

СОРБЦИОННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ QUANTACHROME ДЛЯ АНАЛИЗА УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОПОР ПО РАЗМЕРАМ

Важность удельной поверхности материалов обусловлена тем, что она является одной из основных мер силы взаимодействия твердого тела с окружающей средой, будь то другое твердое тело, газ или жидкость. Такие характеристики порошков, как каталитическая активность, электростатические свойства, светорассеяние, способность к агломерации, свойства обжига и глазурирования, способность удерживать влагу, продолжительность хранения и множество других свойств связаны со значением удельной поверхности. Именно поэтому определение удельной поверхности является одним из самых распространенных методов исследования пористых и порошковых материалов.

Для анализа удельной поверхности нанопористых материалов (размеры пор от 0,4 до 500 нм) обычно используются сорбционные волюметрические анализаторы.

Суть метода состоит в анализе сорбции газа твердым телом при постоянной криогенной температуре и постепенном повышении давления. Исследуемый образец (рис.1) предварительно очищается нагревом в вакууме либо продувкой в динамической газовой атмосфере. После очистки в ячейку с образцом подается небольшое количество газа-адсорбата, молекулы которого конденсируются на поверхности образца, постепенно образуя монослой.

По количеству газа, пошедшего на образование монослоя, зная поперечное сечение его молекул и массу образца, можно судить о величине удельной поверхности материала. При расчетах обычно используются положения теории БЕТ (Brunauer, Emmet, Teller).

При дальнейшем увеличении давления газа поверхность продолжает покрываться молекулами адсорбата; происходит постепенное заполнение пор сконденсированным газом. При низких давлениях сначала заполняются целиком самые мельчайшие поры, при повышении давления могут заполняться все более крупные поры. При давлении, равном давлению

насыщения используемого газа, происходит полное заполнение всех пор образца. Зная зависимость объема адсорбированного газа от давления, можно судить о распределении пор по размерам в исследуемом материале.

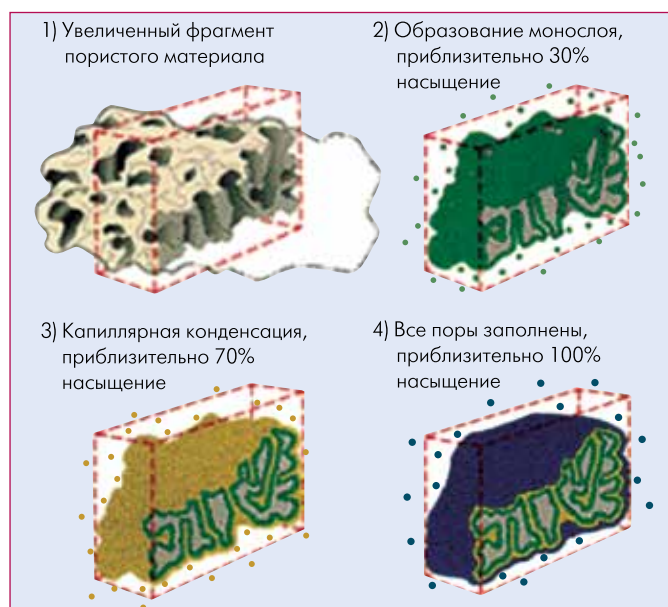
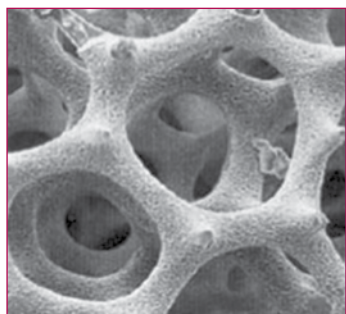


Рис.1 Стадии процесса конденсации газа на поверхности твердого тела

Согласно стандарту ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии), поры диаметром меньше 0,4 нм называют субмикropорами, размером 0,4–2 нм – микropорами, 2–50 нм – мезопорами, диаметром более 50 нм – макropорами.

В области производства наукоемких сорбционных волюметрических анализаторов удельной поверхности и пористости уже на протяжении 35 лет мировым лидером является компания Quantachrome Instruments (США).



Помимо использования самых высокоточных датчиков давления в производстве приборов серьезное внимание уделяется новейшим методам, используемым при анализе нанопористых материалов.

(В штате компании несколько ученых, принимающих участие в создании самых современных моделей расчета распределения пор по размерам, среди которых модели NLDFT и QSDFT, нашедшие признание во всем мире благодаря высочайшему уровню соответствия данным, полученным с помощью трансмиссионной микроскопии.)

В линейке изделий Quantachrome представлены приборы трех различных классов: NOVA, Quadrasorb и Autosorb. Класс таких приборов определяется главным образом количеством и качеством трансдюсеров (датчиков давления).

Прибор NOVA 1200 Series e позволяет проводить быстрый, полностью автоматический анализ БЕТ и распределение пор по размерам. В анализаторах имеются встроенные станции подготовки образца с нагревателями, причем дегазация продувкой или вакуумированием может проводиться одновременно с анализом, что позволяет оператору экономить время.

В этой серии приборов присутствует восемь моделей, различающихся количеством станций для анализа (от одного до



Рис.2 Устройство прибора NOVA

четыре образцов одновременно) и возможностью использования различных газов. Обычно для подобных измерений применяется азот, но приборы NOVA (как и другие волюметрические анализаторы Quantachrome) могут работать практически со всеми не вызывающими коррозии газами: Ar, CO, CO₂, CH₄, H₂.

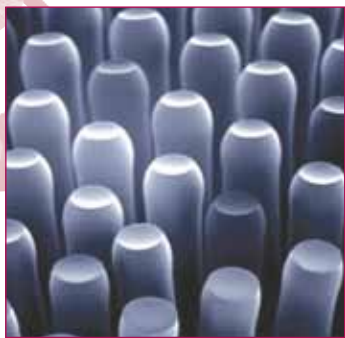
В этих анализаторах используются запатентованные научные инновации Quantachrome – проведение анализа только с одним азотом или другим газом, без использования смеси с гелием, по принципу NO Void Analysis (анализ с минимизированным холостым объемом ячейки). Это достигается поддержанием постоянства погруженного в жидкий азот объема холодной зоны ячейки. Уровень жидкого азота в дьюаре контролируется специальным температурным датчиком (RTD), и по мере его испарения дьюар автоматически поднимается вверх, обеспечивая постоянство объема холодной зоны. Способ во многих случаях значительно повышает точность анализа по сравнению с наиболее распространенным способом, когда дьюар закрыт крышкой. Тогда пары азота в дьюаре создают смесь с водяными парами воздуха, что в конечном итоге приводит к образованию некомпенсированного градиента температуры и искажению результатов измерений. При использовании RTD становится возможным



снятие полных изотерм адсорбции и десорбции, требующих довольно длительного времени анализа и невозможных без контроля уровня жидкого азота. По изотермам адсорбции и десорбции с помощью программного обеспечения NovaWin в соответствии с выбором оператора производится автоматический расчет распределения пор по размерам по многочисленным моделям. Среди них модели ВЖН, Доллимора-Хила, Дубина-Радушкевича, метод STSA, методы MP, НК, SF, DA, GCMC, t-метод для исследования микropор, а также Harsley, deBoer, carbon black; модели на основе метода оценки функционалов плотности DFT, NLDFT, QSDFT (высокоточное моделирование распределения макро-, мезо- и микropор).

Анализаторы NOVA имеют один датчик давления в диапазоне 0–1000 мм рт. ст., расположенный в коллекторе, что позволяет проводить измерения размеров пор с использованием азота в диапазоне 6–400 нм. Исследования микropор (0,4–2 нм) также возможны, но только с использованием





ем CO_2 при 273,15 К (сухой лед). Поскольку при температуре, близкой к 0°C, диффузия молекул адсорбата протекает гораздо быстрее, чем при температуре жидкого азота, анализ в этом случае занимает значительно меньше времени (до 90%

по сравнению с традиционным анализом с использованием азота). Молекула CO_2 имеет меньшее поперечное сечение, чем молекула азота и может проникать в поры диаметром до 0,3 нм. При таком способе измерения размеры микропор будут ограничены сверху значением 1,5 нм, но для многих углеродных и металлоорганических материалов именно этот диапазон представляет наибольший интерес.

Более широкие возможности для анализа субмикро- и микропористости (поры менее 2 нм, нижнее значение определяется размером молекулы адсорбата) обеспечивает другой анализатор – Quadrasorb Kr/MP, имеющий четыре независимые аналитические станции, каждая из которых оснащена собственным датчиком давления в диапазоне

0–1000 мм рт. ст. Коллектор анализаторов Quadrasorb Kr/MP оснащен также датчиком низких давлений в диапазоне 0–10 мм рт. ст., что делает возможным измерение относительных давлений азота, начиная с 10^{-6} P/P₀ (безразмерная величина, отношение давления газа в ячейке к его давлению насыщения). При таких низких давлениях становится возможным заполнение микропор молекулами азота при криогенных температурах и последующий анализ их распределения по размерам. Помимо этого возможны измерения с имеющим низкое давление насыщения (порядка 2,3 мм рт. ст.) криптоном, который используется для исследований материалов, имеющих низкую удельную поверхность (менее 1 м²/г). При измерении низких удельных поверхностей на формирование монослоя уходит настолько мало молекул азота, что погрешность, создаваемая молекулами в "холостом" объеме ячейки, становится слишком высокой. Это результат высокого давления насыщения азота. Газ же с низким давлением насыщения, такой, как криптон, при тех же самых относительных давлениях P/P₀ будет создавать гораздо



меньше молекул равновес-

ного пара в "холостом" объеме. Благодаря этому может производиться точное измерение объема криптона, необходимо для создания монослоя, и в последующем расчет удельной поверхности материала.

Наиболее точные и гибкие исследования субмикро- и микропористых материалов становятся возможны с использованием анализатора Autosorb-MP. Существуют две модификации: Autosorb-1-MP и Autosorb-6-BKr, имеющие одну или шесть независимых аналитических станций, соответственно.

В анализаторах Autosorb-MP имеется три вида датчиков давления: 0–1, 0–10, 0–1000 мм рт. ст., что позволяет проводить измерения относительных давлений азота, начиная от 10^{-7} P/P₀, и, следовательно, обеспечивает еще более точное исследование субмикро- и микропористости. Помимо этого модели серии Autosorb имеют все основные преимущества описанных выше приборов, включая встроенные станции дегазации, высокопроизводительный анализ (в случае нескольких измерительных станций), RTD, наличие значительного количества расчетных моделей.

Еще одно важное преимущество анализаторов Autosorb – наличие отдельной станции измерения давления насыщения P₀, значение которого зависит от температуры жидкого азота или другого хладагента в дьюаре. Поскольку дьюар представляет собой открытую систему, температура хладагента в нем не является константой и связана с атмосферным давлением, которое может меняться при проведении длительного анализа. Например, погрешность в значении давления насыщения на 5 мм рт. ст. при относительном давлении P/P₀ = 0,95 приводит к погрешности в определении размеров пор порядка 10%. Чтобы избежать этого, давление насыщения может определяться непосредственно конденсацией газа в специальной станции параллельно с проведением анализа, что и реализовано в анализаторах Autosorb. Эта опция является новаторством компании Quantachrome и играет не малую роль при требующих значительного времени измерениях.

Для проведения анализа с парами воды или летучих спиртов анализаторы Autosorb могут оснащаться специальными станциями, генерирующими такие пары. Этот тип анализа часто необходим при исследовании свойств полимерных материалов и цементов, в частности, их способности к сорбции воды.





В модификации Autosorb-1-C помимо анализа физической сорбции, удельной поверхности и распределения пор по размерам возможно исследование хемосорбции. Для материалов, склонных к образованию прочных химических связей с молекулами адсорбата (катализаторы, металлы),

можно получить значения удельной поверхности активных областей, теплоту адсорбции, средний размер кристаллитов и т.д. Использование специальной приставки для термoproграммируемого анализа динамическими методами открывает широкие возможности для исследования температурных зависимостей реакций окисления и восстановления с использованием самых различных газов и газовых смесей.

С помощью такого анализа можно легко определить оптимальную температуру реакции и скорость нагрева, энергию активации. Специальный



высокотемпературный нагреватель позволяет задавать различные скорости и режимы нагрева анализируемых веществ. Стандартно для определения количества прореагировавшего газа используется детектор теплопроводности, возможно и более детальное исследование реакций с газовыми смесями при присоединении специального компактного масс-спектрометра.

Таким образом, линейка приборов Quantachrome предоставляет самые широкие возможности для анализа различных порошковых и нанопористых материалов: от цементов и оксидов металлов до сложных углеродных структур и цеолитов, а также для исследования хемосорбционных свойств металлов и катализаторов.

Анализаторы Quantachrome универсальны, могут использоваться как в исследовательских лабораториях институтов, так и при контроле качества на предприятиях, при различных исследованиях, требующих точных и воспроизводимых значений удельной поверхности, распределения пор по размерам или процентной доли областей каталитической активности.

Подробную информацию об этих приборах и другом оборудовании Quantachrome предоставит компания ЛАБТЕСТ. Тел.: (495)-605-35-07, e-mail: lena@lab-test.ru, www.labtest.su.