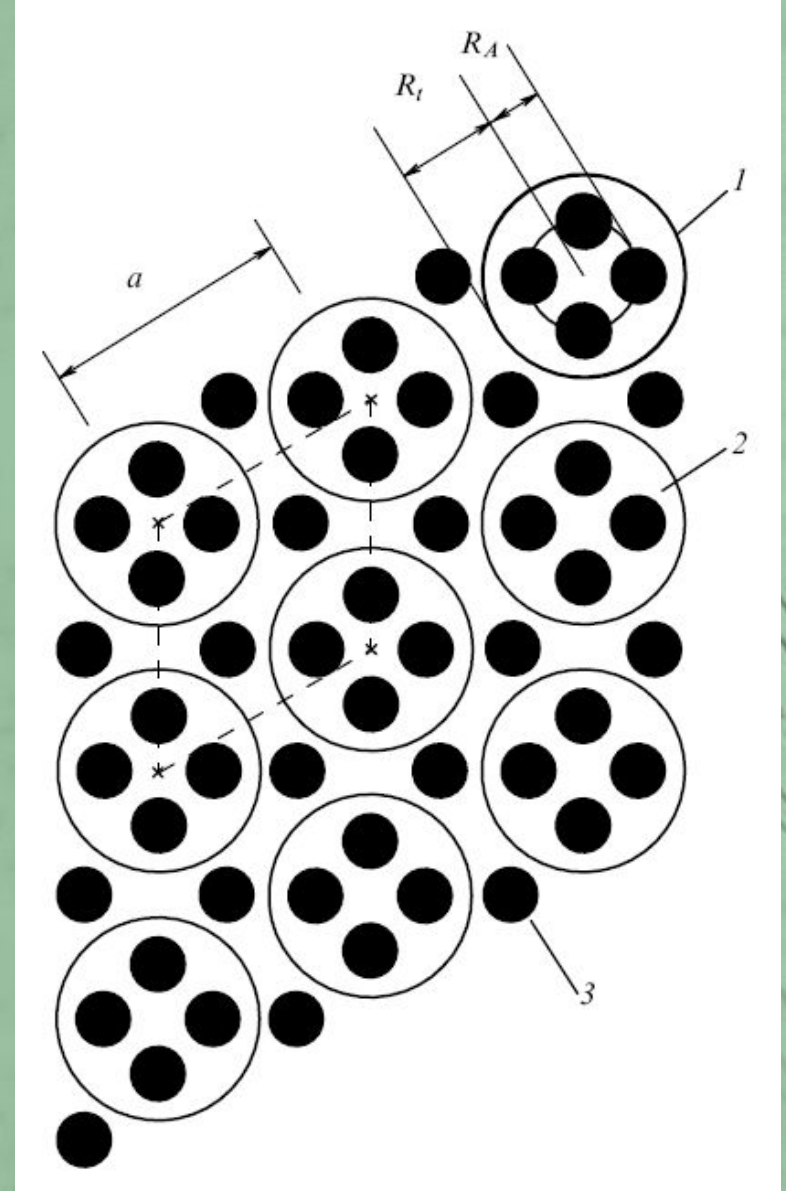
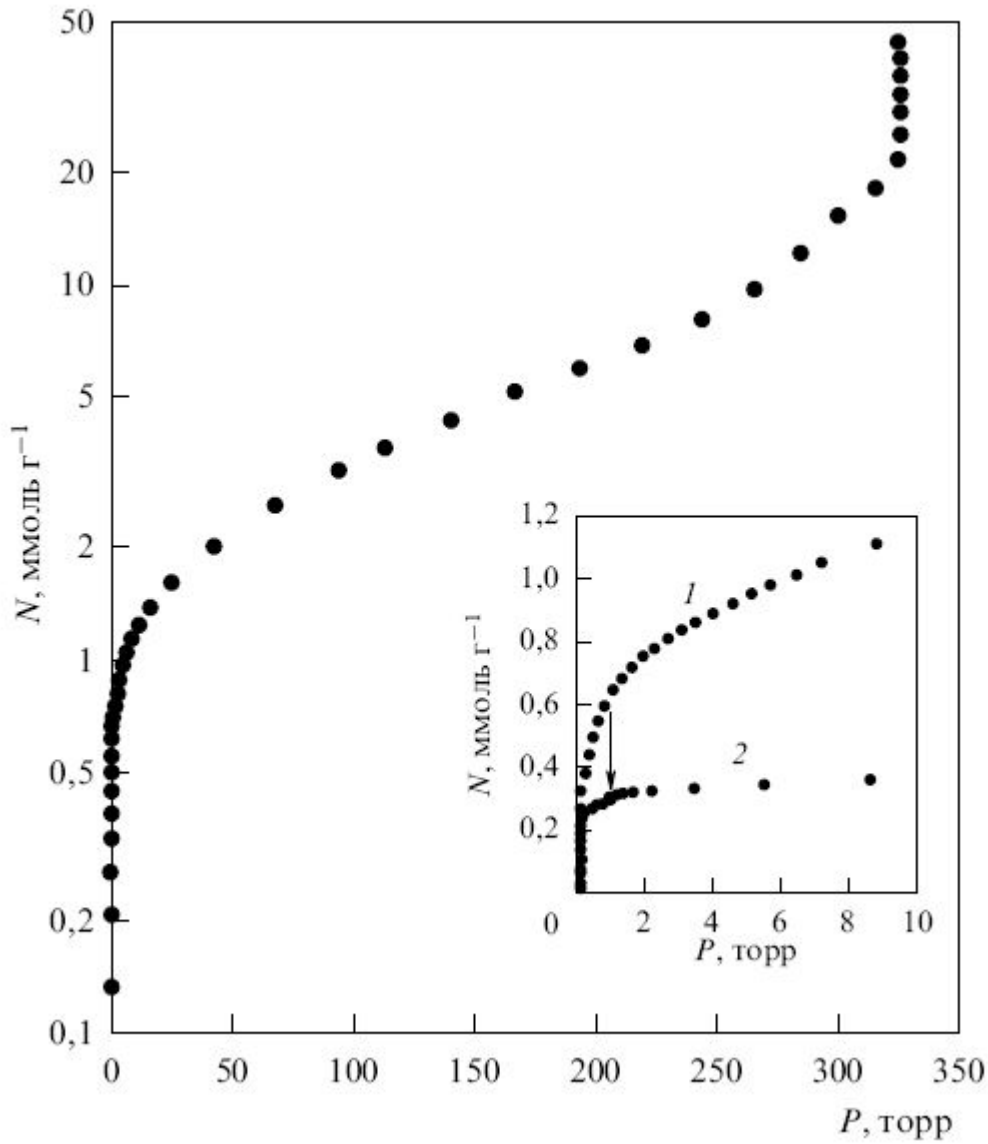
Сорбція водню на вуглецевих наноматеріалах

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
H ₂		



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 + К	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 ґратки та зростання кількості приповерхневих дефектів.

Література:

1. Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах. 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.