Νέα μέθοδος προσδιορισμού κατανομής μεγέθους πόρων για νανοπορώδη υλικά

Μ. Κωνσταντάκου[1,2], Σ. Σάμιος[1,2], Θ. Α. Στεριώτης[1], Μ. Καινουργιάκης[1], Γ. Κ. Παπαδόπουλος[3], Ε. Κικκινίδης[2] και Α. Κ. Στούμπος[1]
[1] Εθνικό Κέντρο Έρευνας "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ", Ινστιτούτο Πυρηνικής Τεχνολογίας και Ραδιοπροστασίας, 15310 Αγία Παρασκευή Αττικής, Αθήνα
[2] Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Οδός Καστοριάς και Φλέμιγκ., 50100 Κοζάνη
[3] Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 15780 Αθήνα.
e-mail: mary@ipta.demokritos.gr

Περίληψη
Ο έγκυρος χαρακτηρισμός της πορώδους δομής έχει γίνει επιτακτικός για την επιλογή, εκμετάλλευση και κατεργασία πολλών βιομηχανικών υλικών όπως είναι τα προσροφητικά και οι καταλύτες. Διάφορες μέθοδοι, λιγότερο ή περισσότερο καθιερωμένες, χρησιμοποιούνται σήμερα για 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 (μέγεθος πόρων ως 4 nm).
Στην παρούσα εργασία παρουσιάζουμε μια νέα μέθοδο προσδιορισμού κατανομής μεγέθους πόρων (Pore Size Distribution – PSD) , ή οποία βασίζεται στην επεξεργασία και συνδυασμό θεωρητικών αποτελεσμάτων και πειραματικών μετρήσεων. Πραγματοποιούνται μετρήσεις προσρόφησης αερίων (CO_2, H_2, N_2) σε νανοπορώδεις άνθρακες σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, ενώ παράγονται οι αντίστοιχες θεωρητικές ισόθερμες μέσω προσομοίωσης Grand Canonical Monte Carlo (GCMC). Η αριθμητική επίλυση ενός προβλήματος ελαχιστοποίησης, που προκύπτει από τον συνδυασμό θεωρητικών και πειραματικών δεδομένων, παρέχει πρόβλεψη της κατανομής μεγέθους πόρων του δεδομένου νανοπορώδους άνθρακα.

Λέξεις-Κλειδιά: προσρόφηση, κατανομή μεγέθους πόρων, νανοπορώδης άνθρακας.

Εισαγωγή

Ο έγκυρος χαρακτηρισμός της πορώδους δομής έχει γίνει επιτακτικός για την επιλογή, εκμετάλλευση και κατεργασία πολλών βιομηχανικών υλικών όπως είναι τα προσροφητικά και οι καταλύτες. Εξελιγμένα συστήματα πορωδών υλικών έχουν σχεδιαστεί και εφαρμόζονται στη βιομηχανία, όπως σε διεργασίες διαχωρισμού και αποθήκευσης αερίων. Διάφορες μέθοδοι, λιγότερο ή περισσότερο καθιερωμένες, χρησιμοποιούνται σήμερα για μεσοπορώδη και μακροπορώδη υλικά, παρέχοντας πληροφορίες για την κατανομή μεγέθους πόρων, το δίκτυο των πόρων και άλλες δομικές παραμέτρους του υλικού [1, 2]. Αντίθετα, δεν υφίσταται προς το παρόν επικυρωμένη μέθοδος για την περίπτωση χαρακτηρισμού νανοπορωδών υλικών.
Η συχνότερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος προσδιορισμού της κατανομής μεγέθους πόρων μεσοπορωδών ανθράκων βασίζεται σε πειραματικές ισόθερμες προσρόφησης N_2 στους 77 K. Η πειραματική ισόθερμος αποτελεί συνδυασμό των επιμέρους ισόθερμων που προκύπτουν για διακριτά μεγέθη πόρων που υπάρχουν στο υλικό. Επομένως, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη ενός θεωρητικού μοντέλου πλήρωσης των πόρων, το οποίο να συνδέει την εφαρμοζόμενη πίεση με το πλάτος του πόρου. Η εξίσωση Kelvin (εξ. 1) βασιζόμενη στους νόμους της κλασικής θερμοδυναμικής παρέχει ακριβείς πληροφορίες

για τα μεγάλα μεγέθη πόρων. Ωστόσο, είναι αναξιόπιστη στην περιοχή των μικροπόρων, καθώς στους πόρους αυτούς η προσρόφηση είναι εντονότερη εξαιτίας της μεγάλης αλληλεπίδρασης των μορίων αερίου-αερίου και αερίου-στερεού.

$$\ln(P_C/P_0) = -2\gamma_l/RT\rho_l H \quad (1)$$

Διάφορες μέθοδοι αναπτύχθηκαν, όπως εκείνες των Dubinin-Radushkevich, Dubinin-Astakhov και Dubinin-Stoeckli με σκοπό την περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης σε μικρούς πόρους, ωστόσο καμία προσέγγιση δεν είναι ικανοποιητικά ακριβής, καθώς οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα δεν έχουν ακόμα διευκρινιστεί πλήρως [3].
Οι συμβατικές μακροσκοπικές περιγραφές της κατάστασης της ύλης δεν ισχύουν στην περίπτωση των μικροπόρων. Επομένως είναι επιτακτική η ανάγκη για πιο εξελιγμένες θεωρητικές προσεγγίσεις (σε μοριακό επίπεδο). Η μέθοδος προσομοίωσης "Density Functional Theory" (DFT) παρέχει ακριβή περιγραφή του φαινομένου όταν εφαρμοστεί για απλά ρευστά και γεωμετρίες πόρων. Ωστόσο, περιορίζεται από το γεγονός ότι προσομοιώνει μόνο με σφαιρική δομή τα μόρια του ρευστού, ενώ δε λαμβάνει υπόψη τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις των μορίων [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]. Στους παραπάνω περιορισμούς δίνει λύσεις η μέθοδος Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) [12, 13, 14].
Για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους πόρων προσδιορίζονται πειραματικά οι ισόθερμες προσρόφησης N_2 στους 77 K. Στη θερμοκρασία αυτή όμως η διάχυση των μορίων του N_2 στους μικροπόρους είναι ιδιαίτερα αργή και επιπλέον, εξαιτίας του μεγέθους του το N_2 δυσκολεύεται να εισχωρήσει σε πόρους < 0.7 nm (ultramicropores) [15]. Τέτοιου είδους προβλήματα ξεπερνώνται χρησιμοποιώντας πειραματικές ισόθερμες CO_2 σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (273 K), στην οποία διευκολύνεται η πρόσβαση των μορίων CO_2 στους πολύ μικρούς πόρους, αντίθετα με ό,τι συμβαίνει με το N_2, παρόλο που τα δύο αέρια έχουν παρόμοιες διαστάσεις.
Καθώς η τεχνολογία του H_2 ολοένα και αναπτύσσεται, είναι φυσικό να ερευνηθεί η συνεισφορά του H_2 στη μέθοδο προσδιορισμού κατανομής μεγέθους πόρων των ανθράκων. Το H_2 εξαιτίας του μικρού του μεγέθους μπορεί να εισχωρήσει στους πολύ μικρούς πόρους παρέχοντας πληροφορίες τόσο για τον χαρακτηρισμό των ανθράκων, όσο και για τον πιθανό μηχανισμό που λαμβάνει χώρα κατά την προσρόφηση.
Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μια νέα μέθοδος προσδιορισμού κατανομής μεγέθους πόρων (Pore Size Distribution – PSD), η οποία βασίζεται στην επεξεργασία και συνδυασμό των θεωρητικών αποτελεσμάτων της μεθόδου GCMC και πειραματικών μετρήσεων [16, 17, 18]. Επιπλέον, μελετάται η εγκυρότητα της πρόβλεψης όταν χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα πληροφορίες για περισσότερα του ενός αέρια και σε διάφορες θερμοκρασίες.

Μέθοδος Προσδιορισμού Κατανομής Μεγέθους Πόρων

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 2:

$$N(p) = \int_{H\min}^{H\max} f(H)n(H)dH \quad (2)$$

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 [19, 20]. 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. 3), και στερεού-αερίου και περιγράφονται σύμφωνα με το δυναμικό Steele (εξ. 4), που αποτελεί μια παραλλαγή του Lennard-Jones:

$$u_{ij}(r) = \sum_{\alpha\beta} \left\{ 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^{6} \right] + \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\varepsilon_0 r_{\alpha\beta}} \right\} \tag{3}$$

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

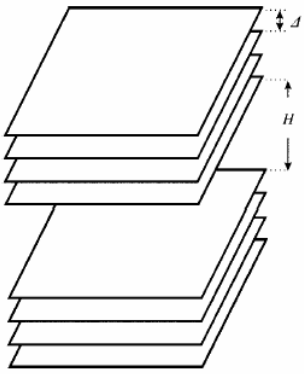
όπου u_{ij} είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των κέντρων Lennard-Jones.

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 όπως φαίνεται στο Σχήμα 1. Στον υπολογισμό της κατανομής μεγέθους πόρων πρέπει να χρησιμοποιηθεί το διορθωμένο πλάτος πόρου H'(εξ. 5), ώστε τα θεωρητικά δεδομένα να είναι συγκρίσιμα με τις πειραματικές μετρήσεις:

$$H' = H - 2z_0 + \sigma_g \tag{5}$$

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. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκτέλεση των υπολογισμών συνοψίζονται στον Πίνακα 1 [21].

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.



Σχήμα 1: Αναπαράσταση ενός πόρου γραφίτη

Πίνακας 1: τιμές παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν

Ζεύγος	**σ (nm)**	**ε/k (K)**	**l (nm)**	**φορτίο**
CO_2-CO_2	σ_{CC}=0.2824 σ_{OO}=0.3026 σ_{CO}=0.2925	ε_{CC}/k=26.3 ε_{OO}/k=75.2 ε_{CO}/k=44.5	0.2324	q_C=+0.664e q_O=-0.332e
H_2-H_2	σ_{HH}=0.259	ε_{HH}/k=12.5	0.074	-
$C_{(\gamma\rho\alpha\varphi\acute{\iota}\tau\eta)}$-$C_{(\gamma\rho\alpha\varphi\acute{\iota}\tau\eta)}$	0.340	28.0		
$C_{(\gamma\rho\alpha\varphi\acute{\iota}\tau\eta)}$-$C_{(CO2)}$	0.3112	27.1		
$C_{(\gamma\rho\alpha\varphi\acute{\iota}\tau\eta)}$-$O_{(CO2)}$	0.3213	45.9		

* Τα ε και σ υπολογίζονται σύμφωνα με τους κανόνες Lorenz-Berthelot
* Το CO_2 έχει τετραπολική ροπή

Πειραματικό μέρος

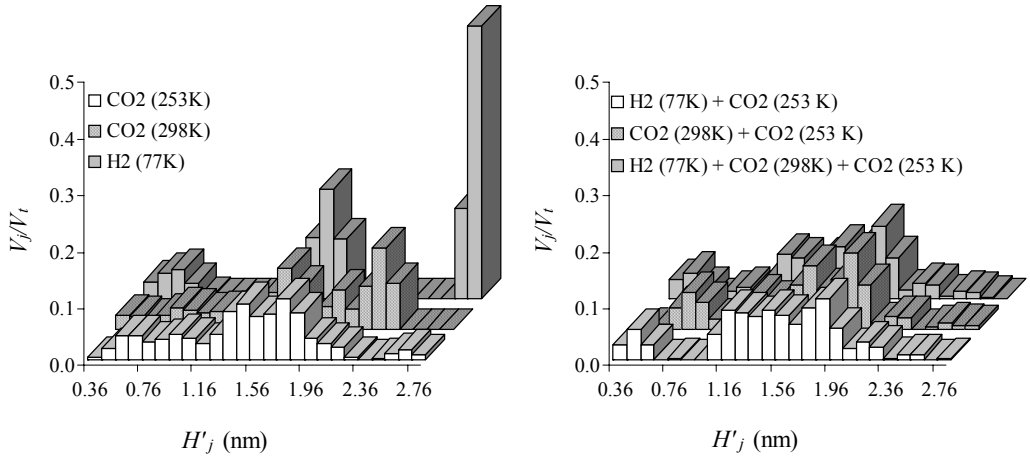
Οι πειραματικές ισόθερμες προσρόφησης του CO_2 σε θερμοκρασίες 253 K και 298 K και του H_2 στους 77 K και για εύρος πιέσεων 0-20 bar μετρήθηκαν σε βαρομετρική συσκευή υψηλής ανάλυσης (Intelligent Gravimetric Analyzer IGA – Hiden Analytical Ltd.). Το δείγμα που εξετάστηκε είναι ενεργός άνθρακας AX-21 (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.

Προσδιορισμός Κατανομής Μεγέθους Πόρων

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 ισοθέρμου 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 (CO_2 – 253K, CO_2 – 298K, H_2 – 77K). Η υπολογιζόμενη κατανομή πόρων της κάθε περίπτωσης παρουσιάζεται υπό τη μορφή ιστογράμματος στο Σχήμα 2α. 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

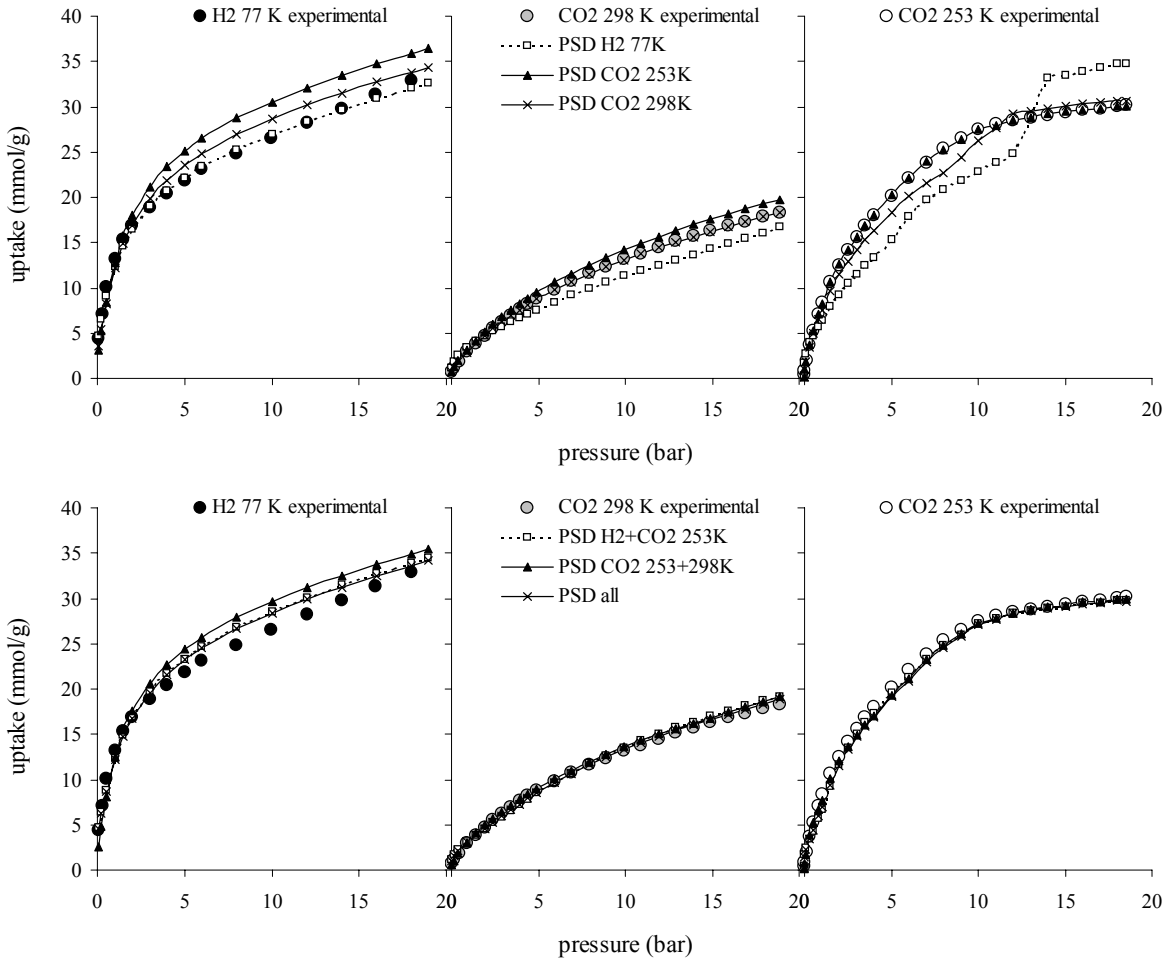
προσροφημένη ποσότητα δεν είναι συνάρτηση του πλάτους των πόρων, αλλά της ειδικής επιφάνειας του υλικού. Επομένως, δεν υπάρχει μια μοναδική κατανομή που να αναπαράγει ικανοποιητικά την πειραματική ισόθερμο, αλλά ένας συνδυασμός λύσεων που προκύπτουν από καθεμία θεωρητική ισόθερμο. Ένα απλό συμπέρασμα 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 (ultramicropores), 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 2: Κατανομές μεγέθους πόρων προσδιορισμένες από α) επιμέρους ισόθερμες (CO_2 – 253K, CO_2 – 298K, H_2 – 77K) 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 3, όπου κάθε κατανομή χρησιμοποιείται αντίστροφα, για να προβλέψει όλες τις ισόθερμους 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. Οι χειρότερες προβλέψεις λαμβάνονται με τη χρησιμοποίηση της κατανομής του H_2. Για παράδειγμα, κατά την αναπαραγωγή της ισοθέρμου προσρόφησης του CO_2 στους 253 K σχηματίζεται ισόθερμος δύο βημάτων. Παρόμοια εικόνα, σε μικρότερη κλίμακα, παρατηρείται επίσης για την πρόβλεψη του CO_2 στους 298 K. Η αποτυχία μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι και 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 ισοθέρμου του CO_2

(253 K) μπορεί εύλογα να προβλέψει όλες τις πειραματικές ισόθερμες, εντούτοις αποτυγχάνει να εξηγήσει την πλήρωση των πολύ μικρών πόρων από το H_2, καθώς οι πειραματικές πληροφορίες σε αυτή την περίπτωση είναι περιορισμένες.
Επιλύοντας το πρόβλημα ελαχιστοποίησης μετά από εισαγωγή διαφόρων συνδυασμών πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων λαμβάνονται νέες προβλέψεις κατανομών (Σχήμα 2β). 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). Αξίζει να σημειωθεί ότι η κατανομή που υπολογίστηκε από τον συνδυασμό των δύο ισοθέρμων που δεν έχουν όλο το εύρος πιέσεων (CO_2 – 298K, H_2 – 77K) δεν αναπαράγει επιτυχώς την ισόθερμο του CO_2 στους 253K, καθώς είναι ελλιπής η πληροφορία για τα μικρά μεγέθη πόρων.



Σχήμα 3: Πειραματικές και αναπαραγόμενες (από τις κατανομές μεγέθους πόρων του Σχήματος 2) ισόθερμες

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.

Συμπεράσματα

Οι πειραματικές ισόθερμοι προσρόφησης του CO_2 στους 253 και 298 K καθώς επίσης και του H_2 στους 77 K σε AX - 21 ενεργό άνθρακα και οι θεωρητικά υπολογισμένες με τη μέθοδο της μοριακής προσομοίωσης GCMC ισόθερμες χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου προσδιορισμού κατανομής μεγέθους πόρων. Οι κατανομές που προκύπτουν εξετάστηκαν αναφορικά με τη δυνατότητά τους να προβλέψουν επιτυχώς τις πειραματικές ισόθερμες. Οι προβλέψεις της κατανομής μεγέθους πόρων που προκύπτουν από την επεξεργασία των δεδομένων για κάθε αέριο και θερμοκρασία ξεχωριστά (CO_2 – 253K, CO_2 – 298K, H_2 – 77K) δεν είναι ικανοποιητικά ακριβείς, ωστόσο ο κατάλληλος συνδυασμός των δεδομένων προσδίδει αρκετά σαφή εικόνα της νανοπορώδους δομής του υλικού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] K. Kaneko, J. Membrane Sci., **96**, (1994), 59.
[2] Y.C. Yortsos, Experimental Methods in Physical Sciences, Academic Press, New York, 1999, pp 69-117.
[3] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1982.
[4] N.A Seaton, J.P.R.B. Walton, N. Quirke, Carbon, 17, (1989), 853.
[5] C. Lastoskie, K.E. Gubbins, N. J. Quirke, Phys. Chem., **97**, (1993), 4786.
[6] P.N. Aukett, N. Quirke, S. Riddiford, S.R. Tennison, Carbon, **30**, (1992), 913.
[7] P.I. Ravikovitch, S.C. Ó'Domhnaill, A.V. Neimark, F. Schuth, K.K. Unger, Langmuir, **11**, (1995), 4765.
[8] K.A. Sosin, D.F. Quinn, J. Porous Mater., **1**, (1995), 111.
[9] S. Scaife, P. Kluson, N. J. Quirke, Phys. Chem. B, **104**, (2000), 313.
[10] J. Jagiello, M. Thommes, Carbon, **42**, (2004), 1227.
[11] T. X. Nguyen, S.K. Bhatia, Langmuir, **20**, (2004), 3532.
[12] T. Ohba, D. Nicholson, K. Kaneko, Langmuir, **19**, (2003), 5700.
[13] D.D. Do, H.D. Do, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **252**, (2005), 7.
[14] T. X. Nguyen, S. K. Bhatia, D. Nicholson, Langmuir, **21**, (2005), 3187-3197.
[15] F. Rodriguez-Reinoso, A. Linares-Solano, In: Thrower PA, editor. Chemistry and Physics of Carbon, 21. New York: Marcel Dekker; 1988.
[16] S. Samios, A.K. Stubos, N.K. Kanellopoulos, R.F. Cracknell, G.K. Papadopoulos, D. Nicholson, Langmuir, **13**, (1997), 2795.
[17] S. Samios, A. Stubos, G.K. Papadopoulos, N.K. Kanellopoulos, F. Rigas, J. Colloid Interface Sci., **224**, (2000), 272.
[18] M. Konstantakou, S. Samios, Th. A. Steriotis, M. Kainourgiakis, G. K. Papadopoulos, E. S. Kikkinides, A. K. Stubos, 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids 26-28 May 2005, Aix en Provence, France.
[19] M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon, Oxford, 1987.
[20] D. Nicholson, N. G. Parsonage, Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption, Academic, New York, 1982.
[21] R. F. Cracknell, Phys. Chem. Chem. Phys., **3**, (2001), 2091-2097.