

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ

А.В. Школин, А.А. Фомкин

*Лаборатория равновесной адсорбции ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: shkolin@bk.ru*

Широко известно, что с изменением температуры изменяется и объем твердых тел в связи с несимметричностью результирующего потенциала взаимодействия атомов в их структуре. Данное явление широко изучено для непористых материалов, имеющих кристаллическую структуру. В то же время, исследования обратимой термической деформации пористых тел – адсорбентов, проводилось крайне мало. Особенно это касается жестких микропористых углеродных адсорбентов. Однако эти исследования крайне важны, т.к. при изменении объема происходит не только изменение свободного пористого пространства, но и меняется баланс сил в твердом теле, что приводит к существенному изменению поведения самого тела при адсорбции, и изменению термодинамических функций процесса адсорбции.

В работе проведены исследования обратимой термической деформации микропористых углеродных адсорбентов АУК и АР-В, в вакууме, в интервале температур от -25 до 300 С. Выбор адсорбентов связан с существенными различиями в их пористой структуре, что связано с методикой синтеза этих адсорбентов. Адсорбент АУК получен путем термохимического синтеза карбида кремния в потоке хлора, АР-В – путем парогазовой активации каменноугольной пыли и смолы. Данные электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, сравнительный анализ, анализ по ТОЗМ, а также представления о структуре образования адсорбентов позволили сделать вывод о структуре адсорбентов. АУК является микропористым адсорбентом с узким распределением пор по размерам, имеющим вюрцитоподобную структуру и высокую гетерогенность поверхности. АР-В микропористый адсорбент с широким распределением пор по размерам, с небольшим ($0.04 \text{ см}^3/\text{г}$) наличием мезопор, имеющим графитоподобную структуру. Адсорбенты имеют следующие структурно-энергетические характеристики, определенные по ТОЗМ: АУК – удельный объем микропор – $W_0 = 0.51 \text{ см}^3/\text{г}$; характеристическая энергия адсорбции – $E = 29.0 \text{ кДж/моль}$; эффективная полуширина микропор – $x_0 = 0.41 \text{ нм}$ и АР-В – $W_0 = 0.26 \text{ см}^3/\text{г}$; $E = 13.6 \text{ кДж/моль}$; $x_0 = 0.88 \text{ нм}$.

В результате работы установлено, что адсорбент АУК линейно расширяется с увеличением температуры и имеет коэффициент линейный коэффициент обратимой термической деформации $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}$ во всем исследованном температурном интервале. Адсорбент АР-В линейно расширяется в интервале температур от 40 до 300 С и имеет $\alpha \approx 9 \cdot 10^{-5} \text{ 1/К}$, а при температурах ниже 40 С коэффициент α меняет знак, и при температурах ниже 5 С адсорбент сжимается с увеличением температуры.

Полученные результаты являются крайне важными для развития теории деформации микропористых адсорбентов, т.к. термическая деформация оказывает существенное влияние на поведение зависимостей адсорбционной деформации, и термодинамические функции процесса адсорбции, особенно в области высоких давлений. В работе на примере адсорбционных систем «АУК – CH_4 » и «АР-В – CH_4 » в интервале температур от -30 до 120 С и давлений от 0.2 Па до 6 МПа показано, что при температурах выше 40, т.е. в области линейного термического расширения адсорбента, качественные различия в поведении кривых не наблюдаются. В области отрицательного коэффициента α для адсорбента АР-В наблюдается более выраженная область сжатия (при 0 С адсорбент АР-В переходит в область расширения $\approx 10 \text{ МПа}$, а АУК при 0.2 МПа).