

# НОВОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И РАЗМЕРОВ ПОР

Е.Абуткина  
lena@lab-test.ru

Компания Quantachrome Instruments – мировой лидер в разработке оборудования для исследования порошковых и пористых материалов – представила новые модели анализаторов удельной поверхности и размеров пор Autosorb-iQ. Прибор позволяет проводить изучение различных наноматериалов в самых различных областях: углеродные нанотрубки, нанокompозитные добавки, керамические материалы, катализаторы и т.д.

Ориентируясь на растущие требования современных исследований нанопорошков и наноструктурных материалов, компания Quantachrome продолжает усовершенствование линейки волюметрических анализаторов удельной поверхности и пористости. Высокоточные автоматические анализаторы Autosorb-iQ специально разработаны для обеспечения гибкости исследований наноматериалов, максимального удобства в эксплуатации и представляют собой улучшенное исполнение предыдущей серии Autosorb-1 (рис.1).

Серия Autosorb-iQ представлена двумя основными моделями: Autosorb-iQ-MP – анализ удельной поверхности, мезо- и микропористости<sup>1</sup>; Autosorb-iQ-C при аналогичных возможностях позволяет также

исследовать хемосорбционные свойства материалов.

## Особенности серии Autosorb-iQ

Внешние отличия серии анализаторов Autosorb-iQ – эргономичный современный дизайн. Изменения коснулись не только эстетического восприятия прибора, но и его конструктивных особенностей. В первую очередь, это возможность установки второй измерительной станции, обеспечивающей увеличение производительности прибора.

В зависимости от потребностей, можно укомплектовать прибор дополнительным портом для анализа удельной поверхности по ВЕТ и мезопорис-

тости, что обеспечивает существенную экономию времени при регулярном проведении экспресс-анализа материалов в случае отсутствия потребности в изучении их микропористости.

Возможна комплектация прибора полноценным портом для анализа удельной поверхности, мезо- и микропористости материала, что существенно облегчает работу при необходимости частого исследования его микропористой струк-



Рис.1. Новый дизайн анализатора удельной поверхности и размеров пор Autosorb-iQ

<sup>1</sup> Под микропористостью согласно стандарту ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии) понимаются поры размером от 0,4 до 2 нм.



туры, поскольку такие анализы имеют большую продолжительность (до нескольких суток).

Прибор с двумя портами позволяет значительно увеличить производительность анализа, например, если получение одной изотермы микропористости занимает 32 ч, одновременное использование двух портов позволяет получить две изотермы за 39 ч. Каждый дополнительный измерительный порт оснащен собственными датчиками давления (рис.2). Всего в модель встроено три дополнительных датчика для измерений в трех диапазонах давления: 0–1, 0–10 и 0–1000 мм рт. ст.

Для исследования удельной поверхности по ВЕТ и мезопористости применяется один датчик давления с рабочим диапазоном 0–1000 мм рт. ст. Поскольку для обоих портов используется один сосуд Дьюара, анализы должны запускаться одновременно.

Определение холодной зоны измерительной ячейки, также как для Autosorb-1, проводится по уникальной технологии Quantachrome: уровень жидкого азота в дьюаре контролируется термистором (RTD) и постепенное его испарение компенсируется автоматическим подъемом сосуда. Тем самым обеспечиваются постоянство объема холодной зоны ячейки и точность измерений. Такой способ позволяет существенно повысить точность анализа по сравнению с наиболее распространенным способом с использованием дьюара, закрытого крышкой, когда пары азота в сосуде смешиваются с водяными парами из воздуха, что в конечном итоге приводит к возникновению некомпенсированного градиента температуры и искажению результатов. Использование RTD обеспечивает дополнительное удобство в эксплуатации прибора – отсутствует необходимость следить за уровнем азота в дьюаре и периодически пополнять его при длительных измерениях микро-

пористости. Кроме того, новая форма сосуда Дьюара с увеличенным объемом (3 л) и узким горлышком позволяет уменьшить скорость испарения жидкого азота и проводить непрерывный анализ продолжительностью до 90 ч.

Две встроенные станции предварительной подготовки образца в серии Autosorb-iQ полностью управляются от компьютера с формированием протоколов дегазации. Для определения степени чистоты поверхности образца в приборе реализован тест на завершение процесса: если давление в ячейке с образцом после отключения вакуума растет до значений, меньших заданной величины (обычно менее 50 мкм рт. ст. в мин), то тест считается пройденным. Возможно программирование процесса дегазации. Например, задаются окончание дегазации после прохождения теста и задержка дальнейшего нагрева печи (если давление паров превышает заданную величину), а при использовании температурных контроллеров устанавливается определенная схема скоростей нагрева и времени дегазации на заданной температуре (до 16 участков в общем спектре нагрева).

Для предотвращения потери образца при вакуумировании в системе может устанавливаться медленная скорость откачки и задаваться предел роста давления. Нагреватели, обеспечивающие нагрев до 300 или 450 °С (кварцевые), оснащены двумя термодарами: одна – для непосредственного измерения температуры, вторая – для контроля перегрева.

Увеличено с трех (предыдущая серия приборов) до семи число портов для ввода газа: один порт для гелия, один для заполнения ячейки после анализа или дегазации

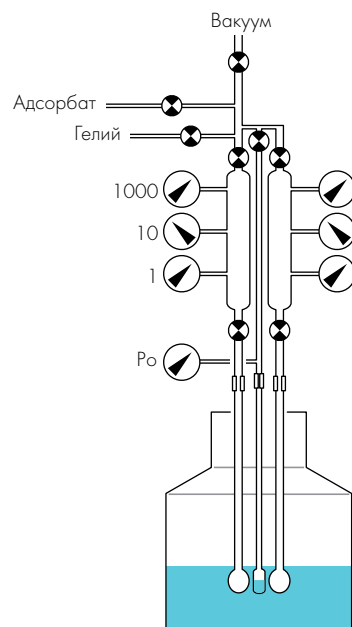


Рис.2. Техническая реализация двух измерительных портов в анализаторе Autosorb-iQ

газа, пять портов для различных адсорбатов (рис.3). Опционно возможна установка дополнительных семи портов для подачи адсорбатов. Таким образом, без переключения газовых линий возможно использование до 12 адсорбатов. Это особенно важно для модификации Autosorb-iQ-C с опцией исследования хемосорбции и термопрограммируемых реакций.

Из других важных усовершенствований необходимо отметить обеспечивающий повышение надежности и герметичности прибора новый тип вакуумных соединений типа металл-металл. В модификации Autosorb-iQ-C присутствует ряд конс-



Рис.3. Стандартная система портов ввода газовых линий в анализаторе Autosorb-iQ



Рис.4. Autosorb-iQ-C – анализатор, оснащенный высокотемпературной печью для исследования хемосорбции

структивных изменений для исследования хемосорбции (рис.4): оснащение высокотемпературной печи (с нагревом до 1100°C) системой воздушного обдува для ускорения охлаждения образца; опционные приставки для термопрограммируемых реакций снабжаются дополнительной холодной ловушкой для осаждения паров воды; импульсное титрование проводится автоматически, что повышает воспроизводимость результатов и точность определения каталитических центров на подложке. Для точного установления скорости потока в продувочной ячейке с образцом возможно оснащение прибора управляемым от компьютера потоковым расходомером.

**Сканирование петли гистерезиса**

В методической части серии Autosorb-iQ появилась новая функция сканирования гистерезиса, позволяющая более детально исследовать пористую структуру материалов. Форма гистерезиса непосредственно отражает такую структуру, так как является резуль-

татом различных механизмов конденсации и испарения адсорбата из пор.

Если материал обладает однородной пористой структурой (поры имеют одинаковую правильную форму и могут заполняться и опустошаться при адсорбции и десорбции совершенно независимо), то изотерма десорбции повторяет по форме изотерму адсорбции, образуя петлю гистерезиса H1- типа.

Если же в материале присутствуют поры неправильной формы, например, типа «чернильница», то в процессе десорбции конденсированный адсорбат не может десорбироваться из крупных пор до тех пор, пока не освободятся их заблокированные узкие «горлышки». В этом случае, также как и в случае связанных пор, не имеющих возможности заполняться/опустошаться независимо друг от друга, изотерма десорбции не совпадает

по форме с изотермой адсорбции, образуя гистерезис типа H2. На практике не всегда удается на первый взгляд различить тип петли гистерезиса, если он проявляется в не очень сильной степени.

Для получения более полной информации о форме гистерезиса и пористой структуре материала используется техника сканирования гистерезиса. Суть ее заключается в многократном проведении циклов адсорбции/десорбции при постепенно понижающихся максимальных относительных давлениях цикла. Если материал обладает однородной пористой структурой и гистерезисом типа H1, то последующие такие циклы будут повторять по форме первичный гистерезис, так как при несвязанных однородных порах процессы адсорбции и десорбции не зависят от степени заполнения пор. Если же сканирование гистерезиса проводить при ана-

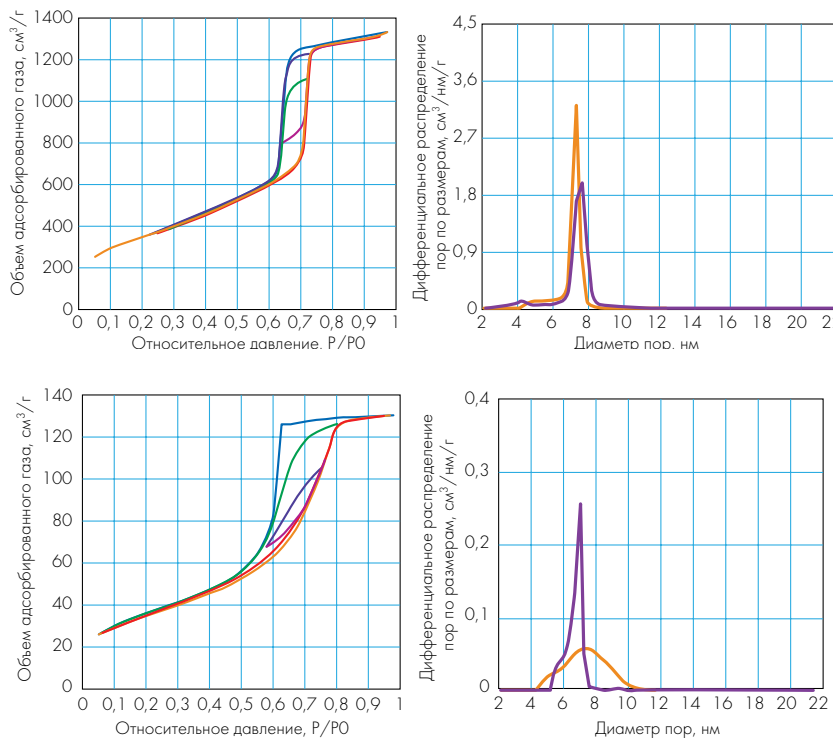


Рис.5. Сканирование гистерезиса типа H1 и распределение пор по размерам для кремнезема SBA-15; форма последующих циклов адсорбции/десорбции повторяет форму первичного гистерезиса (а); сканирование гистерезиса типа H2 и распределение пор по размерам для пористого стекла vycor glass; форма последующих циклов адсорбции/десорбции не повторяет форму первичного гистерезиса (б)



лизе материала с неправильной формой пор, то последующие циклы адсорбции/десорбции будут отличаться от формы первичного гистерезиса. При первичной десорбции конденсированный адсорбат сможет покинуть поры с неправильной формой только после разблокирования «горлышек», что происходит при строго относительных давлениях, соответствующих размерам этих "горлышек". В заполненных не до конца порах неправильной структуры при последующих циклах адсорбции/десорбции уже не наблюдается эффект блокирования узких "горлышек", и конденсированный адсорбат может легко испаряться при понижении давления. Техника сканирования гистерезиса обоих типов продемонстрирована на рис.5а, б.

Данные получены на анализаторе Autosorb-iQ-MP для кремнезема SBA-15 с правильной пористой структурой (рис.5а) и пористого стекла, структура которого представляет собой систему связанных между собой мезопор неправильной формы (рис.5б).

Из рис.5а следует, что процессы адсорбции и десорбции протекают по одинаковому сценарию, и распределение пор для этого материала можно рассчитать из данных по любой из ветвей сорбционной кривой по модели NLDFT.

Из рис.5б видно, что формы двух последующих циклов адсорбции/десорбции не повторяют форму первичного гистерезиса, но имеют хорошее сходство между собой, что свидетельствует об отсутствии эффекта блокирования связанных пор при их частичном заполнении. В этом случае полное распределение пор по размерам может быть рассчитано по ветви адсорбции, тогда как ветвь десорбции несет

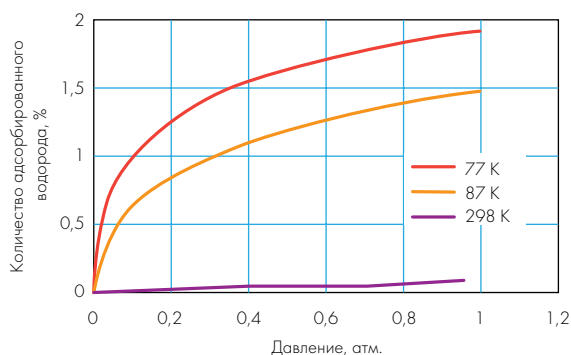


Рис.6. Изотермы адсорбции водорода углеродными волокнами ACF10 при трех различных температурах (Quantachrome Instruments)

информацию только об узких "горлышках" пористой структуры.

#### Изучение адсорбции водорода активированными углеродными волокнами

В настоящее время растет интерес к хранению водорода и разработкам топливных элементов, в свете чего все большую ценность представляют разработки адекватных и точных методов для характеристики пористых материалов, предназначенных для этих це-



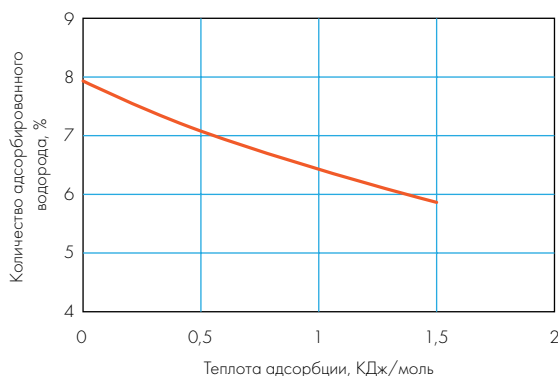


Рис.7. Теплота адсорбции, рассчитанная для образцов АСF10 из изотерм адсорбции водорода (Quantachrome Instruments)

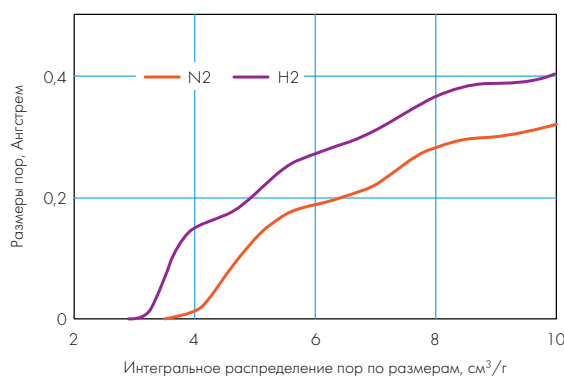


Рис.8. Интегральное распределение пор по размерам для АСF10, полученное из изотерм адсорбции водорода и азота (Quantachrome Instruments)

лей. В данной работе в качестве примера рассмотрено исследование способности к адсорбции водорода микропористыми углеродными волокнами на анализаторах серии Autosorb.

Поскольку комнатная температура гораздо выше критической температуры водорода, значительные количества этого газа могут храниться только при повышенном давлении. Тем не менее, эксперименты по адсорбции водорода, проводимые при субатмосферных давлениях, показывают, что все же он может храниться и при комнатных температурах.

Обычно материалы могут концентрировать молекулы газов, таких как водород, в микропорах, благодаря повышенному потенциалу взаимодействия газ-твердое тело между стенками этих микропор. Величина такого потенциала и, следовательно, объем хранимого в микропорах водорода при заданной температуре и давлении сильно зависят от размера пор. Наибольший интерес представляют собой так называемые «ультрамикропоры», размеры которых менее 0,7 нм.

### Изотермы адсорбции водорода

При комнатной температуре и давлении ниже атмосферного адсорбция водорода протекает довольно слабо и может значительно усиливаться при понижении температуры или повышении давления. Примеры изотерм адсорбции водорода на ак-

тивированных угольных волокнах при криогенных и комнатной температурах приведены на рис.6.

Данные при различных температурах могут использоваться для расчетов теплоты адсорбции Qst. Оценка этой функции основана на уравнении Клаузиуса-Клапейрона и не требует микроскопического приближения. Теплота адсорбции связана с распределением ее энергии и может выступать в качестве количественного описания силы взаимодействия молекул водорода и твердого вещества.

На рис.7 показана теплота адсорбции для АСF10 как функция количества адсорбированного водорода. График подобного рода может использоваться для сравнения свойств различных материалов, поскольку те из них, которые демонстрируют высокие значения теплоты адсорбции в широком диапазоне объемов адсорбированного газа, лучше сорбируют газ при комнатной температуре.

### Анализ

#### «ультрамикропористости»

Обычно структура пористых материалов характеризуется в терминах распределения пор по размерам полученного при анализе изотерм адсорбции азота при 77К. Некоторые поры, в которые проникают молекулы водорода, могут быть недоступными для азота и других газов вследствие ограничений по размерам или из-за очень слабой диффу-

зии. Поэтому с целью выявления «ультрамикропористой» структуры материалов (поры менее 0,7 нм) в водородных применениях естественно проводить анализ с использованием водорода. На рис.8 представлено интегральное распределение пор для углеродного материала АСF10 с использованием в качестве адсорбатов азота и водорода.

Расчет производился по методу функционалов плотности (DFT). Рис.8 демонстрирует значительные различия в распределении пор по размерам для разных газов: распределение, полученное с использованием водорода, начинается с меньших размеров пор, чем при использовании азота; кривая, полученная с использованием водорода, проходит выше кривой, рассчитанной по изотерме адсорбции азота. Это является следствием адсорбции большого объема водорода микропорами, в которые не может проникнуть азот.

Таким образом, данные по адсорбции водорода при рассмотренных температурах и давлениях ниже атмосферного позволяют получить информацию о количественных и качественных характеристиках материалов, перспективных для хранения водорода.

Подробную информацию о приборах Quantachrome Instruments и проводимых с их помощью исследованиях можно получить в компании ЛАБТЕСТ, тел.(495) 605-3507, [www.labtest.su](http://www.labtest.su).