

ΑΚΜΩΝ

**Νέα μέθοδος προσδιορισμού
κατανομής μεγέθους πόρων για
νανοπορώδη υλικά**

Νέα μέθοδος προσδιορισμού κατανομής μεγέθους πόρων για νανοπορώδη υλικά

Τα πορώδη υλικά αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία υλικών με πλήθος εφαρμογών βιομηχανικής ή περιβαλλοντικής σημασίας, όπως διεργασίες διαχωρισμού, αποθήκευση φυσικών πόρων, ετερογενής κατάλυση, διαχείριση αποβλήτων κλπ. Τα υλικά αυτά ανάλογα με την κατεργασία που υφίστανται συνίστανται από διάφορα μεγέθη πόρων παρουσιάζοντας μια ξεχωριστή δομή, ο έγκυρος χαρακτηρισμός της οποίας κρίνεται επιτακτικός για την επιλογή και την εκμετάλλευσή τους. Σύμφωνα με το σύστημα IUPAC τα πορώδη υλικά ταξινομούνται σε μακροπορώδη (μέγεθος πόρων >50 nm), μεσοπορώδη (μέγεθος πόρων 2-50 nm) και μικροπορώδη (μέγεθος πόρων <2 nm). Διάφορες μέθοδοι, λιγότερο ή περισσότερο καθιερωμένες, χρησιμοποιούνται σήμερα για τα μεσοπορώδη και μακροπορώδη υλικά, παρέχοντας πληροφορίες για την κατανομή μεγέθους πόρων, το δίκτυο των πόρων και άλλες δομικές παραμέτρους του υλικού. Αντίθετα, δεν υφίσταται προς το παρόν επικυρωμένη μέθοδος για την περίπτωση χαρακτηρισμού νανοπορωδών υλικών. Το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών παρέχει υπηρεσίες προσδιορισμού κατανομής μεγέθους πόρων για νανοπορώδη υλικά σύμφωνα με την παρακάτω μέθοδο.

Εργασία – Περιγραφή της μεθόδου

Ο προσδιορισμός της κατανομής μεγέθους πόρων με συνδυασμό θεωρητικών και πειραματικών αποτελεσμάτων περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Ανάπτυξη ενός αντιπροσωπευτικού μοντέλου για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων αερίου-αερίου και στερεού-αερίου.
2. Δημιουργία μιας βάσης δεδομένων με ισόθερμες προσρόφησης για διάφορα αέρια, θερμοκρασίες, πιέσεις και μεγέθη πόρων.
3. Επίλυση ενός αριθμητικού προβλήματος που περιγράφεται από την εξίσωση 1:

$$N(p) = \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} f(H)n(H)dH \quad (1)$$

όπου $N(p)$ είναι τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης, $n(H,p)$ είναι η μέση τιμή της πυκνότητας για δεδομένη πίεση και μέγεθος πόρου υπολογισμένη με το μοντέλο GCMC και $f(H)$ είναι η ζητούμενη κατανομή.

• Περιγραφή του μοντέλου GCMC

Η μέθοδος προσομοίωσης Grand Canonical Monte Carlo είναι μια από τις πολλές παραλλαγές της μεθόδου Monte Carlo. Κρατώντας σταθερά το χημικό δυναμικό μ , την πίεση P και τον όγκο V του συστήματος, υπολογίζει τον αριθμό των μορίων του αερίου και την συνολική τους ενέργεια σε κάθε μικροκατάσταση του δεδομένου συνόλου $\{\mu, V, P\}$. Η συνολική ενέργεια του συστήματος είναι το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων αερίου-αερίου που υπολογίζονται με βάση το δυναμικό Lennard-Jones (εξ. 2), και στερεού-αερίου και περιγράφονται σύμφωνα με το δυναμικό Steele (εξ. 3), που αποτελεί μια παραλλαγή του Lennard-Jones:

$$u_{ij}(r) = \sum_{\alpha\beta} \left\{ 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^6 \right] + \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} \right\} \quad (2)$$

$$u_w(r_z) = 2\pi\rho_w\varepsilon_{\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta}^2\Delta\left[\frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_z}\right)^4 - \frac{\sigma_{\alpha\beta}^4}{3\Delta(0,61\Delta+r_z)^3}\right] \quad (3)$$

όπου u_{ij} είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των κέντρων Lennard-Jones.

Τα μόρια του προσροφούμενου αερίου αναπαρίστανται χρησιμοποιώντας το δυναμικό σκληρής σφαίρας, με το H_2 να έχει σχήμα ελλειψοειδές διαθέτοντας δύο κέντρα Lennard-Jones, ενώ αγνοήθηκαν τα κβαντικά φαινόμενα. Το μοντέλο πόρων του προσροφητικού υλικού περιγράφεται από φύλλα γραφίτη τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση Δ και σχηματίζουν πόρο πλάτους H . Στον υπολογισμό της κατανομής μεγέθους πόρων πρέπει να χρησιμοποιηθεί το διορθωμένο πλάτος πόρου H' (εξ. 4), ώστε τα θεωρητικά δεδομένα να είναι συγκρίσιμα με τις πειραματικές μετρήσεις:

$$H' = H - 2z_0 + \sigma_g \quad (4)$$

όπου σ_g είναι η διάμετρος σκληρής σφαίρας του αερίου και z_0 η ρίζα της πρώτης παραγώγου της εξίσωσης Steele, που αντιπροσωπεύει την ελάχιστη απόσταση του μορίου του αερίου από τα μόρια του γραφίτη.

Παράδειγμα εφαρμογής

Ο κώδικας GCMC εκτελέστηκε για το CO_2 στους 298 K και στους 253 K για πιέσεις έως 20 bar και λήφθηκαν ισόθερμες προσρόφησης για μεγέθη πόρων από 0.6 - 3.0 nm με βήμα 0.1 nm. Για το H_2 οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 77 K για τις ίδιες πιέσεις και μεγέθη πόρων με το CO_2 . Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκτέλεση των υπολογισμών συνοψίζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: τιμές παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν

Ζεύγος	σ (nm)	ε/k (K)	l (nm)	φορτίο
CO_2 - CO_2	$\sigma_{CC}=0.2824$	$\varepsilon_{CC}/k=26.3$	0.2324	$q_C=+0.664e$
	$\sigma_{OO}=0.3026$	$\varepsilon_{OO}/k=75.2$		$q_O=-0.332e$
	$\sigma_{CO}=0.2925$	$\varepsilon_{CO}/k=44.5$		
H_2 - H_2	$\sigma_{HH}=0.259$	$\varepsilon_{HH}/k=12.5$	0.074	-
$C_{(\text{γραφίτη})}$ - $C_{(\text{γραφίτη})}$	0.340	28.0		
$C_{(\text{γραφίτη})}$ - $C_{(CO_2)}$	0.3112	27.1		
$C_{(\text{γραφίτη})}$ - $O_{(CO_2)}$	0.3213	45.9		

* Τα ε και σ υπολογίζονται σύμφωνα με τους κανόνες Lorenz-Berthelot

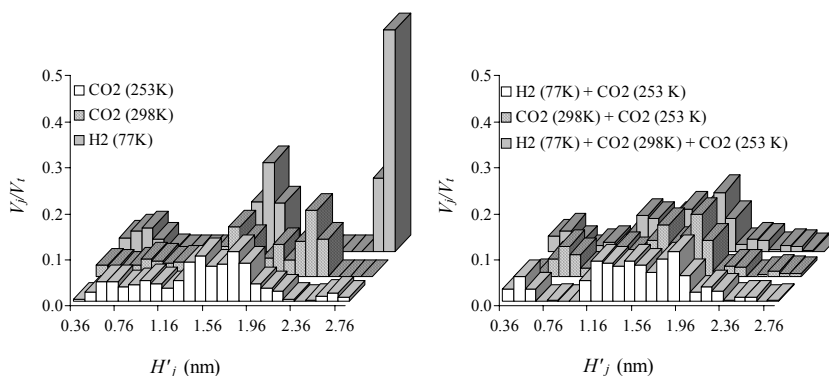
* Το CO_2 έχει τετραπολική ροπή

Οι πειραματικές ισόθερμες προσρόφησης του CO_2 σε θερμοκρασίες 253 K και 298 K και του H_2 στους 77 K και για εύρος πιέσεων 0-20 bar μετρήθηκαν σε βαρομετρική συσκευή υψηλής ανάλυσης (Intelligent Gravimetric Analyzer IGA – Hiden Analytical Ltd.). Το δείγμα που εξετάστηκε είναι ενεργός άνθρακας AX-21 (Amoco Co.) ο οποίος υπέστη απαέρωση στους 623 K μέχρι να μη παρατηρείται μεταβολή στη μάζα του. Η εκρόφηση του CO_2 ήταν πλήρης και στις δύο θερμοκρασίες, κάτι που δε συνέβη στην περίπτωση του H_2 (πιθανή χημειορόφηση), όπου η εναπομένουσα ποσότητα απομακρύνθηκε μετά από θέρμανση. Η διαδικασία επανελήφθη για δύο τουλάχιστον φορές, ώστε να επιβεβαιωθεί η εγκυρότητα της μέτρησης της φυσικά προσροφημένης ποσότητας H_2 .

Η διαδικασία προσδιορισμού της βέλτιστης κατανομής μεγέθους πόρων ξεκινά με την υπόθεση ενός αρχικού όγκου V_j για κάθε πλάτος πόρου H_j και την κατασκευή μιας

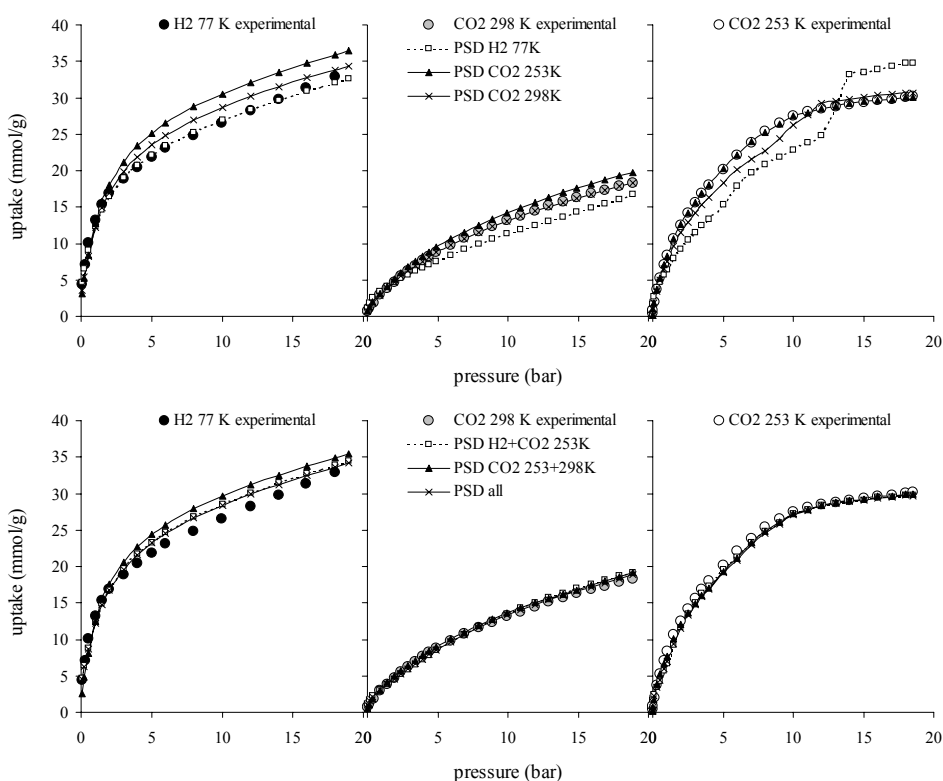
θεωρητικής ισόθερμου που προκύπτει από την αρχική υπόθεση. Εν συνεχεία, η ισόθερμος αυτή συγκρίνεται με την πειραματική και με επαναληπτικές τροποποιήσεις των στοιχείων του πίνακα V_j , του οποίου το άθροισμα των στοιχείων πρέπει να είναι μονάδα και οι τιμές τους μη αρνητικές, εξάγεται η βέλτιστη κατανομή. Η παραπάνω διαδικασία αποτελεί ένα πρόβλημα ελαχιστοποίησης, η επίλυση του οποίου πραγματοποιείται με χρήση της ρουτίνας επίλυσης γραμμικών ελαχίστων τετραγώνων E04NCF (NAG library).

Η τεχνική αρχικά εφαρμόστηκε ξεχωριστά για κάθε αέριο και θερμοκρασία ($\text{CO}_2 - 253\text{K}$, $\text{CO}_2 - 298\text{K}$, $\text{H}_2 - 77\text{K}$). Η υπολογιζόμενη κατανομή πόρων της κάθε περίπτωσης παρουσιάζεται υπό τη μορφή ιστογράμματος στο Σχήμα 1α. Η κατανομή που προέκυψε από τα δεδομένα προσρόφησης του H_2 περιλαμβάνει ουσιαστικά τρεις περιοχές μεγέθους πόρων, οι οποίες εντοπίζονται γύρω από τα 0.5, 1.6 και 2.8 nm. Οι θεωρητικά υπολογισμένες ισόθερμες προσρόφησης του H_2 στα μικρά μεγέθη πόρων ($H' < 0.8$ nm) είναι τύπου Langmuir, ενώ για μεγαλύτερους πόρους σταδιακά χάνεται η καμπυλότητα, και τείνουν να γίνουν ευθείες γραμμές (τύπου Henry). Αυτό αποδεικνύει ότι στο εύρος πιέσεων που χρησιμοποιήθηκε οι πολύ μικροί πόροι γεμίζουν, ενώ στους μεγαλύτερους πραγματοποιείται επιφανειακή κάλυψη και συνεπώς σ' αυτά τα μεγέθη πόρων η προσροφημένη ποσότητα δεν είναι συνάρτηση του πλάτους των πόρων, αλλά της ειδικής επιφάνειας του υλικού. Επομένως, δεν υπάρχει μια μοναδική κατανομή που να αναπαράγει ικανοποιητικά την πειραματική ισόθερμο, αλλά ένας συνδυασμός λύσεων που προκύπτουν από καθεμία θεωρητική ισόθερμο. Ένα απλό συμπέρασμα που εξάγεται από τη μέθοδο είναι ότι οι ισόθερμοι προσρόφησης του H_2 δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο χαρακτηρισμό πόρων δειγμάτων που περιέχουν πόρους πέρα από την περιοχή των πολύ μικρών πόρων (ultramicroporous), εκτός αν είναι διαθέσιμα τα πειραματικά στοιχεία προσρόφησης σε πολύ μεγαλύτερες πιέσεις. Το CO_2 αντίθετα και στις δύο θερμοκρασίες παρουσιάζει μια πολύ διευρυμένη κατανομή, η οποία καλύπτει σχεδόν όλο το εύρος πόρων που μελετάται. Οι κύριες διαφορές μεταξύ των δύο θερμοκρασιών παρατηρούνται στα κάτω και πάνω όρια της κλίμακας πλάτους πόρων. Η κατανομή του CO_2 στους 253 K αποκαλύπτει την ύπαρξη μεγάλων πόρων (περίπου 2.6 nm) κάτι που δε συμβαίνει στους 298 K, όπου εμφανίζονται πόροι μεγέθους 0.4 nm περίπου. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί αναλογιζόμενοι όπως και στην περίπτωση του υδρογόνου ότι οι πειραματικές ισόθερμες καλύπτουν εύρος πιέσεων από 0 έως 20 bar και επομένως στους 298 K έχουν μετρηθεί μάλλον χαμηλές σχετικές πιέσεις ($p/p_0 < 0.55$), με αποτέλεσμα η ακρίβεια της πρόβλεψης να περιορίζεται στους μικρούς πόρους. Η ισόθερμος στους 253 K περιέχει το πλήρες εύρος σχετικών πιέσεων ($p/p_0 = 0.94$) και άρα αναμένεται οι πληροφορίες για τους μεγάλους πόρους να είναι πληρέστερες.



Σχήμα 1: Κατανομές μεγέθους πόρων προσδιορισμένες από α) επιμέρους ισόθερμες ($\text{CO}_2 - 253\text{K}$, $\text{CO}_2 - 298\text{K}$, $\text{H}_2 - 77\text{K}$) και β) διάφορους συνδυασμούς των δεδομένων.

Για τους προαναφερθέντες λόγους οι κατανομές μεγέθους πόρων που υπολογίζονται με βάση τις μεμονωμένες ισόθερμες έχουν γενικά περιορισμένη δυνατότητα πρόβλεψης. Αυτό είναι προφανές στο Σχήμα 2, όπου κάθε κατανομή χρησιμοποιείται αντίστροφα, για να προβλέψει όλες τις ισόθερμες προσρόφησης. Όπως αναμένονταν, όλες οι κατανομές προβλέπουν με ακρίβεια τις αντίστοιχες πειραματικές τους καμπύλες, εντούτοις όταν γίνεται προσπάθεια να αναπαράγουν ισόθερμες διαφορετικού είδους μορίου ή/και θερμοκρασίας, αποδεικνύονται ανεπαρκείς και εσφαλμένες. Η αποτυχία μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το H_2 (77 K) και το CO_2 (298 K) δεν περιέχουν επαρκείς πληροφορίες για τους μεγαλύτερους πόρους και συνεπώς δεν μπορεί να προβλεφθεί η πλήρωση τους που πραγματοποιείται στις υψηλότερες σχετικές πιέσεις. Αντίθετα, η κατανομή της πλήρους ισόθερμου του CO_2 (253 K) μπορεί εύλογα να προβλέψει όλες τις πειραματικές ισόθερμες.



Σχήμα 2: Πειραματικές και αναπαραγόμενες (από τις κατανομές μεγέθους πόρων του Σχήματος 1) ισόθερμες

Επιλύοντας το πρόβλημα ελαχιστοποίησης μετά από εισαγωγή διαφόρων συνδυασμών πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων λαμβάνονται νέες προβλέψεις κατανομών (Σχήμα 1β). Αντίθετα με τις κατανομές που προκύπτουν από τις μεμονωμένες ισόθερμες, αυτές που εξάγονται μετά από "συνδυασμό" είναι παρόμοιες μεταξύ τους, ενώ επιπλέον αναπαράγουν ακριβέστερα όλες τις πειραματικές ισόθερμες. Όπως αναμένεται, η βέλτιστη κατανομή λαμβάνεται από το συνδυασμό όλων των πληροφοριών ($CO_2 - 253K$, $CO_2 - 298K$, $H_2 - 77K$).

Μπορούμε να συμπεράνουμε λοιπόν, πως η κάθε ισόθερμη προσρόφησης δίνει ακριβείς και έγκυρες πληροφορίες για κάποιο συγκεκριμένο εύρος πόρων. Γενικεύοντας, η κατάταξη της ακρίβειας της μεθόδου σε σχέση με το πλάτος των πόρων θα είναι H_2 (77K) > CO_2 (298K) > CO_2 (253K) με σειρά από τα μικρότερα προς τα μεγαλύτερα μεγέθη. Προκειμένου συνεπώς να εξαχθεί η καλύτερη δυνατή πρόβλεψη κατανομής μεγέθους

πόρων, είναι απαραίτητη μια ισόθερμος σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (υπό την έννοια ότι η ισορροπία είναι εφικτή) και μια που να περιλαμβάνει όλο το εύρος πίεσης (προκειμένου να προστεθεί η συμβολή όλων των μεγεθών πόρων). Επιπρόσθετη πληροφορία σχετικά με τους λεπτότερους πόρους μπορεί να δώσει κάποιο αέριο το οποίο να μπορεί εύκολα να εισχωρήσει σε πόρους μη ανιχνεύσιμους από ογκώδη μόρια, παραδείγματος χάριν το H_2 . Επομένως, ο κατάλληλος συνδυασμός των δεδομένων προσδίδει αρκετά σαφή εικόνα της νανοπορώδους δομής του υλικού.