

Преимущества метода QSDFT для анализа размера пор углеродных материалов

Темы: углерод, активированные углеродные материалы, анализ размера пор

Методы QSDFT (Quenched solid density functional theory), которые учитывают неоднородность/шероховатость поверхности углерода, доступны в программном пакете Anton Paar для анализа размера пор. Ниже представлены существующие методы для моделирования геометрии пор и приведены примеры для активированных углеродных материалов, мезопористых углеродных материалов, полученных методом темплатного синтеза, и углеродных материалов с иерархической структурой пор.



1 Введение

Значительный прогресс был достигнут в понимании основных механизмов адсорбции газа в микро- и мезопористых материалах для описания их структуры. Вклад теории функционала плотности (DFT), которая описывает адсорбцию на молекулярном уровне и фазовое поведение жидкостей, помогает анализировать размер пор. Применяемые методы DFT дают точное распределение пор по размерам (PSD) и предоставляют информацию о размере пор и объеме во всем диапазоне микро- и мезопор с использованием одного метода. Методы нелокальной плотности DFT (NLDFТ) были разработаны для надежной характеристики кремнеземных/оксидных материалов и цеолитов. Наши приборы оснащены библиотекой этих методов NLDFТ (которые рекомендуются организациями по стандартизации, такими как IUPAC, ISO и ASTM).

В то время как NLDFТ надежен для оксидных материалов, анализ размера пор углеродных материалов с гетерогенными поверхностями и неупорядоченными или упорядоченными структурами пор все еще остается сложной задачей. Методы NLDFТ доступны для углеродных материалов на основе модели независимых щелевидных пор с идеальными графитовыми стенками;

однако, значительные ошибки возникают при применении этих методов к углеродным материалам с высокой степенью гетерогенности (шероховатости) поверхностей. Начиная с ширины пор, превышающей несколько молекулярных диаметров, теоретические изотермы адсорбции, составляющие модель NLDFТ, демонстрируют множество этапов, связанных с переходами между слоями. Экспериментально ступенчатые изотермы адсорбции наблюдаются только для жидкостей, адсорбированных на молекулярно гладких поверхностях (таких как слюда или графит). Однако в углеродных материалах с неоднородными поверхностями (то есть активированных углеродных материалах, углеродных материалах, полученных темплатным синтезом) переходов между слоями не существует из-за энергетических ограничений и геометрических неоднородностей. Это несоответствие между теоретической NLDFТ и экспериментальной изотермой вызывает искажения в вычисленном PSD. Эта проблема особенно выражена для пористых материалов с широким PSD, что характерно для многих активированных углеродных материалов).

QSDFT

Чтобы учесть неоднородность углеродных материалов, мы разработали модель quenched solid DFT (QSDFT), которая учитывает неоднородность и шероховатость поверхности. Модели QSDFT доступны как для адсорбции N₂ при 77 К, так и для Ar при 87 К для различных геометрий пор, включая щелевые мезопоры (типичные для активированных углеродных материалов), цилиндрические поры (типичные модели каналов микро- и мезопор) и поры сферической формы (типично для некоторых углеродных материалов, полученных темплатным синтезом).

Подробные описания этих моделей можно найти в литературе [1-3].

2 Примеры

2.1 NLDFТ и QSDFT для активированных углеродных волокон

На рис. 1 показана экспериментальная изотерма N₂ на образце из активированного углеродного волокна (ACF), а

также соответствующие теоретические подогнанные изотермы NLDFT и QSDFT. Подход QSDFT приводит к значительно лучшему соответствию экспериментальной и теоретической изотерм, особенно в области микропор низкого давления. NLDFT-изотерма предполагает однослойный переход, который не считается с помощью метода QSDFT. Как следствие, полученное методом QSDFT распределение пор по размерам является более достоверным. В частности, четкий минимум на кривой PSD, полученный по методу NLDFT при ~ 10 Å, отсутствует в PSD-распределении по методу QSDFT.

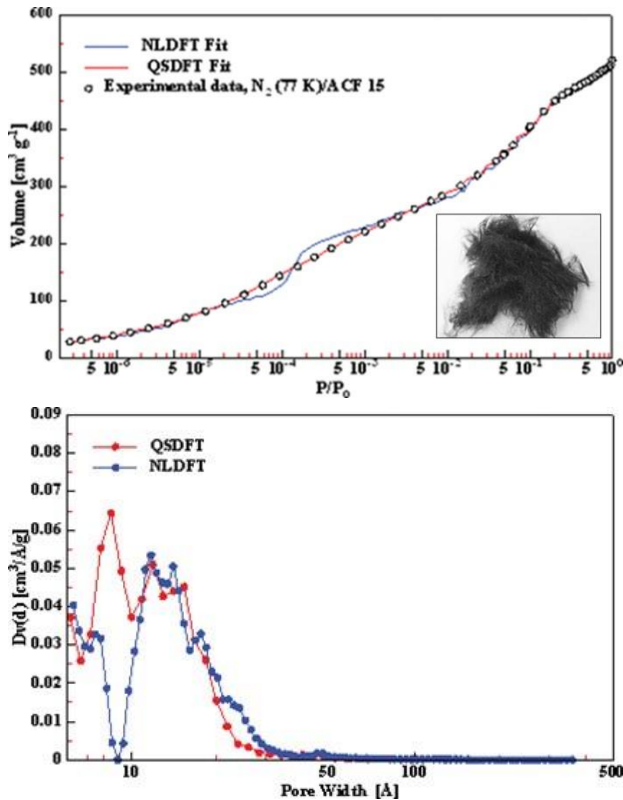


Рис. 1: Изотерма адсорбции N_2 на активированном углеродном волокне с теоретически подобранными изотермами NLDFT и QSDFT (вверху) и соответствующими PSD NLDFT и QSDFT (внизу), иллюстрирующая искажения в изотерме подогнанного NLDFT и PSD, которое устраняется с помощью QSDFT-метода.

2.2 3DOn углеродный мезопористый материал, упорядоченный в 3-х направлениях

Углеродные материалы, содержащие сферические поры, полученные на основе наночастиц кремнезема 30 нм и 40 нм, были описаны моделью сферических мезопор по методу QSDFT для адсорбции N_2 при 77 K (рис. 2) [4]. Модель QSDFT со сферическими порами является гибридной моделью, в которой считается, что поры имеют сферическую форму в области гистерезиса при относительном давлении ($P/P_0 > 0,5$) и цилиндрическую форму в области низкого давления ($P/P_0 < 0,5$).

В случае сферических пор на десорбцию часто влияет механизм блокирования пор (диаметр входа меньше внутреннего диаметра пор), и размер пор можно получить только из ветви адсорбции изотермы, используя модель

QSDFT, которая учитывает задержку конденсации в сферических порах. Размер пор, полученный для этих двух материалов близко соответствовал размеру наночастиц кремнезема и размерам пор, измеренным независимо с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

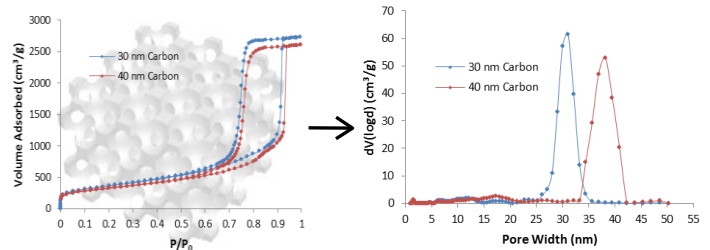


Рис 2: N_2 изотермы адсорбции на 3DOn углеродных материалах, полученных на наночастицах с размерами 30 и 40 нм (слева) и соответствующие PSD, полученные методом QSDFT с учетом сферических мезопор (справа)

2.3 Углеродные материалы с иерархической структурой пор, полученные кальцинированием, карбонизацией, пиролизом или методом темплатного синтеза

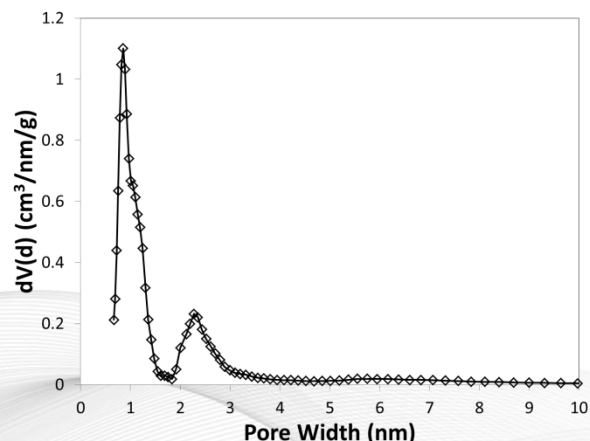
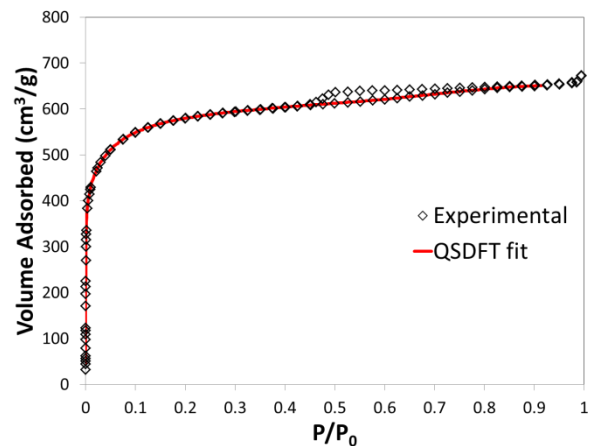


Рис. 3: Экспериментальная изотерма адсорбции N_2 (77 K) на микро-мезопористом углеродном материале вместе с щелевой/цилиндрической моделью QSDFT - теоретическая изотерма адсорбции (сверху) и дифференциальная кривая распределения пор по размерам, полученная из щелевой/цилиндрической модели QSDFT (внизу)

Углеродные материалы часто содержат смесь присущей им микропористости и индуцированной мезопористости.

Anton Paar также предлагает гибридные модели QSDFT, которые применяют правильную геометрию пор в правильной области (микро- или мезопоры) изотермы. Например, модели QSDFT для адсорбции на активированных углеродных материалах с щелевыми порами в области низкого давления (микропоры) и цилиндрических пор в области высокого давления (мезопоры) доступны и применяются к таким материалам как микро-мезопористые углеродные материалы на основе лигноцеллюлозных источников, карбидов, FDU-14-15 и другие. Один из таких примеров показан на рис. 3 [5].

3 Заключение

Применение метода QSDFT приводит к значительному повышению точности анализа распределения пор по размерам DFT углеродных материалов из изотерм N₂ и Ar. В отличие от методов NLDFT, QSDFT учитывает влияние шероховатости поверхности и неоднородности. QSDFT устраняет искусственные разрывы в распределении пор по размерам типичные для NLDFT для углеродных материалов. Библиотека методов QSDFT как для N₂, так и для Ar доступна в программном обеспечении для оборудования Anton Paar для щелевых, цилиндрических и сферических углеродных пор. Также доступны гибридные модели для более сложных углеродных материалов, в т.ч. с иерархической структурой пор, которые учитывают разные геометрии пор в разных областях изотермы.

4 Ссылки

1. A.V. Neimark, Y. Lin, P.I. Ravikovitch, M.Thommes. Quenched Solid Density Functional Theory and Pore Size Analysis of Micro-Mesoporous Carbons. Carbon, 2009, 47, 1617-1628.
2. G.Y. Gor, M. Thommes, K.A. Cychosz, A.V. Neimark. Quenched Solid Density Functional Theory Method for Characterization of Mesoporous Carbon by Nitrogen Adsorption. Carbon, 2012, 50, 1583-1590.
3. J. Landers, G.Y. Gor, A.V. Neimark. Density Functional Theory Methods for Characterization of Porous Materials. Colloids Surfaces A, 2013, 437, 3-32.
4. K.A. Cychosz, X. Guo, W. Fan, R. Cimino, G.Y. Gor, M. Tsapatsis, A.V. Neimark, M. Thommes. Characterization of the Pore Structure of Three- Dimensional Ordered Mesoporous Carbons Using High Resolution Gas Sorption. Langmuir, 2012, 28, 12647-12654.
5. M. Thommes, K.A. Cychosz, A.V. Neimark. Advanced Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Carbons. Novel Carbon Adsorbents, ed. J.M.D. Tascón, Elsevier, Oxford, 2012, p 107-145.

ООО "АВРОРА"

Официальный представитель **Anton Paar** в России

Тел.: +7(495)258-83-05/06/07

E-mail: paar@avrora-lab.com

www.paar.ru