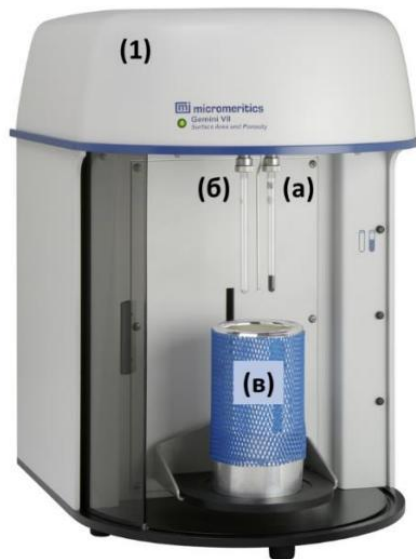




НАНОМАТЕРИАЛДАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ҚАСИЕТТЕРІ

**М07103 - МАТЕРИАЛТАНУ ЖӘНЕ ЖАҢА МАТЕРИАЛДАР
ТЕХНОЛОГИЯСЫ**

5 (2/0/1/2) КРЕДИТ

СЕМЕСТР: 1, КҮЗ, 2025- 2026 ОҚУ ЖЫЛЫ

ДӘРІСКЕР – КЕРИМКУЛОВА АЛМАГУЛЬ РЫСКУЛОВНА

10-Дәріс

Наноқұрылымдардың кеуектілігін және беттік ауданын анықтау әдістері

Мақсаты

Наноқұрылымдардың кеуектілік параметрлері (көлемі, өлшемі, таралуы, пішіні) мен меншікті беттік ауданын сенімді бағалау үшін қолданылатын негізгі эксперименттік әдістерді (газ адсорбциясы-десорбциясы, BET, t-plot, BJH/DFT, He-пикнометрия, ртуталық порозиметрия, SAXS және т.б.) теориялық-тәжірибелік тұрғыда меңгерту және деректерді өңдеу/интерпретациялау дағдыларын қалыптастыру.

Міндеттері

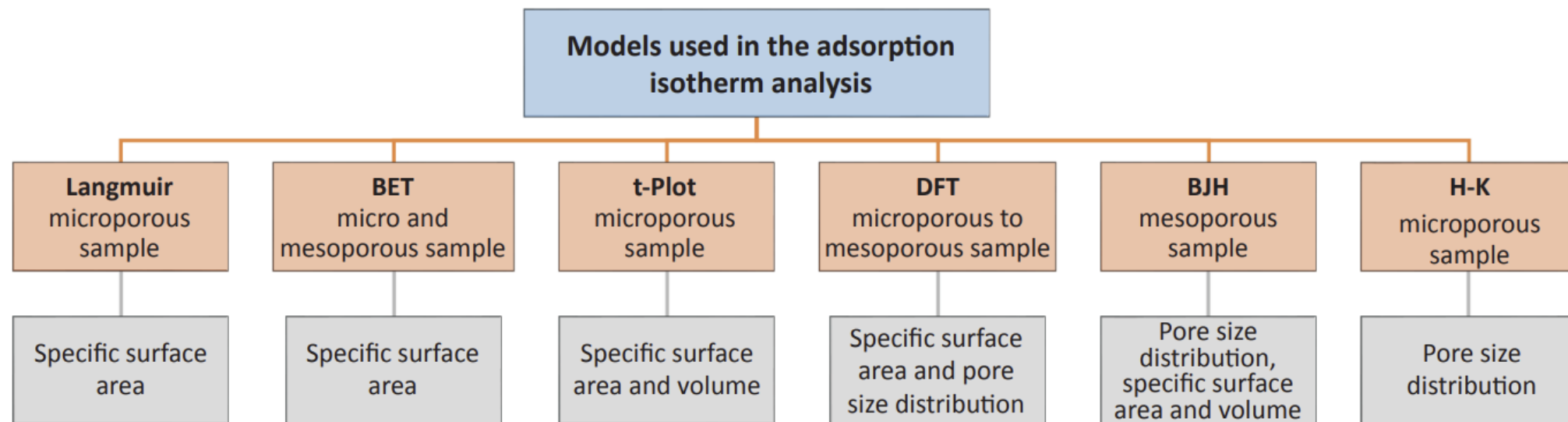
Негізгі ұғымдарды нақтылау: микропора (<2 нм), мезопора (2–50 нм), макропора (>50 нм), IUPAC изотерма типтері мен гистерезис ілмектері.

Газ адсорбциясына негізделген әдістерді түсіндіру:

- BET теңдеуі, қолдану шекарасы ($P/P_0 \approx 0.05–0.30$), меншікті беттік аудан есептеу.
- t-plot арқылы микропора/сыртқы бет үлесін бөлу.
- BJH және NLDFT/QCDFT модельдерімен пор өлшемі мен таралуын анықтау.

Адсорбтив пен температураны таңдауды негіздеу: N_2 (77 K), Ar (87 K), CO_2 (273 K) — ультрамикропораларды ашу ерекшеліктері.

Үлгіні дайындау хаттамаларын меңгерту: дегазация (t, T, вакуум/инертті орта), агломерацияны болдырмау, ылғалдың әсері.



https://inig.pl/magazyn/nafta-gaz/NAFTA-GAZ-2015-12-06.pdf?utm_source=chatgpt.com

https://www.chem.msu.ru/rus/teaching/oil/spezprakt-posobie2025.pdf?utm_source=chatgpt.com

Негізгі ұғымдарды нақтылау: микропора (<2 нм), мезопора (2–50 нм), макропора (>50 нм), IUPAC изотерма типтері мен гистерезис ілмектері

Кеуектілік — барлық кеуектердің жалпы көлемінің бөлшектің (немесе агломераттың) толық көлеміне қатынасы.

Меншікті бет — материал бетінің ауданының оның массасына қатынасы.

БЭТ теңдеуі берік дене бетінде заттың адсорбциясын сол заттың бу қысымымен байланыстырады және полимолекулалық адсорбцияны сипаттайды. БЭТ моделі Ленгмюр моделін дамыта отырып, бетте адсорбаттың бірнеше қабаты түзілетін жағдайға постулаттарды бейімдейді.

БЭТ әдісінің негізінде төмендегі қағидалар жатыр: Қатты дене бетіндегі барлық адсорбциялық орталықтар энергетикалық тұрғыдан бірдей (идентичті). Бір адсорбциялық орталыққа тек бір ғана адсорбат молекуласы адсорбциялана алады. Газ молекулалары қатты дене бетіне шексіз санды қабат түрінде адсорбциялана алады; қабаттардың толтырылуы міндетті түрде рет-ретімен жүруі шарт емес. Көршілес адсорбцияланған молекулалар арасында өзара әрекеттесу болмайды. Бірінші адсорбциялық қабат үшін Ленгмюрдің мономолекулалық адсорбция теориясы орындалады. Екінші және кейінгі қабаттар газдың конденсациясы есебінен түзіледі. Газдың адсорбциясы тепе-тең жағдайда өтеді.

Азоттың төмен температурадағы адсорбция–десорбциясы

Азоттың төмен температурадағы адсорбция–десорбциясы кеуекті органикалық полимерлердің әртүрлі текстуралық сипаттамаларын анықтауға мүмкіндік береді: меншікті беттік аудан, кеуектердің жалпы көлемі, олардың өлшемі мен пішіні бойынша таралуы және т.б. Процедура 77 К (сұйық азот температурасы) жағдайында зерттелетін материалдың бетінде азоттың тепе-тең адсорбция–десорбция изотермасын тіркеуден және алынған деректерді әртүрлі теориялық модельдер көмегімен өңдеуден тұрады.

Адсорбция құбылыс ретінде – фазалар шекарасындағы беткі қабатта заттың концентрациясының оның көлемдегі концентрациясымен салыстырғанда артуы. Сіңірілетін зат (азот) адсорбцияланған күйде **адсорбат**, ал көлемдегі күйде **адсорбтив** деп аталады. Фазалар шекарасын түзетін (кеуекті полимер) – **адсорбент**.

Кеуекті материалдар үшін бет сыртқы және ішкі болып бөлінеді. Бір жағынан, сыртқы бет кеуектерден тыс жатқан бет ретінде анықталса, ішкі бет – барлық кеуек қабырғаларының беті. Микрокеуекті материалдарда сыртқы бет деп микрокеуектерге жатпайтын бөлігі есептеледі. Іс жүзінде қандай анықтама таңдалса да, кеуектердің өлшемі мен пішіні бойынша таралуын, сондай-ақ осы сипаттамаларды бағалау әдісін ескеру қажет. Өйткені кеуектердің қолжетімділігі адсорбат молекулаларының өлшемі мен пішініне тәуелді; сондықтан ішкі беттік аудан мен кеуек көлемінің мәндері молекулалардың қапталуына (ораласуына) және молекулалық елеу (molecular-sieve) әсерлеріне байланысты өзгеруі мүмкін.

Эксперименттік адсорбция изотермасының пішіні

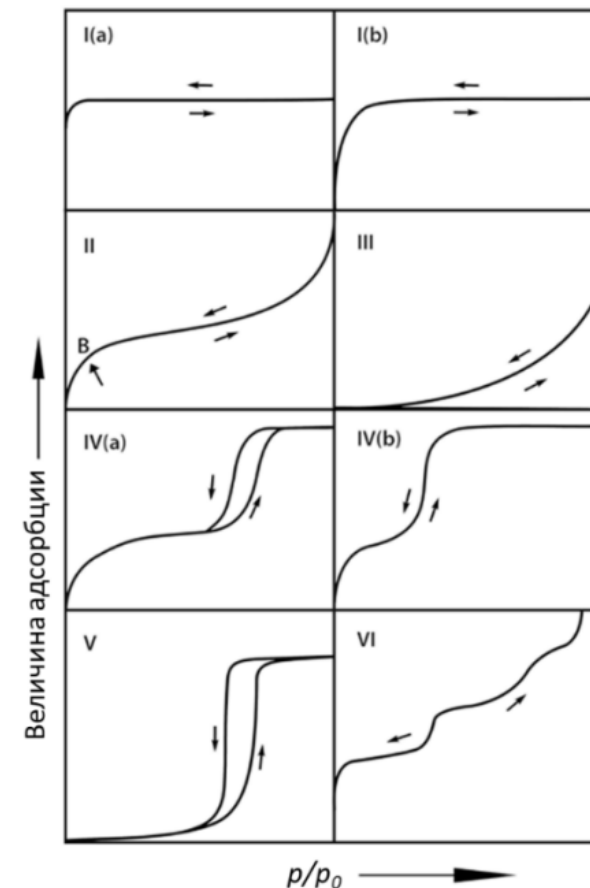
Эксперименттік адсорбция изотермасының пішіні үлгінің кеуектілігіне және адсорбат–адсорбент өзара әрекеттесуінің сипатына тәуелді. Кеуек өлшеміне қарай материалдар мыналарға бөлінеді:

микрокеуекті (кеуек ені 2 нм-ден кіші);

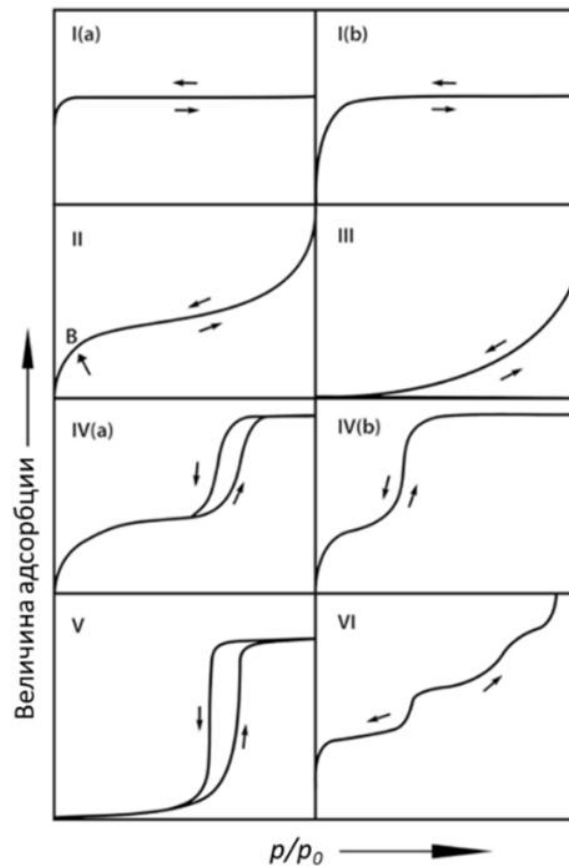
мезокеуекті (2–50 нм);

макрокеуекті (50 нм-ден үлкен).

Нанокеуек термині жоғарыдағы барлық санаттарды қамтиды, бірақ жоғарғы шегі 100 нм-мен шектеледі. **1-суретте** IUPAC жіктелуі бойынша адсорбция–десорбция изотермаларының негізгі түрлері көрсетілген.



Эксперименттік адсорбция изотермасының пішіні



Қайтымды **I типті** изотермалар салыстырмалы түрде шағын сыртқы беті бар микрокеуекті материалдарға тән (мысалы, кейбір активтелген көмірлер, кеуекті оксидтер және молекулалық електер типтес цеолиттер).

I(a) типті изотермалар ені шамамен 1 нм-ден кем аса тар кеуектері бар микрокеуекті материалдарға тән.

I(b) типі кеуек өлшемдерінің кеңірек таралуы бар материалдарда байқалады; мұнда кең микрокеуектер және кейде тар мезокеуектер ($\approx 2,5$ нм-ден кіші) да кездеседі.

II типті қайтымды изотермалар кеуексіз немесе макрокеуекті адсорбенттерге тән;

III типті изотерма жағдайында B нүктесі болмайды, сондықтан моноқабаттың толу сәтін анықтау мүмкін емес. Бұл жерде адсорбат–адсорбент өзара әрекеттесуі салыстырмалы әлсіз, сондықтан адсорбцияланған молекулалар беттегі кейбір учаскелердің маңында кластерлерге шоғырланады.

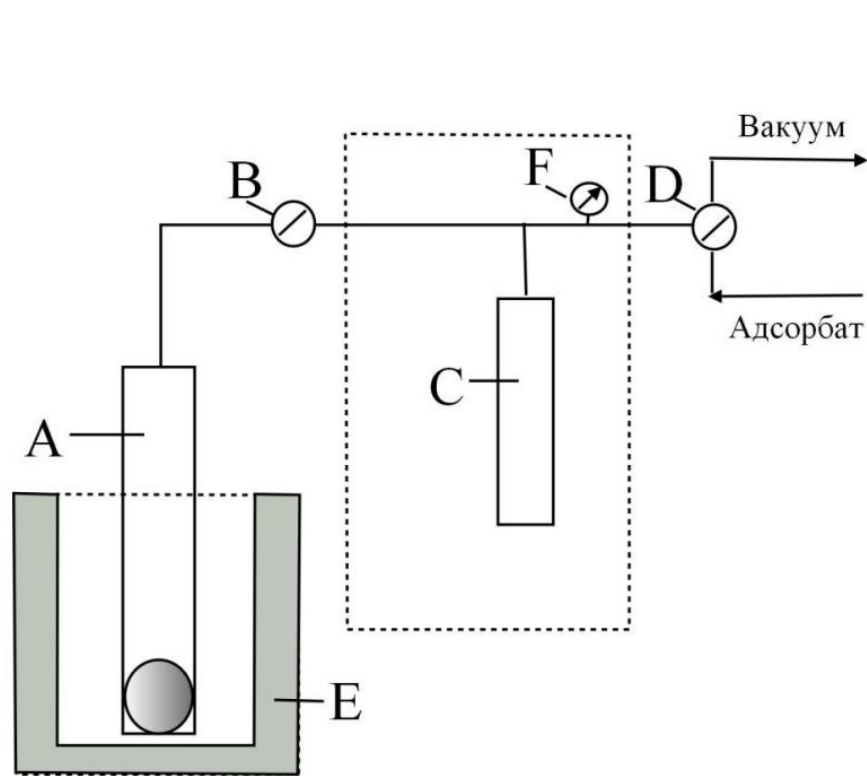
IV типті изотермалар мезокеуекті адсорбенттерге тән (оксидті гелдер, өнеркәсіптік адсорбенттер және мезокеуекті молекулалық електер).

IVa типінде капиллярлық конденсация изотерма қисығында гистерезиспен қатар жүреді. Мұның байқалуы үшін кеуек ені белгілі бір критикалық мәннен үлкен болуы керек; бұл шек адсорбциялық жүйе мен температураға тәуелді (мысалы, 77 К-де цилиндрлік кеуектердегі азот үшін гистерезис ені шамамен 4 нм-ден кең кеуектерде байқалады). Ені бұдан тар мезокеуектері бар адсорбенттер үшін IVb типті қайтымды изотермалар тән.

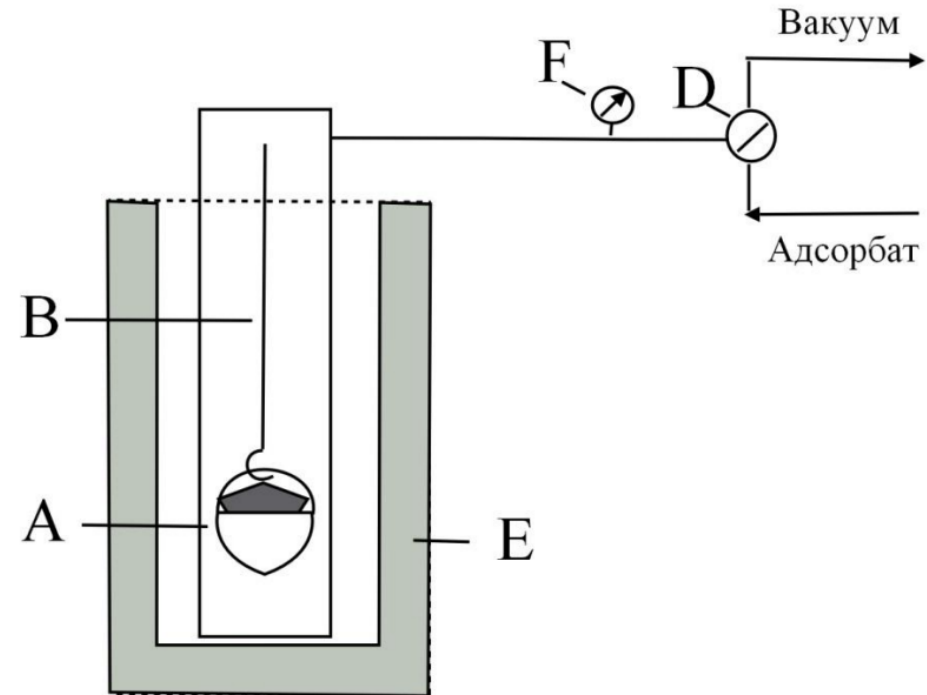
V типті изотерманың пішіні төмен p/p_0 аймағында III типке өте ұқсас, бұл адсорбат–адсорбент өзара әрекеттесуінің салыстырмалы әлсіздігімен байланысты. Жоғары p/p_0 мәндерінде конденсация байқалады. Бұл тип гидрофобты микрокеуекті және мезокеуекті сорбенттерге судың адсорбциясы үшін тән.

VI типті қайтымды сатылап өтетін изотермалар жоғары ретті, кеуексіз беттердегі қабат-қабат адсорбцияны көрсетеді. Сатының биіктігі әр адсорбцияланған қабаттың regcapacity-ін (regcapacity?) көрсетеді, ал оның еңістігі (қисығының көлбеуі) жүйе мен температураға тәуелді.

АДСОРБЦИЯ ШАМАЛАРЫН ӨЛШЕУДІҢ ЭКСПЕРИМЕНТТІК ӘДІСТЕРІ



Волюмометриялық қондырғының принципіалды сұлбасы: А, С — ампулалар; В, D — крандар (вентильдер); F — қысымды өлшейтін аспап (манометр); E — Дьюар ыдысы.



Гравиметриялық (салмақтық) қондырғының принципіалды сұлбасы: А — ампула; В — серіппе; D — кран (вентиль); E — Дьюар ыдысы; F — қысымды өлшейтін аспап (манометр).



<https://lab-test.ru/dd2978/>



<https://ipng.ysn.ru/ob-organizatsii/laboratoriya-materialovedeniya/attachment/analizator-udelnoj-poverhnosti-sorbtometr-m/>



<https://quantatec.ru/>

Әдебиеттер

1. Thommes M. та басқ. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 2015. 3p-instruments.com+1
2. ISO 9277: **Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method** (соңғы нұсқалар: 2010, 2022). cdn.standards.iteh.ai+1
3. БЭТ түпнұсқасы: Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** *J. Am. Chem. Soc.* 1938. pubs.acs.org+2garfield.library.upenn.edu+2
4. BJH түпнұсқасы: Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. **The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms.** *JACS*, 1951. diverdi.colostate.edu
5. Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., Maurin G., Sing K.S.W. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications.** 2-бас., Elsevier, 2013. shop.elsevier.com+2sciencedirect.com+2
6. Cychosz K.A., Guillet-Nicolas R., Garcia-Martinez J., Thommes M. **Progress in the physisorption characterization of porous materials.** *Engineering*, 2018. (IUPAC типтері, гистерезис талдауы) engineering.org.cn+1
7. Фенелонов В.Б. **Пористый углерод.** Монография. Новосибирск: ИК СО РАН. (орысша классикалық еңбектер; кеуектілік, адсорбция әдістемесі) j.twirpx.link