

Проект «Формирование системы инновационного образования»

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им.М.В.Ломоносова**

*ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ*

---

# **Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота**

*(подготовка магистров – операторов  
современного научного оборудования)*

**Методическая разработка**

**Авторы: А.С. Вячеславов**

**Е.А. Померанцева**

**Москва**

**2006**

Данная учебная разработка предназначена для студентов и магистрантов Факультета Наук о Материалах Московского Государственного Университетета, выполняющих программу спецпрактикума «Методы анализа современных материалов». Материалы настоящего пособия могут быть использованы в рамках программ дополнительного образования на Факультете Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова. Пособие включает теоретические основы метода сорбции азота, описание анализатора сорбции газов Quantachrome NOVA 4200e и стандартного программного обеспечения, а также примеры, контрольные вопросы и задачи.

**Настоящая разработка подготовлена в рамках программы «Формирование системы инновационного образования в МГУ им. М.В. Ломоносова».**

## Список условных обозначений и используемых констант

Метод БЭТ (BET) – метод Брюнера-Эммета-Теллера (Brunauer-Emmett-Teller)

Метод БДХ (BJH) – метод Баррета-Джойнера-Халенды (Barret-Joyner-Halenda)

$N_A$  – число Авогадро,  $6.022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>

$R$  – молярная газовая постоянная,  $8.314 \cdot \text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$

$P/P_0$  – относительное давление пара,  $P_0$  – давление насыщенных паров над гладкой поверхностью

$A_{cs}$  (площадь посадочной площадки) – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата при адсорбции на поверхности твердого тела.

$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^3 \text{ мм} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ \AA}$

$1 \text{ торр} = 1 \text{ мм. рт. ст.} \approx 133.322 \text{ Па}$  и  $1 \text{ psig} \approx 6894.76 \text{ Па}$

# Содержание

1. Введение.....	5
2. Теоретические основы метода сорбции газов .....	6
2.1. Явление сорбции.....	6
2.2. Реальные твердые тела.....	7
2.3. Изотермы адсорбции – десорбции.....	9
2.4. Определение удельной поверхности из изотерм в модели Брюнера – Эммета - Теллера .....	13
2.4.1. Описание модели.....	14
2.4.2. Многоточечный метод .....	14
2.4.3. Одноточечный метод .....	16
2.4.4. Сравнение одно- и многоточечного вариантов .....	16
2.5. Определение пористости .....	17
2.5.1. Изотермы адсорбции для пористых систем.....	18
2.5.2. Гистерезис адсорбции - десорбции.....	20
2.5.3. Объем пор и их средний радиус.....	21
2.5.4. Распределение пор по размерам.....	21
2.5.5. Мезопористые системы.....	22
2.5.6. Метод Баррета – Джойнера - Халенды.....	24
3. Техническое описание .....	26
3.1. Характеристики прибора Quantachrome NOVA 4200e .....	26
3.2. Анализатор сорбции газов .....	27
3.3. Ячейки и зажимы.....	28
3.4. Вакуум .....	29
3.5. Газ-адсорбат .....	29
3.6. Сосуд Дьюара.....	29
4. Съёмка образца .....	30
4.1. Подготовка прибора к съёмке .....	30
4.2. Требования к образцам .....	30
4.3. Дегазация.....	31
4.4. Подготовка к измерению .....	32
5. Программное обеспечение NOVA Win-2.1 .....	35
5.1. Меню программы .....	35
5.2. Осуществление съёмки .....	35
5.3 Калибровка ячеек.....	41
5.4 Обработка результатов.....	43
6. Примеры .....	49
6.1. Микропористые материалы.....	49
6.2. Непористые материалы.....	50
6.3. Мезопористые материалы.....	51
7. Правила безопасности.....	53
8. Контрольные вопросы.....	55
9. Литература .....	55

## 1. Введение

Метод сорбции и капиллярной конденсации газов позволяет определять важнейшие характеристики твердофазных веществ, такие как удельная площадь поверхности, пористость (микро-, мезопористость), объем пор, распределение пор по размерам. Данные характеристики особо важны при исследовании веществ, обладающих каталитическими, фотокаталитическими, мембранными и адсорбционными свойствами. Данные, получаемые при измерение сорбции газов, могут быть использованы при работе с наноструктурированными пористыми матрицами, керамическими материалами, порошкообразными прекурсорами и другими часто используемыми веществами. Метод сорции и капиллярной конденсации удачно дополняет другие методы анализа материалов такие как дифракционные методы анализа и микроскопия и др., давая более полную информацию об образце.

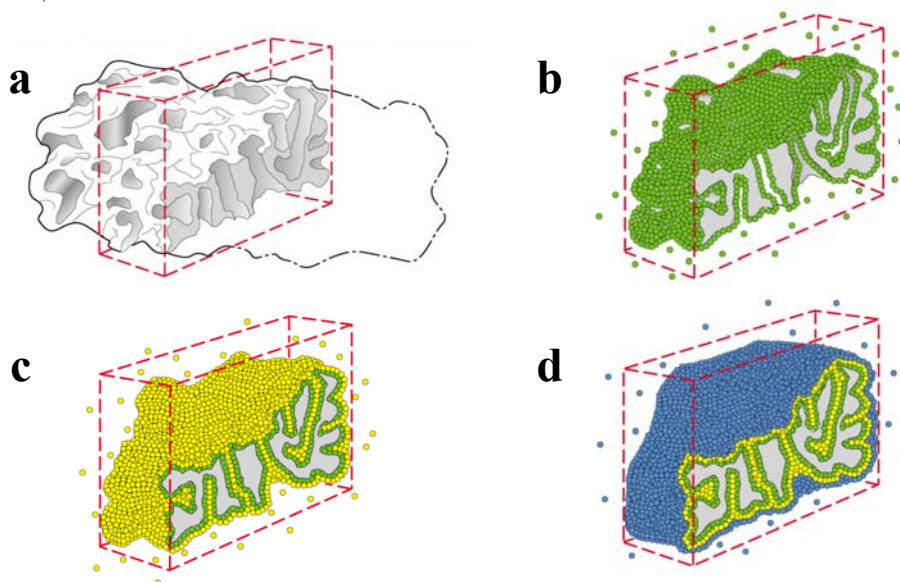
Площадь поверхности может быть вычислена при помощи ряда классических моделей (BET, метод Ленгмюра и др.) при обработке данных адсорбции газа образцом. Общепринятыми способами описания пористости являются определение общего объема пор и распределение пор по размерам (модель ВЈН и др.). Наиболее употребительным адсорбатом для этих целей является азот. Исследование сорбции проводится при температуре кипения жидкого азота в диапазоне давлений от минимально возможного до давления насыщенных паров при данной температуре. В качестве прибора для измерения сорбции в методическом пособии рассмотрен анализатор сорбции газов NOVA 4200e фирмы Quantachrome. Данный прибор позволяет измерять сорбцию различных газов твердофазными материалами, а программное обеспечение, поставляемое к прибору, может использоваться для комплексной обработки экспериментальных данных.

## 2. Теоретические основы метода сорбции газов

### 2.1. Явление сорбции

Твердые тела могут поглощать относительно большие объемы конденсирующихся газов. Величина поглощенного объема зависит от типа материала твердого тела и природы газа. Существенную роль в адсорбционных явлениях, происходящих на твердых телах, играют два фактора: *площадь поверхности твердого тела* и его *пористость* (объем пор). Таким образом, измеряя адсорбцию газов и паров, можно получать информацию об удельной поверхности и пористой структуре твердых тел.

Термин *адсорбция* первоначально означал конденсацию газов на открытых поверхностях (в отличие от *абсорбции*, в результате которой молекулы газа проникают в массу абсорбирующего твердого тела). Адсорбция в настоящее время принята как международный термин, означающий обогащение (т.е. адсорбцию) или обеднение (т.е. десорбцию) одного или более компонентов в межфазном слое. Общий термин *сорбция* означает *адсорбцию* на поверхности, *абсорбцию* путем проникновения молекул в решетку твердого тела и капиллярную конденсацию в порах (рис. 1). Однако этот термин не получил широкого распространения, тогда как термином «адсорбция» часто называют поглощение, происходящее как по механизму капиллярной конденсации, так и собственно поверхностной адсорбции.



**Рис. 1.** Схематичное изображение процесса сорбции газа. (а). Сильно увеличенная частица твердого вещества. (б). Образование монослоя адсорбированных молекул (насыщение  $\sim 20\%$ ). (с). Капиллярная конденсация, образование мультислоев (насыщение  $\sim 70\%$ ). (д). Полное заполнение всего объема пор (насыщение  $\sim 100\%$ ).

## 2.2. Реальные твердые тела

На практике методы адсорбции обычно используются для определения удельной поверхности и пористой структуры лишь высокодисперсных твердых тел или систем с развитой пористостью. Обычно частицы высокодисперсного порошка – первичные частицы – под действием поверхностных сил слипаются в более или менее плотные вторичные частицы. Если контакты между соседними частицами слабые, эти ансамбли, называемые в этом случае *агрегатами*, могут снова разрушаться. При повышенных температурах или при прессовании под давлением первичные частицы соединяются в более прочные вторичные частицы – так называемые *агломераты*.

Промежутки между первичными частицами внутри вторичных частиц и промежутки между вторичными частицами образуют пористую систему, в которой форма и размер индивидуальных пор зависят от формы и размеров первичных и вторичных частиц. Хотя в принципе первичные частицы могут иметь любую форму, чаще всего встречаются глобулы и пластинки. Стенки пор в агрегатах или агломератах образованы сферическими поверхностями в первом случае и плоскими поверхностями – во втором. Детальное описание должно включать описание зависимости формы пор от распределения частиц по размерам и способа их упаковки. Между пластинками образуются клиновидные поры, а при благоприятных обстоятельствах могут образовываться щели с почти параллельными стенками.

Приступая к обсуждению поверхностных свойств твердых тел с большой удельной поверхностью, полезно провести различие между *внешней* и *внутренней* поверхностями. Во многих случаях, однако, различие между внутренней и внешней поверхностями не является столь четким; если на поверхности первичных частиц имеются дефекты в виде трещин и щелей, то те из них, которые проходят глубоко внутрь частицы, образуют дополнительную внутреннюю поверхность, тогда как поверхностные трещины и подобные дефекты образуют часть внешней поверхности. Различие между двумя типами поверхности в известной степени произвольно, однако, вероятно, можно считать, что выступы и трещины, высота или глубина которых меньше, чем ширина, образуют внешнюю поверхность, а трещины, поры и полости, глубина которых больше, чем их ширина, образуют внутреннюю поверхность. Несмотря на такую неопределенность проводить различие между внешней и внутренней поверхностями практически полезно; у большинства пористых тел внутренняя поверхность на несколько порядков больше, чем внешняя, и общая поверхность твердых тел является преимущественно внутренней.

Пористые тела могут образовываться не только в результате объединения первичных частиц, как это было описано выше, но и в результате удаления части вещества исходного твердого тела, что может приводить к образованию большой внутренней поверхности. Сделать это

можно различными способами. Из исходного многокомпонентного материала один из компонентов можно удалить растворением или возгонкой; так, например, никель Ренея получают, обрабатывая никель-алюминиевый сплав каустической содой с целью удаления алюминия. Твердые тела с пористой структурой можно также получать при помощи химических реакций. Пример тому – контролируемое сжигание частично графитированных углеродных материалов; горение происходит вдоль каналов, которые в результате становятся длиннее и шире. Еще один способ получения пористых систем – разложение твердого тела А на твердое тело В и газ. Примером служит производство извести: при прокаливании мела или известняка летучие компоненты удаляются и образуется система пор с развитой поверхностью. Так же в последнее время пристальному вниманию подвержены различные мезопористые системы, полученные с использованием темплата, например мезопористый диоксид кремния МСМ-41, МСМ-48 и др, а так же их изоструктурные аналоги на основе других неорганических соединений. Отличительной особенностью подобных структур является узкое распределение пор (как правило, цилиндрической формы) по размерам. Необходимо заметить, что термин «внутренняя поверхность» обычно применяют лишь в тех случаях, когда речь идет о каналах и пустотах, имеющих выход к наружной поверхности гранулы.

Интересный пример системы с большой удельной поверхностью, которую целиком можно рассматривать как внешнюю, представляет собой *высокодисперсный аэрозоль*, состоящий из очень мелких частиц, не имеющих щелей и трещин. При осаждении аэрозоля его частицы контактируют друг с другом и образуют агрегаты. Однако, если твердые частицы аэрозоля имеют сферическую форму, площади их контактов очень малы и связи между частицами настолько слабы, что многие из них будут разрушаться при механических воздействиях. Во всяком случае, эта система может рассматриваться как открытая для образования адсорбционной пленки при проведении адсорбционного эксперимента. В благоприятных случаях осажденный образец может иметь такую открытую структуру, что его адсорбционные и иные свойства окажутся такими же, как у непористого материала. Твердые тела такого типа используются при получении стандартных изотерм адсорбции, которые имеют фундаментальное значение при определении удельной поверхности и пористой структуры адсорбционными методами.



## 2.3. Изотермы адсорбции – десорбции

Если твердое тело помещают в замкнутое пространство, заполненное газом или паром при определенном давлении, твердое тело начинает адсорбировать газ и масса его возрастает, а давление газа уменьшается. Спустя некоторое время давление становится постоянным и равным, скажем,  $P$  и масса тела перестает увеличиваться. Основываясь на законах идеальных газов, если известны объемы сосуда и твердого тела, можно, исходя из снижения давления, рассчитать количество адсорбированного газа.

В таком эксперименте вещество, адсорбированное твердым телом (*адсорбентом*), называют *адсорбатом*, а газообразное вещество, способное адсорбироваться, – *адсорбтивом*. Адсорбция вызывается силами, действующими между твердым телом и молекулами газа. Эти силы делятся на два главных типа – физические и химические, и они вызывают физическую (или вандерваальсову) адсорбцию и хемосорбцию, соответственно.

Количество поглощенного твердым телом газа пропорционально массе  $m$  образца и зависит также от температуры,  $T$ , давления газа  $P$  и природы как твердого тела, так и газа. Если  $n$  – количество адсорбированного газа, выраженное в молях на грамм вещества, то

$$n = f(P, T, \text{газ, твердое тело}) \quad (1)$$

Для данного газа, адсорбированного на определенном твердом теле при какой-либо фиксированной температуре, уравнение (1) принимает следующий вид:

$$n = f(P)_{T, \text{газ, твердое тело}} \quad (2)$$

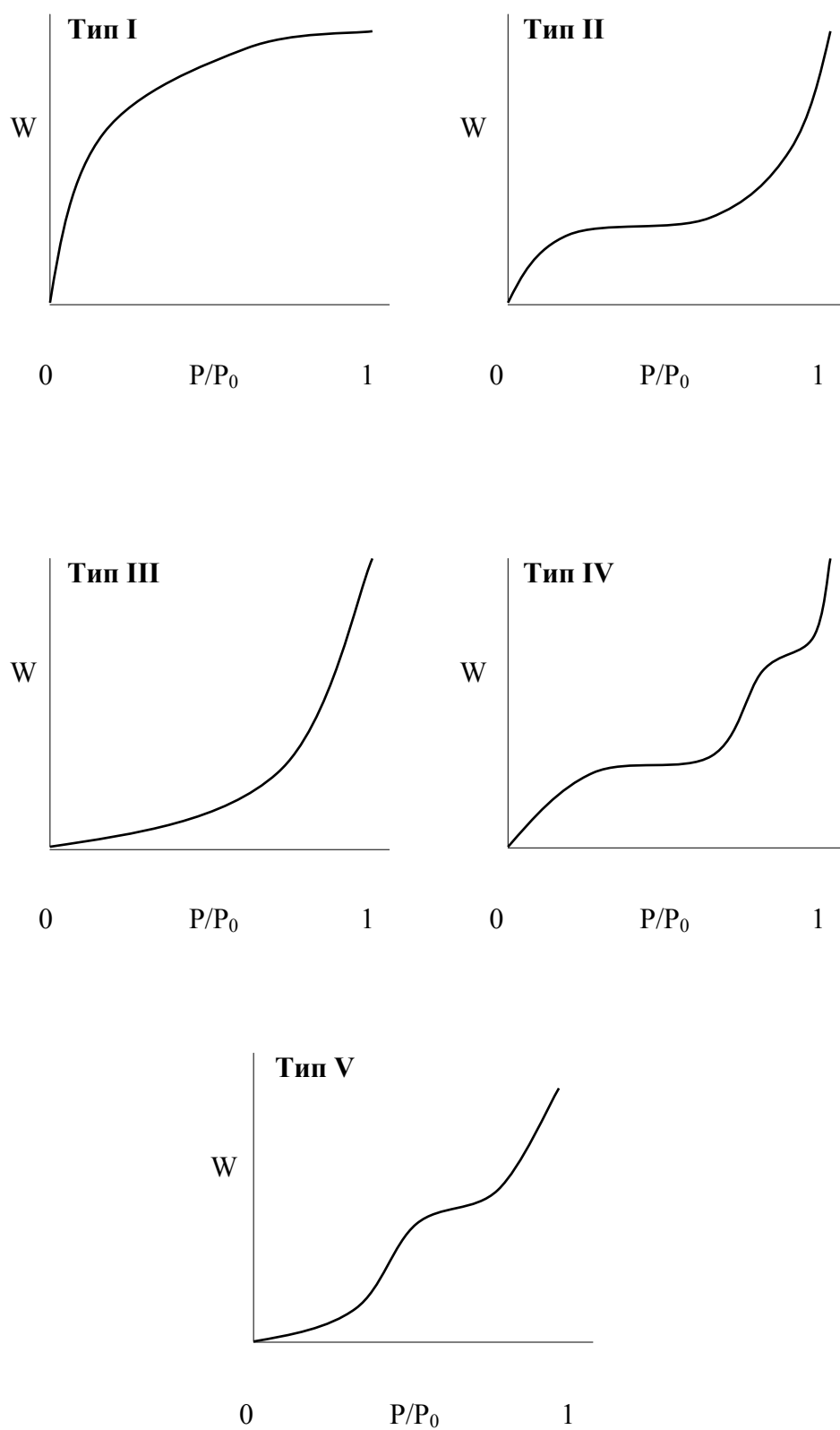
Если температура ниже критической температуры газа, то более приемлема другая форма этого уравнения:

$$n = f(P/P_0)_{T, \text{газ, твердое тело}} \quad (3)$$

где  $P_0$  – давление насыщенных паров адсорбтива.

Уравнения (2) и (3) называются уравнениями *изотерм адсорбции*, выражающих соотношение между количеством адсорбата и давлением при постоянной температуре.

Из вида изотермы адсорбции можно сделать вывод о площади поверхности, пористости адсорбирующего тела и характере взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом. Когда количество адсорбированного на поверхности вещества измеряется в широком диапазоне относительных давлений при постоянной температуре, полученные данные позволяют построить изотерму. Анализаторы сорбции газов предоставляют возможность последовательного построения изотермы по точкам на основе измеренных значений объемов азота и измеренных давлений при равновесии. Аналогично можно получить и *изотермы десорбции*, измеряя количества выделенного азота при снижении относительного давления. Все изотермы адсорбции можно разделить на пять разновидностей, показанных на рис. 2.



**Рис. 2.** Типы изотерм.

**Тип I** или изотерма Лэнгмюра (Langmuir) выпукла относительно оси  $P/P_0$  и количество адсорбата приближается к пределу при возрастании  $P/P_0$  до 1. Такого типа изотермы присущи, в основном, **микропористым образцам с относительно небольшой внешней поверхностью** (например, активированный уголь или молекулярные цеолиты). Предельное количество адсорбата зависит больше от доступного объема микропор, чем от площади внутренней поверхности.

**Тип II.** Такая изотерма присуща **непористым или макропористым адсорбентам**. Этот тип изотерм представляет свободную моно-полислойную адсорбцию. Точка начала прямолинейного среднего участка изотермы обычно используется для определения относительного давления, при котором завершается адсорбция монослоя.

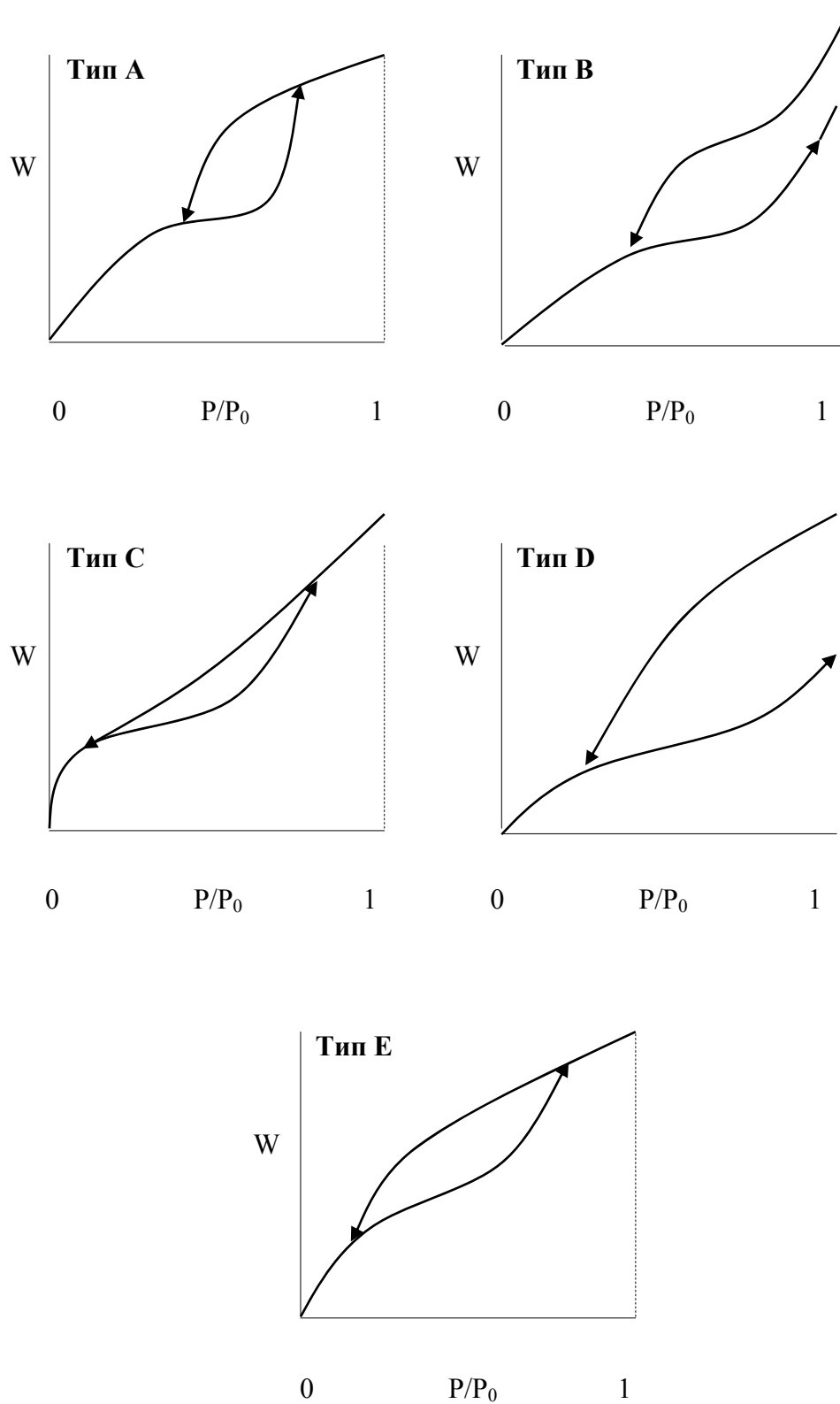
**Тип III.** Такая изотерма вогнута относительно оси  $P/P_0$  на всем своем протяжении. Это редкий тип изотермы. Хорошо известным примером является адсорбция водного пара на непористом углероде. Отсутствие точки перегиба обусловлено повышенным взаимодействием адсорбат-адсорбат по сравнению с адсорбат-адсорбент.

**Тип IV.** Такая изотерма ассоциируется с **капиллярной конденсацией в мезопорах**, что характеризуется увеличенной крутизной при повышенном относительном давлении. Начальный участок этой изотермы аналогичен изотерме типа II.

**Тип V.** Изотермы такого типа встречаются чрезвычайно редко. Они являются разновидностью типа III в присутствии мезопор.

Изотермы типов I, II и III как правило, обратимы. Типы IV и V, ассоциирующиеся с мезопорами, обычно показывают гистерезис между изотермами адсорбции и десорбции.

Де Бэр выделил пять типов петель гистерезиса (рис. 4), которые он относит к различным формам пор. Гистерезис **типа А** относится к порам цилиндрической формы; **тип В** – к щелевидным порам; **тип С** – к клиновидным порам с открытыми концами; **тип D** – также к клиновидным порам с сужением в одном или в обоих концах; **тип Е** – к порам типа «чернильницы», т.е. к глухим порам. Характерно, что в отсутствие микропор петли гистерезиса на всех изотермах в процессе десорбции смыкаются ранее, чем относительное давление достигнет величины 0.3. Кроме пяти классических типов существуют и такие изотермы, которые трудно отнести к какому-то одному определенному типу, и таких изотерм довольно много.



**Рис. 3.** Типы петель гистерезиса.

## 2.4. Определение удельной поверхности из изотерм в модели Брюнера – Эммета - Теллера

Физическая адсорбция газов непористыми твердыми телами в большинстве случаев описывается изотермами адсорбции II типа. В принципе из такой изотермы адсорбции, полученной для данного газа на определенном образце твердого тела, можно определить *емкость монослоя* для этого образца, которую в свою очередь можно использовать для вычисления его удельной поверхности. Емкость монослоя определена как количество адсорбата, которое можно определенным образом разместить в полностью заполненном адсорбционном слое толщиной в одну молекулу – *монослой* – на поверхности единицы массы (1 г) твердого тела. Из емкости монослоя  $n_m$  (выраженной в молях адсорбата) в расчете на грамм адсорбента удельная поверхность  $S$  как поверхность 1 г твердого тела вычисляется по простому уравнению:

$$S = n_m s_m N_A \quad (4)$$

где  $s_m$  – средняя площадь, занимаемая молекулой адсорбата в заполненном монослое. Если адсорбированное количество выражено в других единицах, вводится соответствующий коэффициент. Так, если адсорбция выражена в граммах, а  $s_m$  в  $\text{нм}^2$  на одну молекулу, то

$$S = (x_m/M) s_m N_A \cdot 10^{-18} \quad (5)$$

где  $M$  – молекулярная масса адсорбата,  $x_m$  – емкость монослоя в граммах на грамм твердого тела,  $S$  – удельная поверхность в квадратных метрах на грамм.

Если емкость монослоя  $v_m$  выражена в виде объема газа при нормальных условиях (мл/г), то удельная поверхность составит:

$$S = (v_m/22414) s_m N_A \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{г} \quad (6)$$

Чтобы получить величину емкости монослоя из изотермы, необходимо дать количественную интерпретацию последней. Ни одна из теорий, выдвинутых в разное время, не решает эту задачу полностью. Наиболее успешной и наиболее известной попыткой является теория Брунауэра, Эммета, Теллера. Хотя она основана на очень простой модели и поэтому неоднократно критиковалась, выдвинутое этими авторами уравнение, так называемое уравнение БЭТ, привело к замечательному успеху в определении удельной поверхности из изотерм адсорбции II типа.

### 2.4.1. Описание модели

Теория БЭТ основана на кинетической модели адсорбционного процесса, выдвинутой Лэнгмюром. В этой модели поверхность твердого тела рассматривается как совокупность адсорбционных мест. В состоянии динамического равновесия скорость конденсирующихся на свободных местах молекул газовой фазы равна скорости испарения молекул с занятых мест. Здесь мы не будем приводить вывод уравнения БЭТ, его можно найти в классических учебниках.

Наиболее удобной формой уравнения БЭТ для его приложения к экспериментальным данным является:

$$\frac{1}{(W(P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} (P/P_0) \quad (7)$$

где  $P$  – давление газа,  $P_0$  – давление его насыщенных паров,  $W$  – масса газа, адсорбированного при относительном давлении  $P/P_0$ ,  $W_m$  – вес адсорбированного вещества, образующего покрывающий всю поверхность монослой,  $C$  – константа ВЕТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое и, следовательно, ее значение характеризует взаимодействие адсорбент/адсорбат.

### 2.4.2. Многоточечный метод

Уравнение ВЕТ (7) носит линейный характер и может быть использовано, если зависимость  $1 / [W(P_0/P)-1]$  от  $P/P_0$ , который для большинства твердых веществ ограничен небольшим участком изотермы адсорбции, обычно для отношения  $P/P_0$  в пределах от 0.05 до 0.35. Этот линейный участок для микропористых материалов соответствует относительно низким давлениям. Типичный график ВЕТ показан на рисунке 5.

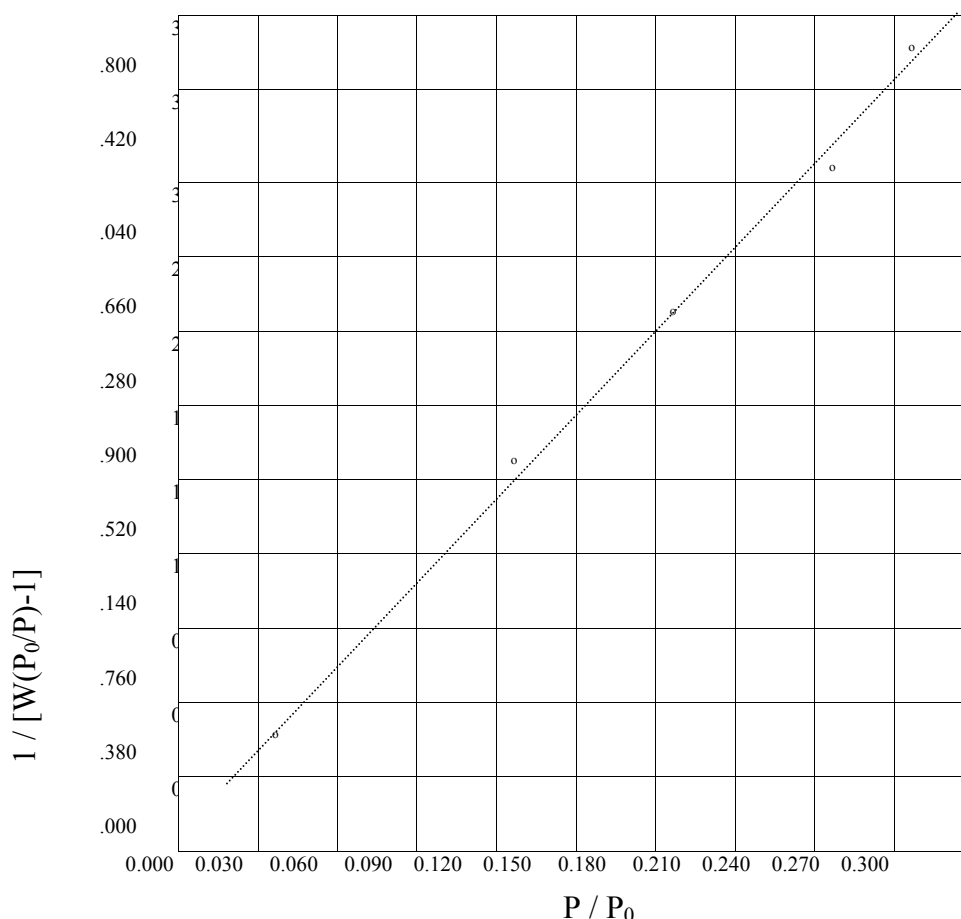
Стандартная процедура метода ВЕТ требует не менее трех точек в соответствующем диапазоне давлений. Вес монослоя адсорбата  $W_m$  можно получить из наклона  $s$  и отрезка  $i$ , отсекаемого прямой на оси ординат. Из уравнения (7):

$$s = \frac{C-1}{W_m \cdot C} \quad (8)$$

$$i = \frac{1}{W_m \cdot C} \quad (9)$$

Из этой системы можно рассчитать  $W_m$ :

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (10)$$



**Рис. 4.** Типичный график БЭТ

Следующим шагом в применении метода ВЕТ является расчет площади поверхности. Для этого необходимо знать площадь поперечного сечения посадочной площадки  $A_{cs}$  молекулы адсорбата. Тогда общую площадь поверхности пробы  $S_t$  можно представить как:

$$S_t = \frac{W_m \cdot N \cdot A_{cs}}{M} \quad (11)$$

Азот является наиболее широко распространенным газом, который используют для определения площади поверхности, т.к. он показывает промежуточные значения для константы  $C$  (50 – 250) для большинства твердых поверхностей, предотвращая как локальную адсорбцию, так и поведение газа как двумерного. Поскольку было показано, что константа  $C$  влияет на величину  $A_{cs}$  для адсорбата, доступный диапазон значений константы  $C$  для азота позволяет произвести расчет площади поперечного сечения исходя из свойств жидкого азота. Для плотноупакованного монослоя азота при 77 К площадь поперечного сечения  $A_{cs}$  составляет  $16,2 \text{ \AA}^2$ .

Удельную поверхность  $S$  твердого вещества можно рассчитать из общей площади поверхности  $S_t$  и массы навески  $w$  по уравнению:

$$S = \frac{S_t}{w} \quad (12)$$

Типичные примеры графиков БЭТ рассмотрены в разделе 5.3. «Обработка результатов».

### 2.4.3. Одноточечный метод

Для рутинных измерений площади поверхности можно использовать упрощенную процедуру расчета с использованием только одной точки в линейном диапазоне кривой ВЕТ. Для азота значение  $C$  обычно достаточно велико, чтобы гарантировать, что отсекаемый отрезок равен 0. В этом случае уравнение (7) значительно упрощается:

$$W_m = W \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (13)$$

Измеряя количество азота, адсорбированного при одном относительном давлении (предпочтительно вблизи  $P/P_0 = 0.3$ ), можно рассчитать  $W_m$  монослоя, используя уравнение (13) и уравнение для идеального газа:

$$W_m = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (14)$$

Площадь поверхности можно затем получить из уравнения (11):

$$S_t = \frac{P \cdot V \cdot N \cdot A_{cs} \cdot (1 - P/P_0)}{R \cdot T} \quad (15)$$

### 2.4.4. Сравнение одно- и многоточечного вариантов

Относительная погрешность, вносимая одноточечным вариантом метода ВЕТ относительно многоточечного, является функцией константы  $C$  и используемого относительного давления. Величину погрешности одноточечного метода можно определить, сравнивая вес монослоя, полученный по уравнению ВЕТ (7) и по упрощенному уравнению (13). Решая уравнение (7) относительно  $W_m$ , получим:

$$W_m = W \cdot \left(\frac{P_0}{P} - 1\right) \cdot \left[\frac{1}{C} + \frac{C-1}{C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)\right] \quad (16)$$

Переписывание уравнения (13) дает:

$$W' = W \cdot \left[\left(\frac{P_0}{P} - 1\right) \cdot \frac{P}{P_0}\right] \quad (17)$$

Относительная погрешность, присущая одноточечному методу, составляет:

$$\frac{W_m - W'_m}{W_m} = \frac{1 - P/P_0}{1 + [P/P_0 \cdot (C - 1)]} \quad (18)$$

Из уравнения (18) видно, что для данного значения  $C$ , относительная погрешность уменьшается с повышением относительного давления. Следовательно, необходимо выбирать максимально возможное в диапазоне линейности относительное давление, если измерения проводятся по одноточечному варианту. Для всех видов проб, за исключением



микропористых, предпочтительна величина  $P/P_0$  около 0.3. Что касается микропористых проб, следует выбирать максимально допустимое давление.

В Таблице 1 приведены относительные погрешности для различных значений  $C$ , рассчитанные из уравнения (19) при  $P/P_0 = 0.3$ . При  $C = 100$  относительная погрешность составляет 2%.

**Таблица 1**

Сравнение одно- и многоточечного варианта метода БЭТ

$C$	Относительная погрешность
1	0,70
10	0,19
50	0,04
100	0,02
1000	0,002
$\infty$	0

Перед использованием однотоочечного варианта для измерения площади поверхности следует определить  $C$  из кривой ВЕТ для многоточечного варианта.

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad (19)$$

где  $s$  и  $i$  – наклон и отсекаемый отрезок, снятые с кривой ВЕТ. Естественно, что однотоочечный вариант можно использовать для материалов такого же состава. Если  $C$  известна, для повышения точности можно скорректировать полученный результат с помощью уравнения (18).

## **2.5. Определение пористости**

Существует много типов пористых систем. И в различных образцах, и в одном и том же образце отдельные поры могут значительно различаться как по форме, так и по размеру. Особый интерес во многих случаях может представлять поперечный размер пор, например, диаметр цилиндрических пор или расстояние между стенками щелевидных пор. Классификация пор, принятая Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) (Таблица 2) основана на следующем принципе: каждый интервал размеров пор соответствует характерным адсорбционным свойствам, находящим свое выражение в изотермах адсорбции.

Таблица 2.

Классификация пор по размерам

Название пор	Размеры пор, нм
Микропоры	< 2
Мезопоры	2 - 50
Макропоры	> 50

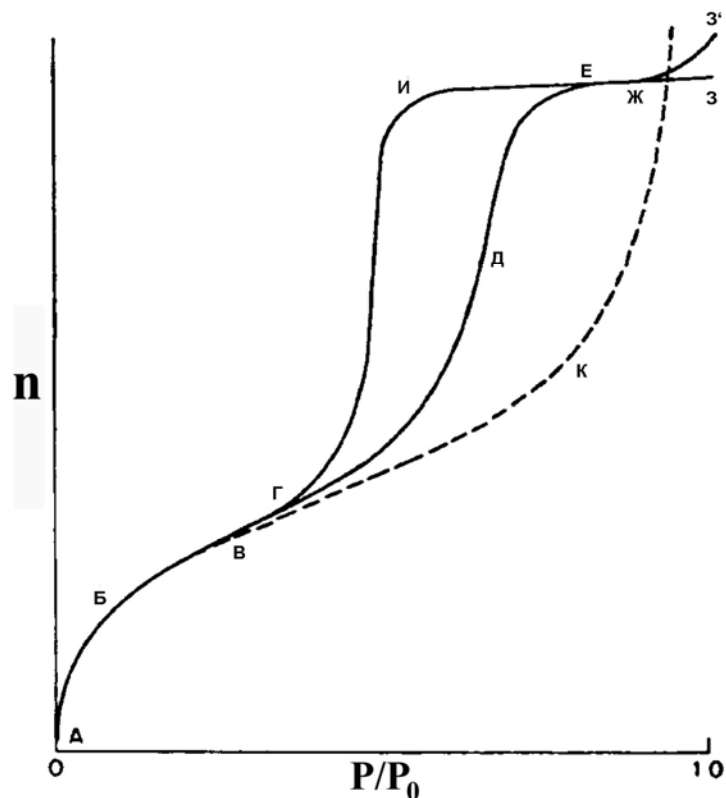
В микропорах благодаря близости стенок пор потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами значительно больше, чем в более широких порах, и величина адсорбции при данном относительном давлении соответственно также больше. В мезопорах происходит капиллярная конденсация; на изотермах наблюдается характерная петля гистерезиса. Диаметр макропор соответствует давлению вблизи  $P/P_0 = 1$ , поэтому возможность определения диаметра макропор зависит от точности измерения давлений в этом диапазоне.

Граница между различными классами не является жестко определенной, поскольку она зависит и от формы пор, и от природы (особенно поляризуемости) молекул адсорбата. Так, наибольший размер пор (и соответственно наибольшее  $p/p_0$ ), при котором еще наблюдается увеличение адсорбции, т.е. верхний предел размеров микропор, к различным адсорбтивам может быть различным.

Часто характерное для микропор возрастание потенциала взаимодействия и, как следствие, возрастание адсорбции прекращаются при таком относительном давлении (и соответствующем размере пор), которое еще не достигает  $P/P_0$  начала петли гистерезиса. Поэтому в последние годы микропоры принято подразделять на очень узкие – так называемые ультрамикропоры, для которых характерен эффект возрастания адсорбции, - и супермикропоры, которые находятся в интервале между ультрамикропорами и мезопорами.

### 2.5.1. Изотермы адсорбции для пористых систем

Изучение пористой структуры мезопористых твердых тел тесно связано с интерпретацией изотерм адсорбции IV типа. Действительно, этот тип изотерм характерен именно для адсорбции в мезопорах. В области низких давлений (участок АБВ на рис. 6) изотерм IV и II типа идентичны друг другу. Однако, начиная с некоторой точки изотерма IV типа отклоняется вверх (ВГД), а затем при более высоких давлениях ее наклон уменьшается (ДЕЖ). При приближении к давлению насыщенных паров величина адсорбции может слегка изменяться (вдоль кривой ЕЖЗ) или же заметно возрастать (ЖЗ').



**Рис. 5.** Изотерма адсорбции/десорбции IV типа.

Характерный признак изотермы IV типа – наличие петли гистерезиса. Форма петли может быть различной для разных адсорбционных систем; однако, как видно из рис. 6, величина адсорбции при любом данном относительном давлении для десорбционной ветви (ЕИГ) всегда больше, чем для адсорбционной (ГДЕ). Петля является воспроизводимой, если десорбция начинается с точки, расположенной выше точки Е, которая представляет собой верхнюю точку петли.

IV тип изотерм адсорбции часто наблюдается для неорганических оксидов и других пористых тел. Интерпретируя эти изотермы, особенно изотермы адсорбции азота при 77 К, можно с приемлимой точностью оценить удельную поверхность и получить приблизительную характеристику распределения пор по размерам. Большинство экспериментально полученных изотерм имеют петлю гистерезиса. Чтобы интерпретировать эти изотермы, Зигмонди предложил *теорию капиллярной конденсации*, которая в той или иной форме служила основой практически всех теоретических анализов изотерм IV типа. Согласно термодинамическим соотношениям, равновесное давление пара  $P$  над вогнутым мениском жидкости должно быть меньше, чем давление насыщенного пара  $P_0$  при той же температуре. Это означает, что в порах твердого тела пар способен конденсироваться в жидкость, даже если его относительное давление меньше единицы. Для применения к адсорбционным данным используют уравнение Кельвина:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma V_L}{r_m RT} \quad (20)$$

где  $P/P_0$  – относительное давление пара, находящегося в равновесии с мениском, имеющим радиус кривизны  $r_m$ ;  $\gamma$  и  $V_L$  – поверхностное натяжение и молярный объем жидкого адсорбтива соответственно;  $R$  и  $T$  применяются в их обычном значении.

Модель Зигмонди, которой наиболее широко пользуются и сегодня, подразумевает, что в начальной части изотермы (АБВ на рис. 6) адсорбция ограничена лишь образованием тонкого слоя на стенках пор. Точка Г (у основания петли гистерезиса) соответствует началу капиллярной конденсации в наиболее тонких порах. По мере возрастания давления заполняются все более широкие поры, пока наконец при давлении насыщенного пара вся система не окажется заполненной конденсатом.

Следуя Зигмонди, все первые исследователи допускали, что поры имеют цилиндрическую форму и что краевой угол смачивания равен нулю, так что мениск является полусферическим. В этом случае средний радиус кривизны  $r_m$  равен радиусу поры за вычетом толщины адсорбционной пленки на ее стенках. Применяя уравнение Кельвина, можно вычислить по точке Г основания петли гистерезиса минимальный радиус пор, в которых имеет место капиллярная конденсация. Этот минимальный радиус зависит от природы изучаемого образца, однако он редко бывает меньше, чем  $\sim 1$  нм. Верхний предел применимости уравнений Кельвина  $r_m \approx 200$  нм установлен практически; он определяется экспериментальными трудностями измерения очень малого снижения давления паров. Корректность определения размеров мезопор в пределах от  $\sim 1$  до  $\sim 200$  нм определяется, таким образом, применимостью в этом интервале классических уравнений, описывающих капиллярные явления, особенно уравнения Кельвина.

### 2.5.2. Гистерезис адсорбции - десорбции

Описанные в литературе петли гистерезиса (рис. 4) имеют различную форму. Их классификация, впервые предложенная де Бэром в 1958 г., оказалась полезной, но последующий анализ показал, что с петлями типа С и D едва ли придется когда-либо иметь дело. Более того, в завершающей верхней части петли типа В адсорбционная ветвь никогда не поднимается вертикально при давлении насыщения, как это показано в схеме де Бэра. Поэтому в модифицированном варианте классификации петли типа С и D опущены, а верхняя часть петли типа В изменена. Однако поскольку обозначение «петля типа Е» прочно утвердилось в литературе, мы оставили его, хотя это привело к нарушению последовательности обозначений.

### 2.5.3. Объем пор и их средний радиус

Общий объем пор получается из количества газа, адсорбированного при относительном давлении близким к единице, в предположении, что поры затем будут заполнены жидким адсорбатом. Если твердое вещество не содержит макропор, изотерма остается почти горизонтальной в диапазоне  $P/P_0$ , приближающемся к 1 и объем пор в этом случае определяется хорошо. Однако, при наличии макропор изотерма круто поднимается вблизи  $P/P_0 = 1$  и может даже получить почти вертикальное направление. В этом случае истинного объема пор определить не удастся. С помощью уравнения (20) объем адсорбированного азота ( $V_{ads}$ ) можно преобразовать в объем содержащегося в порах жидкого азота ( $V_{liq}$ ):

$$V_{liq} = \frac{P_a \cdot V_{ads} \cdot V_m}{R \cdot T} \quad (21)$$

где  $P_a$  и  $T$  – давление и температура окружающей среды,  $V_m$  – молярный объем жидкого адсорбата (для азота  $V_m = 34.7 \text{ см}^3/\text{моль}$ ).

Поскольку количество пор, не заполненных азотом при относительном давлении равном 1 незначительно по сравнению с общим объемом пор и площадью поверхности образца, из объема пор можно рассчитать их средний размер. Например, принимая цилиндрическую форму пор (гистерезис типа А), средний радиус пор можно представить как

$$r_p = \frac{2V_{liq}}{S} \quad (22)$$

где  $V_{liq}$  – получено из (21), а  $S$  – площадь поверхности BET.

При другой геометрии пор необходимо знать крутизну гистерезиса и изотерму адсорбции/десорбции.

### 2.5.4. Распределение пор по размерам

Из капиллярно-конденсационной области изотерм IV типа можно установить распределение пор по размерам. Поскольку вне зависимости от выбора метода расчета распределения пор по размерам прежде всего необходимо решить вопрос о верхней границе интервала, в котором проводятся эти расчеты, остановимся сначала на этой проблеме. Фактически речь идет о том, что на изотерме необходимо выбрать точку, соответствующую точке Ж на рис. 6, для которой можно считать заполненными все мезопоры. Если дальнейший ход изотермы соответствует отрезку ЖЗ, то, следовательно, никаких других пор, которые необходимо было бы рассматривать, нет. Однако, если изотерма описывается поднимающимся отрезком ЖЗ', этот подъем обычно настолько крутой, что использовать уравнение Кельвина в этой области представляется

нецелесообразным, поскольку результаты расчета окажутся слишком неточными.

Выбор верхней границы довольно произволен. В качестве верхнего предела часто используют относительное давление 0.95, что соответствует для модели цилиндрических пор  $r_p = 20$  нм, а  $P/P_0 = 0.90$  ( $r_p = 10$  нм) принимают уже сравнительно редко. Однако различие между этими двумя пределами, вероятно, не столь велико, как может показаться на первый взгляд, так как во многих пористых системах объем пор радиусом выше 10 нм относительно мал. Во всяком случае расчеты по уравнению Кельвина в этом интервале становятся менее точными, так что для пор такого размера может быть более предпочтительными другие методы (например, ртутная порометрия).

Предложено несколько методов вычисления распределения пор по размерам (см. таблицу 3), в которых учитывается адсорбционный вклад. Все они связаны с детальными расчетами и требуют введения той или иной стадии допущений о модели пор. Так называемый безмодельный метод Брунауэра представляет собой попытку обойтись без модели пор, чтобы упростить вычисления.

Процедура расчетов предполагает воображаемое освобождение пор при ступенчатом снижении относительного давления, начиная от той точки изотермы, которая, как было указано, соответствует полностью заполненной мезопористой системе. Для изотерм, имеющих петлю гистерезиса типа А или Е (было показано, что расчеты размеров пор для петель типа В ненадежны), за начальную точку во многих случаях принимают точку изотермы, соответствующую относительному давлению 0.95.

### 2.5.5. Мезопористые системы

Распределение пор по объему с учетом их размера (диаметра) называется распределением пор по размерам. Для определения такого распределения изотерма десорбции адсорбента предпочтительнее изотермы адсорбции. Десорбционная ветвь изотермы для того же объема газа представляет меньшее относительное давление, т.е. используются меньшие энергии. Таким образом, изотерма десорбции ближе к истинному термодинамическому равновесию. Тем не менее, в некоторых случаях, например, для образцов с гистерезисом типа Е, рекомендуется использование изотермы адсорбции. NOVA допускает использование в процессе анализа как одной, так и другой ветви изотермы. Во всех случаях анализа распределения пор по размерам в качестве адсорбата используется азот как наиболее подходящий и хорошо изученный.

Расчет размеров мезопор производится с помощью уравнения Кельвина для пор цилиндрического вида. Перепишем это уравнение в виде:

$$r_m = \frac{-2\gamma \cdot V_L}{R \cdot T \cdot \ln(P/P_0)} \quad (20')$$

Напомним, что  $\gamma$  - поверхностное натяжение азота в точке кипения ( $8.85 \cdot 10^7$  Дж/см<sup>3</sup> при 77К),  $V_L$  – молярный объем жидкого азота (34.7 см<sup>3</sup>/моль),  $T$  – температура кипения азота (77К),  $P/P_0$  – относительное давление азота,  $r_m$  – радиус пор по Кельвину/

Вводя соответствующие постоянные для азота, преобразуем (20'):

$$r_m = \frac{4,15}{\log(P_0/P)}, \text{ \AA} \quad (23)$$

Радиус пор по Кельвину ( $r_m$ ) – это радиус при котором в порах происходит конденсация при относительном давлении  $P/P_0$ . Поскольку перед началом конденсации имеет место некоторая адсорбция на стенках пор,  $r_m$  не является истинным радиусом пор, тем более, что при десорбции адсорбированный слой остается на стенках при испарении. Истинный радиус пор вычисляется по уравнению:

$$r_p = r_m + t \quad (24)$$

где  $t$  – толщина адсорбированного слоя.

Эту статистическую величину  $t$  можно считать равной  $3,54 \cdot (V_{ads}/V_m)$ , где 3,54 Å – толщина молекулярного слоя азота, а  $V_{ads}/V_m$  – отношение объема адсорбированного азота при данном относительном давлении к объему, необходимому для создания сплошного монослоя на непористом образце такого же состава. Более удобный метод определения  $t$  предложен Хэлси в виде уравнения (25) и его также можно использовать в программе NOVA для расчета распределения размеров пор.

$$t = 3,54 \cdot \left[ \frac{5}{2,303 \cdot \log(P_0/P)} \right]^{1/3}, \text{ \AA} \quad (25)$$

Система обработки данных NOVA рассчитывает распределение пор по размерам, используя метод, предложенный Барретом, Джойнером и Халендой – ВЈН (Barrett, Joyner и Halenda).

Другой доступный NOVA для расчета метод основан на уравнении Бэра (Boer):

$$t = \left[ \frac{13,99}{0,034 + \log(P_0/P)} \right]^{1/2}, \text{ \AA} \quad (26)$$

и уравнении для сорбции на углероде:

$$t_{CB} = 0,88 \cdot (P/P_0)^2 + 6,45 \cdot (P/P_0) + 2,98, \text{ \AA} \quad (27)$$

### 2.5.6. Метод Баррета – Джойнера - Халенды

Если начальное относительное давление  $(P/P_0)$  близко к 1, все поры заполнены жидкостью. В самых крупных порах радиуса  $r_{p1}$  присутствует физически адсорбированный слой молекул азота толщиной  $t_l$ . Внутри этого слоя имеются капиллярные каналы радиуса  $r_m$ , через которые, при снижении  $P/P_0$  происходит испарение. Соотношение между объемом пор  $V_{p1}$  и объемом внутренних капилляров  $V_m$  (по Кельвину) представляется уравнением:

$$V_{p1} = \frac{V_{m1} \cdot r_{p1}^2}{r_{m1}^2} \quad (28)$$

При снижении относительного давления с  $(P/P_0)_1$  до  $(P/P_0)_2$  с поверхности десорбируется объем  $V_l$ . Этот объем жидкости составляет не только ту жидкость, которая заполняла самые крупные поры, но также и некоторое количество жидкости за счет снижения толщины физически адсорбированного слоя на величину  $\Delta t_l$ . За счет такого уменьшения относительного давления изменение толщины слоя составляет, в среднем  $\Delta t_l/2$ . Объем самых крупных пор можно выразить как:

$$V_{p1} = V_1 \cdot \left( \frac{r_{p1}}{r_{m1} + \frac{\Delta t_l}{2}} \right)^2 \quad (29)$$

При последующем снижении относительного давления до  $(P/P_0)_3$  объем десорбированной жидкости составит из жидкости, заполнявшей поры следующего (менее крупного) размера, и жидкости, образовавшейся за счет дальнейшего снижения толщины физически адсорбированного слоя из самых крупных пор. Этот объем жидкости можно выразить:

$$V_{p2} = \left( \frac{r_{p2}}{r_{m2} + \frac{\Delta t_2}{2}} \right)^2 \cdot (V_2 - V_{\Delta t_2}) \quad (30)$$

$V_{\Delta t_2}$  можно выразить как

$$V_{\Delta t_2} = \Delta t_2 \cdot A_{C_1} \quad (31)$$

где  $A_{C_1}$  – это площадь уже опорожненных пор, из которых физически адсорбированный газ десорбировался.

Уравнение (31) можно обобщить для любой последующей стадии десорбции:

$$V_{\Delta t_n} = \Delta t_n \cdot \sum_{j=1}^{n-1} A_{C_j} \quad (32)$$

Сумма в уравнении (32) – это суммарная средняя площадь опорожнившихся за счет десорбции пор. Подстановка общего значения  $V_{\Delta t_n}$  в



уравнение (30) позволяет произвести расчет объема пор при различных относительных давлениях.

$$V_{pn} = \left( \frac{r_{pn}}{r_{Kn} + \frac{\Delta t_n}{2}} \right)^2 \cdot \left( \Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \right) \quad (33)$$

Поскольку площадь  $A_c$  для любого размера пор не является постоянной величиной, а изменяется с каждым уменьшением  $P/P_0$ , ее следует оценить.

Площадь каждой поры  $A_p$  – величина постоянная и ее можно рассчитать из объема поры, если принять за основу цилиндрическую геометрию пор.

$$A_p = \frac{2V_p}{r_p} \quad (34)$$

Теперь, поскольку для каждого шага процесса десорбции известно значение  $A_p$ , площадь пор можно накопительно суммировать. Метод ВЖН рассчитывает  $\sum A c_j$  для каждого шага изменения давления следующим образом:

Предполагается, что все поры, освободившиеся от конденсата при снижении относительного давления имеют средний радиус  $\bar{r}$ , рассчитанный из полученных по уравнению Кельвина (20') наибольшего и наименьшего значений радиусов на шаг снижения  $P/P_0$ . Средний радиус капилляров рассчитывается как:

$$\bar{r}_c = \bar{r}_p - t_r \quad (35)$$

где  $t_r$  – это адсорбированного слоя для пор среднего радиуса для данного шага снижения относительного давления и рассчитывается из уравнения (36).

Значение “с” в уравнении (32) вычисляется из:

$$c = \frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_p} = \frac{\bar{r}_p - t_r}{\bar{r}_p} \quad (36)$$

Уравнение (33) теперь можно использовать совместно с уравнением (36) для наилучшего расчета распределения пор по размерам. Примеры вычисления распределения пор по размерам находятся в разделе 5.3. «Обработка результатов».

### 3. Техническое описание

Прибор для измерения сорбции газов NOVA 4200e произведен фирмой Quantachrome, специализирующейся на оборудовании для исследования площади поверхности, пористости и плотности веществ (<http://www.quantachrome.com>). Отличительной особенностью серии NOVA является отсутствие необходимости определения свободного пространства ячейки с образцом, что позволяет отказаться от использования гелия для таких измерений. Количество станций дегазации и измерений в приборах серии NOVA варьируются от 1 (NOVA 1000e, NOVA 1200e) до 4 (NOVA 4000e, NOVA 4200e) в зависимости от модели. Помимо измерений с использованием азота в качестве адсорбата (NOVA N000e) некоторые модели предполагают возможность проведения измерений с использованием других газов - Ar, CO<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и др. (NOVA N200e).

Для проведения измерений также необходимо наличие источника вакуума (насос) и адсорбата (напр. баллон с необходимым газом). Приборы серии NOVA предполагают как работу в автономном режиме, так и с подсоединением компьютера для более удобного ввода параметров съемки и вывода данных для обработки.

#### 3.1. Характеристики прибора Quantachrome NOVA 4200e

**Количество станций дегазации:** 4

Температура дегазации: 25-450 °C,  $\pm 5$  °C

**Количество станций измерений:** 4

Точность измерений давления: 0,016 мм.рт.ст,  $2 \cdot 10^{-5}$  P<sub>0</sub>

Измеряемая площадь поверхности (м<sup>2</sup>/г):

минимальная: 0.01

максимальная: >2,000

Диаметр пор: 3.5 - 2,000 Å

Минимальный измеряемый объем пор:  $2,2 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>

**Прибор позволяет получать следующие данные об образце:**

- Изотермы адсорбции-десорбции
- Площадь поверхности: Одноточечный метод BET
- Площадь поверхности: Многоточечный метод BET
- Площадь микропор
- Объем микропор
- Распределение мезо- и макропор по размерам: Модель ВЈН
- Фрактальная размерность
- Плотность образца

### 3.2. Анализатор сорбции газов



**Рис. 6.** (1) Анализатор сорбции газов Quantachrome NOVA 4200e. (2) Панель состояния системы. (3) Зажимы. (4) Контроллер нагревательных оболочек. (5) Ячейки и вкладыши. (6) Встроенная клавиатура.

Прибор для анализа сорбции газов Quntachrome 4200e изображен на рис. 6. Данная модель прибора совмещает в себе как установку для подготовки образцов к съемке (4 станции дегазации), так и измерительную часть (4 станции съемки). Станции дегазации снабжены двумя нагревательными оболочками, позволяющими проводить дегазацию при температурах от комнатной до 450 °С, а так же набором дополнительных приспособлений для активации поверхности образца в токе газа-адсорбата. Нагревательные оболочки и соответствующие им термодпары подключаются в специальные разъемы, находящиеся в нижней части блока дегазации. Одновременно возможно проведение дегазации и съемки до восьми образцов.

Прибор снабжен встроенными клавиатурой и жидкокристаллическим дисплеем (40 знаков, 4 строки, рис. 6.6), позволяющим проводить все операции по съемке образцов и выводу данных без применения дополнительного вычислительного оборудования. Чуть выше дисплея находятся контроллеры станций дегазации, позволяющих задавать температуру дегазации с точностью до 1 °С. Под клавиатурой находится 3.5-дюймовый дисковод для загрузочной дискеты и вывода данных при работе без компьютера, а так же разъем для подключения стандартной клавиатуры.

В верхней части прибора расположена панель (рис. 6.2), указывающая состояние системы в данный момент. Состояние клапанов индицируется свечением индикаторов. Если индикатор горит, соответствующий клапан открыт, если индикатор не горит – клапан закрыт.

### **3.3. Ячейки и зажимы**

Для съемки образцов применяются специальные ячейки (рис. 6.5) и соответствующие им переходники и зажимы (рис. 6.3), позволяющие надежно фиксировать ячейку в приборе без пропускания газа извне. В зависимости от объема, занимаемого пробой, а так же среднего времени съемки ячейки могут быть различного вида. В стандартной комплектации прибор поставляется вместе с зажимами и ячейками диаметром 9 мм. Конструкция прибора позволяет применять так же зажимы для ячеек диаметром 6 и 12 мм. Кроме того, ячейки могут различаться как по длине (для более коротких съемок и особых конструкций сосудов Дьюара можно использовать укороченные ячейки длиной 152 мм, а для продолжительных съемок – ячейки длиной 286 мм), так и по форме (для больших объемов образцов используются ячейки со сферической полостью, увеличивающей объем). Для уменьшения нерабочего объема ячейки используется специальный вкладыш (рис. 6.5). Перед измерениями ячейки должны быть откалиброваны (см. раздел 5.3 “Калибровка ячеек”).

### **3.4. Вакуум**

Вакуумная линия подключается к штуцеру на задней стенке прибора. Насос должен обеспечивать вакуум не хуже 10 миллиторр. Насос следует расположить в непосредственной близости к прибору, чтобы вакуумная линия была как можно короче.

### **3.5. Газ-адсорбат**

Для стандартного анализа ВЕТ и анализа размеров пор необходим один баллон с азотом высокой чистоты (не менее 99,99%). К баллону присоединяется двухступенчатый регулятор давления с диафрагмой из нержавеющей стали. Выход регулятора соединяется с входным штуцером газа на задней стенке прибора. Давление в линии подачи инертного газа должно составлять 10 psig (70 кПа или около 0,8 кг/см<sup>2</sup>). В некоторых моделях допускается применение других некоррозионных газов— аргон, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и др.

### **3.6. Сосуд Дьюара**

Для съемки изотерм адсорбции и десорбции (анализ по методу ВЈН) необходимо использовать сосуды Дьюара, способных хранить жидкий азот на протяжении 30 часов и более. Для анализа образца по методу ВЕТ, ограничения на время хранения азота существенно ниже. Сосуд Дьюара помещается на время съемки в подвижный держатель (рис. 6.7). При проведении длительных анализов сосуд Дьюара должен использоваться с дополнительной крышкой-уловителем пара. (см. также гаву 7 “Правила безопасности”).

## 4. Съемка образца

### 4.1. Подготовка прибора к съемке

Выключатель питания расположен с левой стороны корпуса прибора. Перед включением необходимо убедиться, что прибор подключен к газовому баллону и давление на редукторе равно 10 psig, включить насос, а так же проверить наличие загрузочной дискеты в дисководе (нижняя часть приборной панели, под клавиатурой). Сразу после запуска прибора происходит автоматическое тестирование системы. После появления на экране титульной заставки

Quantachrome NOVA 4200  
Multi-Station – Any Gas  
High Speed Gas Sorption Analyser  
Version 6.0

прибор готов к работе. Нажатие любой клавиши на встроенной клавиатуре переводит пользователя в основное меню.

\*\*\* MAIN MENU \*\*\*

(1) ANALYSIS	MENU	(4) UPGRADE
(2) CALIBRATION	MENU	
(3) CONTROL PANEL	MENU	

### 4.2. Требования к образцам

Подготавливаемая навеска образца должна в полной мере характеризовать исследуемый образец. Поскольку дегазация и время съемки длятся в течение нескольких часов, исследуемый образец должен быть стабилен в течение длительного времени при соответствующих условиях: не должно происходить разрушения, агломерации частиц, фазовых превращений, возгонки при низких давлениях.

Для качественного анализа количество образца, помещаемого в ячейку, должно соответствовать площади поверхности не менее 2 м<sup>2</sup> в случае измерения площади по методу BET, и 15-20 м<sup>2</sup> при измерении пористости по методу ВЈН. Таким образом, если ожидаемая площадь образца равна нескольким десяткам квадратных метров на грамм (от 10 м<sup>2</sup>/г), рекомендуемая масса навески для измерения площади поверхности составляет более 0.2 г. Следует отметить, что использование больших масс навесок в случае образцов с большими площадями поверхности (масса навески соответствует более 50 м<sup>2</sup>) так же не рекомендуется ввиду сильного увеличения количества сорбируемого газа и, как следствие, времени съемки.

Образец засыпается в предварительно взвешенную ячейку и помещается в станцию дегазации.

### 4.3. Дегазация

В случае дегазации при нагревании после закрепления ячеек с образцом в станции дегазации ячейки необходимо поместить в нагревательную оболочку и надежно их зафиксировать. Также необходимо убедиться, что и нагреватели и термодпары подключены в соответствующие разъемы, а нерабочие станции дегазации закрыты заглушками.

Включение дегазации образца осуществляется с помощью встроенной в прибор клавиатуры. Для этого в основном меню выбирается следующая последовательность операций:

(3) CONTROL PANEL → (2) DEGAS STATION → (1) YES → (1,2) VACUUM/FLOW DEGAS

*** MAIN MENU ***	
(1) ANALYSIS	MENU (4)
UPGRADE	
(2) CALIBRATION	MENU
(3) CONTROL PANEL MENU	

(1) COMM./DATE/TIME	(5)
SYSTEM MANAGER	
(2) DEGAS STATION	(6) CHANGE TANK
(3) MEASURE OPTIONS	(7)
DISK UTILITIES	
(4) ADSORBATE SETUP	(8)
MANUAL MODE	

*** DEGAS STATIONS ***	
LOAD THE DEGASSER?	
(1) YES	(2) NO

*** DEGAS TYPE SELECTION ***	
(1) VACUUM DEGAS	
(2) FLOW DEGAS	

PLACE SAMPLE CELL(S) IN DEGASSER PLUG ANY UNUSED DEGAS STATION(S) PRESS ANY KEY WHEN READY...
---

В случае дегазации в вакууме после осуществления этих операций прибор откачивает газ из ячейки до давления ниже 35 мм.рт.ст. Далее необходимо на контроллере температур дегазации (рис. 6.4) задать необходимое значение (от комнатной до 450 °С) и включить нагрев.

Несмотря на то, что образцы лучше дегазировать при максимальных температурах, следует внимательно отнестись к выбору температуры и длительности дегазации. Так температуру дегазации следует выбирать заведомо ниже температур, при которых исследуемый образец плавится, возгоняется, претерпевает фазовые или структурные изменения. Если для большинства оксидных материалов температура не оказывает решающего значения, то для некоторых гидроксидов, органических веществ и др. приходится проводить дегазацию при низких температурах, вплоть до комнатной. Длительность дегазации выбирается исходя из температуры дегазации и особенностей исследуемого вещества. Обычно дегазация проводится на протяжении нескольких часов.

Выключение дегазации так же осуществляется через встроенную клавиатуру. В случае работающей станции дегазации при выборе подменю (3) CONTROL PANEL → (2) DEGAS STATION возникает следующее меню.

\*\*\* DEGAS STATIONS \*\*\*

VACUUM DEGASSING IN  
PROGRESS

UNLOAD THE DEGASSER?

**(1) YES (2) NO**

\*\*\* DEGAS STATIONS \*\*\*

REMOVE SAMPLE SELL(S) FROM  
DEGASSER

PLUG UNUSED DEGAS STATION(S)

PRESS ANY KEY WHEN READY...

После отключения станций дегазации и выключения нагревателей необходимо дать ячейке остыть до комнатной температуры, извлечь ее из прибора и взвесить. По разнице масс ячейки после дегазации и пустой ячейки находится масса высушенного дегазированного образца. Эту массу необходимо знать на последующих этапах исследования. Далее ячейка помещается в станцию для измерений.

#### **4.4. Подготовка к измерению**

В качестве обязательных этапов, предшествующих измерению, выступают подготовка, дегазация и взвешивание образца. В качестве дополнительных операций можно выделить измерение  $P_0$  и плотности



образца. Данные этапы могут быть опущены, если для измерения используется постоянное значение  $P_0$  и известна плотность образца.

### Измерение $P_0$

Для измерения  $P_0$  возможно использование только станции дегазации А с ячейкой без вкладыша. Измеренное значение в дальнейшем может быть использовано для съемки.

Измерение  $P_0$  осуществляется с помощью последующих команд:

3) CONTROL PANEL → (3) MEASURE OPTIONS → (1) DAILY P0 → → (1) YES

*** MAIN MENU ***		
(1) ANALYSIS	MENU	(4)
UPGRADE		
(2) CALIBRATION	MENU	
<b>(3) CONTROL PANEL MENU</b>		

(1) COMM./DATE/TIME	(5) SYSTEM MANAGER
(2) DEGAS STATION	(6) CHANGE TANK
<b>(3) MEASURE OPTIONS</b>	(7) DISK UTILITIES
(4) ADSORBATE SETUP	(8)
MANUAL MODE	

*** MEASURE OPTIONS ***	
(1) DENSITY	
<b>(2) DAILY P0</b>	

*** MEASURE DAILY P0 ***	
CHECK LEVEL OF COOLANT IN DEWAR.	
PLACE EMPTY CELL (NO FILLER ROD) IN STATION A.	
PROCEED? (1) YES (2) NO	

### Измерение плотности:

Если плотность образца неизвестна, можно ее измерить, используя соответствующую функцию прибора. Для этого необходима калиброванная ячейка с большим шариком. Увеличение навески образца повышает точность измерения, поэтому данную процедуру следует проводить только при достаточно большой массе навески. Поскольку значение плотности используется исключительно для пересчета объема ячейки, нет необходимости в высокоточном измерении плотности. Данная опция рассчитана на использование полученной плотности только для задания параметров съемки на данном приборе. Для более точных измерений следует применять другие методики.

Измерение плотности образца осуществляется с помощью последующих команд:

(3) CONTROL PANEL → (3) MEASURE OPTIONS → (1) DENSITY → (1-4) STATION (A-D) → YES → [ввод массы навески]

\*\*\* MEASURE OPTIONS \*\*\*  
(1) **DENSITY**  
(2) DAILY P0

\*\*\* DENSITY MEASUREMENT \*\*\*  
WHICH STATION WILL BE USED?  
(1) STATION A      (3) STATION C  
(2) STATION B      (4) STATION D

USE A CALIBRATED CELL WITH  
ROD AND FILL  
¾ OF CELL WITH SAMPLE ON  
STATION A.  
CONTINUE?  
(1) **YES** (2) NO

ENTER SAMPL WEIGHT [g]:

### Измерение образца:

В отличие от дегазации, введение параметров съемки и запуск измерений может осуществляться не только с встроенного блока управления, но и с компьютера. Поскольку использование компьютера значительно упрощает и делает более наглядным процесс введения программы съемки и обработки результатов, эти пункты будут рассмотрены в главе 5: «Программное обеспечение NOVA Win-2.1». До использования программы запуска измерений необходимо убедиться, что ячейки с исследуемыми образцами надежно закреплены в станции измерения, сосуд Дьюара помещен на подвижной платформе и заполнен азотом.

## 5. Программное обеспечение NOVA Win-2.1

Для более удобной работы с анализатором сорбции газов предусмотрено использование компьютера. Для этого необходимо установить программу NOVA Win-2.1 или более новую версию. Применение данной программы значительно облегчает проведение измерений и, что более значительно, обработку полученных результатов. Программное обеспечение поставляется вместе с прибором.

### 5.1. Меню программы

При запуске программа запрашивает имя пользователя. После введения имени выводится основное окно программы (рис. 7).



Рис. 7. Основное окно программы NOVA Win-2.1

Меню **File**, **Edit**, **Window** и **Help** аналогичны подобным меню в большинстве программ.

Меню **Data Reduction** позволяет менять некоторые параметры вывода данных. Для большинства стандартных случаев могут быть использованы настройки по умолчанию.

Меню **Configure** позволяет выбрать адсорбат (азот, аргон, диоксид углерода, бутан или ввести параметры другого газа), выбрать папку для автоматического сохранения файлов, создать стандартные шаблоны отчетов и др.

### 5.2. Осуществление съемки

Основные команды, требуемые для работы с прибором, находятся в меню **Operation**. **Operation** содержит следующие подменю: **Start analysis**,

Upload data, Calibrate cell, Instrument status, Instrument settings и Show Instrument message.

### Start analysis

**Start analysis** позволяет выбрать параметры съемки и начать измерения. При выборе подменю появляется дополнительное окно (рис. 8)

The screenshot shows the 'Start Analysis' window with the 'Common' tab selected. The 'Operator ID' is 'Alexander' and 'Adsorbate Gas' is 'Nitrogen'. Under 'Sample Volume', 'Calculate' is selected. 'Thermal delay (30+)' is set to 30 seconds. In the 'Po option' section, 'Enter' is selected with a value of 760.00 mmHg. At the bottom, 'Active stations' A, B, and C are checked. The 'Start' button is disabled, while 'Load Preset', 'Save Preset', 'OK', 'Cancel', and 'Help' are active.

Рис. 8. Окно Start Analysis программы NOVA Win-2.1.

Закладка **Common** (рис. 8) позволяет ввести общие параметры съемки, не зависящие от образца, такие как:

- **adsorbate gas:** используемый газ-адсорбат. По умолчанию в поле газа-адсорбата стоит азот, так же можно выбрать аргон, диоксид углерода, бутан или любые другие газы, параметры которых вручную можно установить с помощью меню **Configure**.
- **sample volume:** метод расчета объема образца, требуемый для оценки незаполненного объема ячейки. Вычисление объема возможно как с использованием известного значения плотности образца (**calculate**), так и с измеренным в течение анализа (**Measure**).
- **P<sub>0</sub> Options:** значение P<sub>0</sub> может быть измерено до съемки образца (**Measure**), введено оператором (**Enter**), взято последнее значение из памяти прибора (**Daily**), вычислено в течение съемки (**Calculate**), использовано стандартное значение (**Default**, задается в меню **Data Reduction**) или измерено в течение съемки, через определенные интервалы (**Continuous**). В случае измерения давления в течение съемки необходимо так же поместить пустую ячейку без вкладыша в станцию измерения, указанную на встроенном в прибор дисплее.
- **Thermal delay (30+):** минимальное количество времени в секундах между поднятием сосуда Дьюара (начало охлаждения ячеек с образцами) и началом съемки. Обычно выбирается от 30 секунд для обычных ячеек

с небольшой массой навески до 180 секунд для ячеек со сферической полостью, способных вместить большие количества образца.

Закладка **Stations** используется для введения параметров, относящихся непосредственно к образцам и используемым для съемок ячейкам. При нажатии закладки Station появляются дополнительные закладки **Sample**, **Points**, **Equilibrium** и **Reporting**. В правом верхнем углу окна появляется дополнительно указатель ячейки (**Station**). Следует обратить внимание на то, что изменяемые параметры относятся только к ячейке, указанной в правом верхнем углу. Для каждой ячейки параметры съемки должны вводиться отдельно.

При активации закладки **Sample** появляется следующее окно:

The screenshot shows the 'Start Analysis' window with the 'Sample' tab selected. The 'File Name' field contains 'Sample\_1'. The 'ID' and 'Description' fields also contain 'Sample\_1'. The 'Weight' field is set to '0.10000' with a unit of 'g'. The 'Density' field is set to '3.0000' with a unit of 'g/mL'. The 'Sample cell' is a dropdown menu. The 'Comment' field is empty. On the right, there is a 'Station' dropdown menu set to 'A'. At the bottom, there are buttons for 'Load Station', 'Save Station', 'Load Preset', 'Save Preset', 'Start', 'OK', 'Cancel', and 'Help'. Below these buttons, there are checkboxes for 'Active stations' A, B, C, and D.

**Рис. 9.** Закладка Station/Sample окна Start Analysis программы NOVA Win-2.1.

В поле **File Name**, **ID** и **Description** указываются название файла, в котором будет сохранена информация об измерении, название образца и описание образа, соответственно.

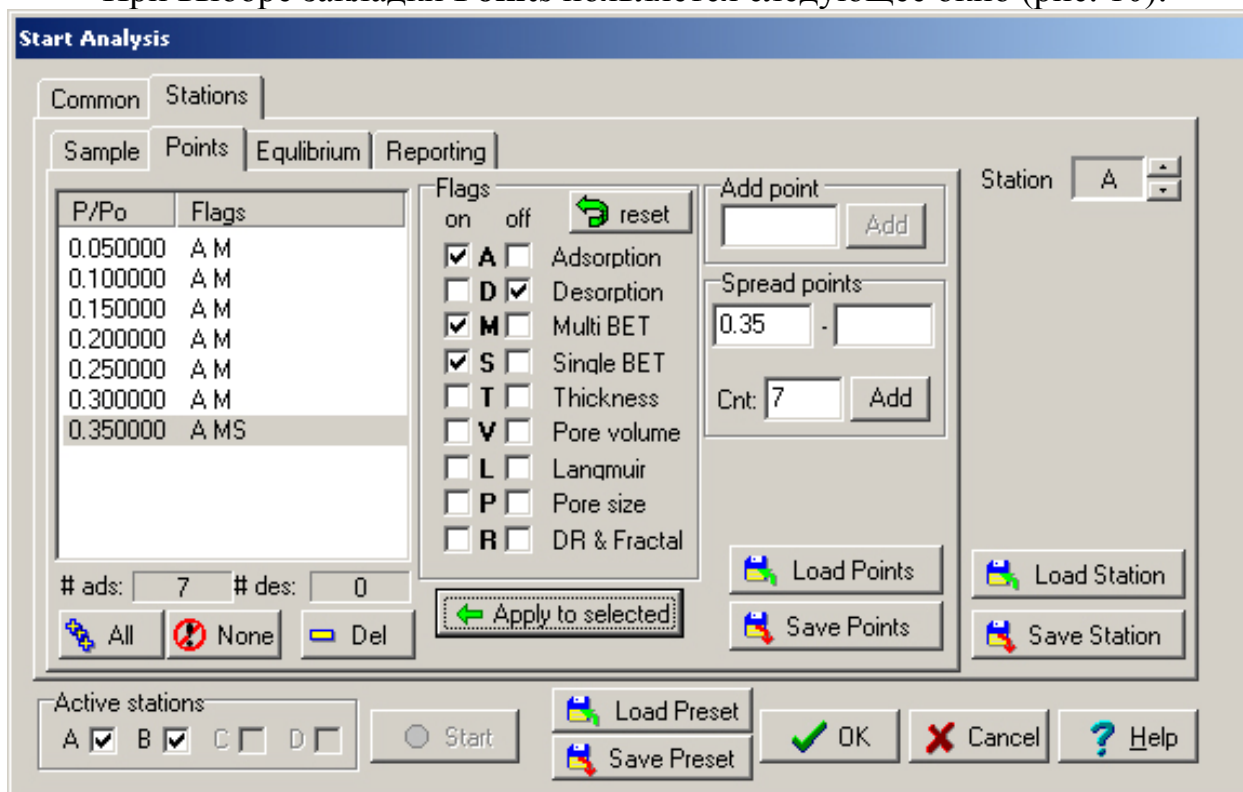
В поле **Weight** нужно указать массу навески, полученную как разницу масс пустой ячейки и ячейки с образцом после дегазации (см. пункт «Дегазация образца. Меню прибора»).

В поле **Density** указывается плотность образца. Данная опция доступна только в том случае, если для оценки объема образца используется расчетное значение (см. меню **Common, Sample Volume**).

В поле **Sample cell** указывается номер ячейки, в которой будет проводится анализ. Используемая ячейка должна быть предварительно откалибрована, а ее параметры сохранены под определенным номером.

**Comment** – любые комментарии.

При выборе закладки **Points** появляется следующее окно (рис. 10):



**Рис. 10.** Закладка Station/Points окна Start Analysis программы NOVA Win-2.1.

В этом окне задается программа съемки образца. Как и в случае закладки **Stations** программа задается только для указанной ячейки.

В левой части окна располагается поле, заполняемое программой автоматически. В нем отображены все точки программы (колонка P/P0) и указаны, для каких моделей расчета используется та или иная точка (колонка **Flags**).

Значение P/P0 задается для каждой точки с помощью поля **Add Points**. Существует возможность как вводить программу поточечно, так и в виде интервалов с равномерно распределенными точками. В последнем случае используется опция **Spread Points**, в которой указываются граничные точки интервала и количество точек на этот интервал.

Перед введением точки рекомендуется указать модели расчета, в которых данная точка будет использована. Это осуществляется с помощью поля **Flags**, в котором указывается с помощью флагов принадлежность этой точки к ветке адсорбции или десорбции (флаги **A** и **D**, при выборе одного из них второй отключается автоматически), а так же модели расчета (остальные флаги будут рассмотрены в пункте, посвященном обработке результатов). Следует отметить, что эту процедуру можно проводить во время обработки результатов, однако указание флагов во время введения параметров съемки позволяет сократить время обработки результатов. Тем не менее изменение флагов во время обработки результатов иногда является необходимым,

например, при выборе участка линейности уравнения BET в случае отклонения его от линейного в стандартном диапазоне.

После того как введено значение P/P0 и указаны флаги для точки необходимо нажать кнопку **Add**, после чего точка перемещается в поле программы. В поле **# ads** и **# des** указывается количество введенных точек для построения кривой адсорбции и десорбции, соответственно. Кнопки **All** и **None** позволяют выделить все точки или снять выделение, кнопка **Del** – удалить выделенные точки. Выделение может осуществляться так же нажатием левой клавиши мыши. Для удобства работы оператора программа позволяет сохранить текущий набор точек (**Save points**), а так же использовать для съемки ранее сохраненный (**Load Points**) набор точек. Простейший пример программы указан ниже. Данная программа позволяет измерять удельную площадь поверхности по одно- и многоточечному методу BET, в диапазоне линейности уравнения BET для большинства систем:

0.05	A,M
0.10	A,M
0.15	A,M
0.20	A,M
0.25	A,M
0.30	A,M
0.35	A,S,M

При выборе закладки **Equilibrium** появляется следующее окно (рис.11):

The screenshot shows the 'Start Analysis' window with the 'Equilibrium' tab selected. The window is divided into several sections. At the top, there are tabs for 'Common', 'Stations', 'Sample', 'Points', 'Equilibrium', and 'Reporting'. The 'Equilibrium' tab is active. Below the tabs, there are input fields for 'Adsorption' and 'Desorption' for three parameters: 'Pressure tolerance(0.05-2.0)', 'Equilibration time (12-1800)', and 'Equilibration timeout(2\*equ - 5400)'. The units are 'mmHg', 'sec', and 'sec' respectively. There are 'Load Station' and 'Save Station' buttons. At the bottom, there are 'Active stations' checkboxes for A, B, C, D, a 'Start' button, 'Load Preset', 'Save Preset', 'OK', 'Cancel', and 'Help' buttons.

**Рис. 11.** Закладка Station/Equilibrium окна Start Analysis программы NOVA Win-2.1.

В полях этого окна необходимо указать некоторые значения, относящиеся к установлению равновесия в точках съемки. Так в поле **Pressure Tolerance** указывается допустимое отклонение при достижении давления, указанного для данной точки в программе. В поле **Equilibration time** указывается время установления равновесия, в течение которого давление не должно отклоняться на величину большую, чем указано в поле **Pressure Tolerance**. В случае недостижения значения Р в течение времени **Equilibration Timeout** снимается текущее значение давления и объема сорбированного газа. Все параметры установления равновесия могут быть указаны для изотерм адсорбции и десорбции по отдельности. Следует отметить, что для веществ, характеризующихся большой площадью поверхности или большим объемом пор, следует подбирать большие времена установления равновесия.

При выборе закладки **Reporting** появляется следующее окно (рис.12):

The screenshot shows the 'Start Analysis' dialog box with the 'Reporting' tab selected. The 'Auto report' dropdown is set to 'demo.isotherm' and the 'Auto print' checkbox is checked. The 'Sample Preparation Information' section contains three input fields: 'Outgas time' (10.0 hours), 'Outgas temperature' (300 C), and 'Ambient temperature' (25.0 K). On the right side, there is a 'Station' dropdown menu set to 'A' and buttons for 'Load Station' and 'Save Station'. At the bottom, the 'Active stations' section shows checkboxes for A, B, C, and D, all of which are checked. There is also a 'Start' button, 'Load Preset' and 'Save Preset' buttons, and 'OK', 'Cancel', and 'Help' buttons.

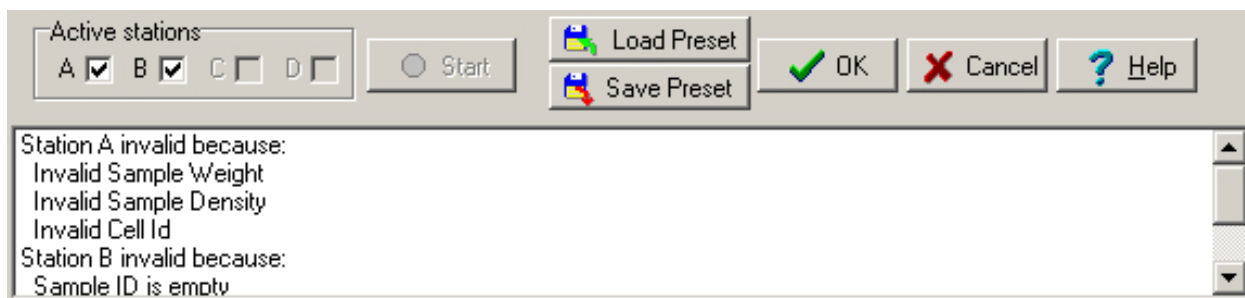
**Рис. 12.** Закладка Station/Reporting окна Start Analysis программы NOVA Win-2.1.

В этом окне указываются некоторые параметра вывода данных. Так по окончании съемки программа может выдать отчет (поле **Auto report**), заполненный по одной из стандартных форм или с использованием форм, настроенных пользователем (меню **Configure/Manage reports**). Данный отчет в зависимости от флага в поле **Auto print** может быть выведен только на экране, дополнительно распечатан на принтере или конвертирован в PDF файл. Так же для отчета необходимо указать время дегазации (**Outgas time**),



температуру дегазации (**Outgas Temperature**) и температуру, при которой проводились измерения (**Ambient temperature**). Данные значения не используются в расчетах, они необходимы только для указания в стандартных формах отчетов.

В случае, если какие-то параметры, необходимые для съемки, не введены, в нижней части окна появляется поле с предупреждениями, в котором указаны необходимые к заполнению поля (рис. 13), а кнопка начала измерений (**Start**) недоступна.

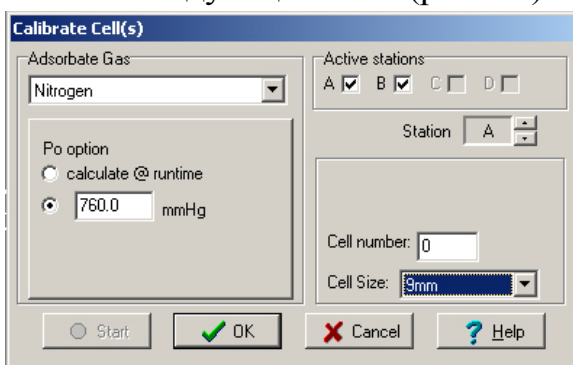


**Рис. 13.** Окно предупреждений программы NOVA Win-2.1.

Выход из подменю **Start Analysis** без измерений осуществляется кнопкой **Ok** (изменения параметров съемки сохраняются) или **Cancel** (без сохранения изменений). Все параметры съемок могут быть сохранены для каждой станции по отдельности (**Save station**) и быть восстановлены (**Load Station**). Перед съемкой (кнопка **Start**) необходимо убедиться, что напротив наименований используемых станций съемок установлены флаги (**Active Station**), а напротив не используемых флаги отсутствуют. Так же необходимо убедиться, что в соответствующих станциях закреплены ячейки, а пустые станции закрыты стальными заглушками, сосуд Дьюара помещён на подвижную платформу, а жидкого азота в нем достаточно для проведения измерений.

### 5.3 Калибровка ячеек

Подменю **Calibrate cell** позволяет проводить калибровку ячеек. При выборе подменю появляется следующее окно (рис. 14):



**Рис. 14.** Окно калибровки ячеек программы NOVA Win-2.1.

В поле **Adsorbate Gas** указывается газ, с помощью которого калибруется ячейка. Необходимо калибровать ячейку с тем же адсорбатом, который используется при съемке образцов, в случае использования нескольких газов на каждый адсорбат ячейка калибруется отдельно.

В поле **P0 options** задается значение P0 или предлагается измерить его в процессе калибровки.

В поле **Active Station** указываются все станции, в которых закреплены калибруемые ячейки. Далее для каждой ячейки, находящейся в станции измерений, указанной в поле **Station** задается номер, под которым будут сохранены параметры калибровки (от 1 до 100), и размер ячейки (6, 9, 12 мм).

Выход из подменю **Calibrate Cell** без измерений осуществляется кнопкой **Ok** (изменения параметров калибровки сохраняются) или **Cancel** (без сохранения изменений). Начало калибровки осуществляется нажатием кнопки **Start**. В случае, если какие-то параметры калибровки не введены или введены неправильно, появляется дополнительное окно предупреждений, а кнопка начала калибровки (**Start**) не доступна.

Следует отметить, что калибровку периодически необходимо повторять. Для каждого сочетания ячейки, станции дегазации и газа-адсорбата калибровка проводится отдельно. Номер калибровки ячейки указывается в поле **Sample cell** закладки **Station/Sample** окна **Start Analysis**.

Остальные подменю меню **Operation** при проведении стандартных измерений практически не используются. Необходимо только отметить, что при помощи подменю **Instrument Status** можно вызвать окно, в котором указаны текущее состояние станций измерений, а подменю **Show Instrument Message** вызывает окно со всеми предыдущими шагами работы станции дегазаций и измерений.

## 5.4 Обработка результатов

Данные измерений образца сохраняются в файлах специального формата (\*.qps) в папке C:\QCdata\physisorb (данный путь устанавливается по умолчанию, оператор может

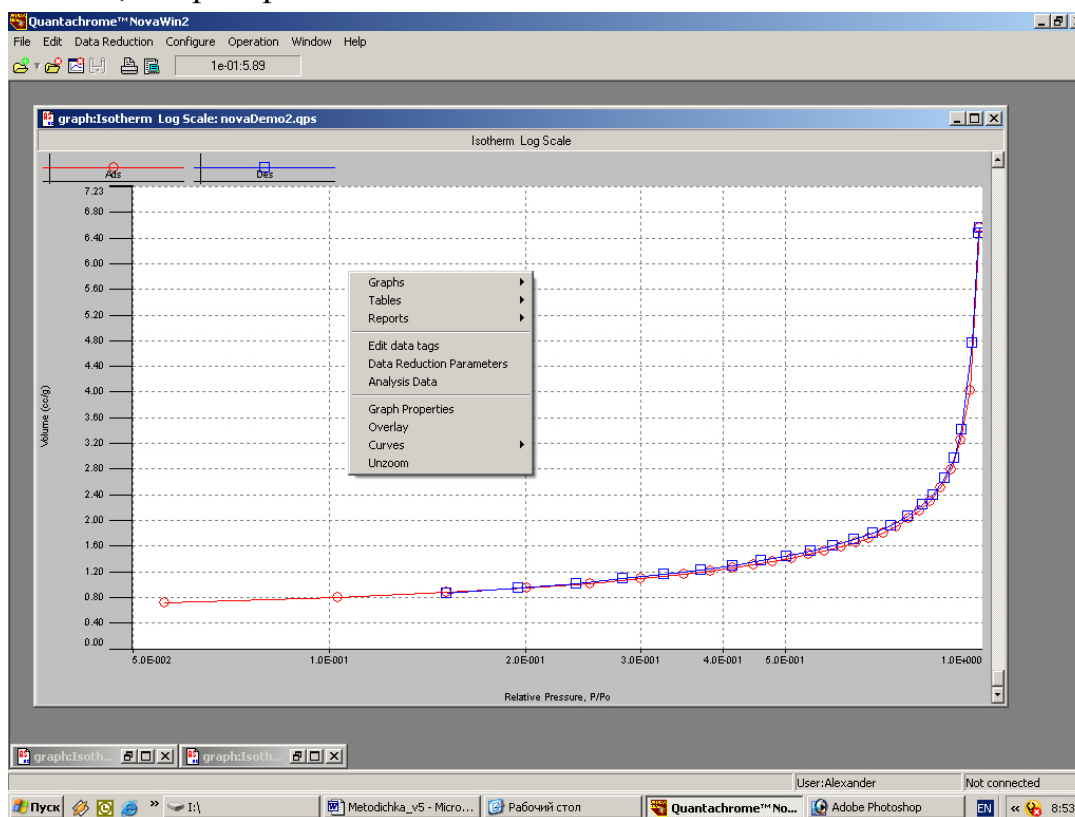


Рис. 15. Меню обработки результатов программы NOVA Win-2.1..

изменить его при установке или в подменю **Configure/Set data folders**). Обработка результатов, как и съемка, осуществляется с помощью программы NOVA Win-2.1. При открытии файла появляется окно с изотермой адсорбции-десорбции в логарифмической шкале (рис. 15). Всплывающее меню обработки результатов вызывается нажатием правой клавиши мыши в поле окна, соответствующего файла.

Подменю **Graphs** (рис. 16) позволяет в графическом виде выводить данные об образце. Подменю **Isotherm** позволяет выводить графики изотерм адсорбции-десорбции в линейной и логарифмической шкалах. Остальные подменю позволяют выбрать ту или иную модель для

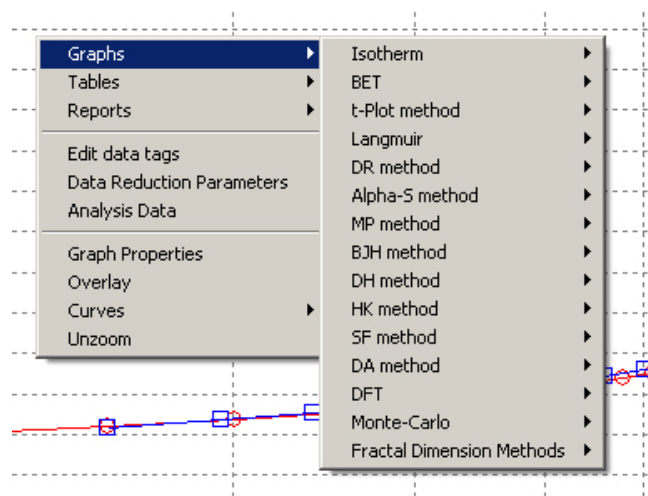
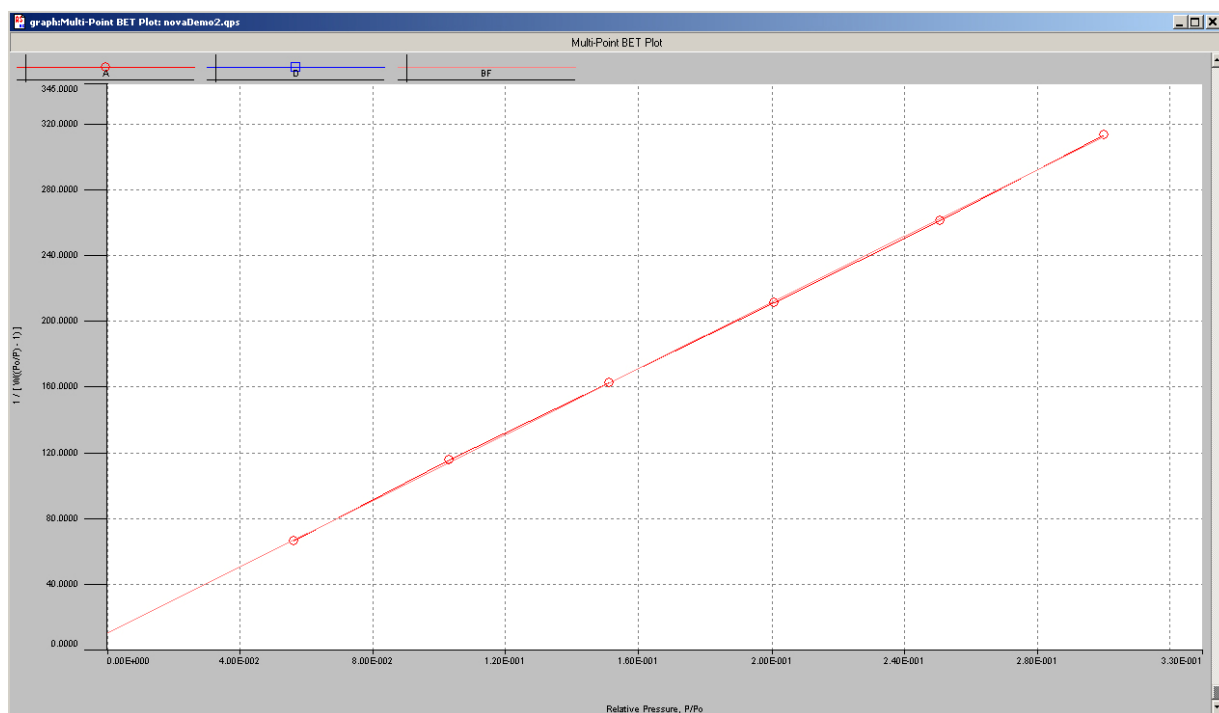


Рис. 16. Подменю **Graphs** меню обработки результатов

обработки результатов. Так подменю **BET/multi-point BET plot** выводит в новом окне график уравнения BET в выбранном интервале давлений (рис. 17).



**Рис. 17.** Окно подменю **BET/multi-point BET plot** меню **Graph**.

Данный график позволяет убедиться в линейности уравнения BET на выбранном участке, что является необходимым условием для применения этой модели. В случае если крайние точки отклоняются от линейного графика возможна дополнительная корректировка диапазона давлений, в котором рассчитывается площадь по многоточечной модели BET.

В случае, когда график изотерм адсорбции и десорбции имеет ярко выраженные ступени (изотерма 4-го типа, рис. 17), возможно вычисление распределения пор по размерам с применением модели ВЖН. Подменю **Graph/BJH method** позволяет выводить распределение пор по размерам в различных видах. При выборе пункта **Graph/BJH method/Desorption/dV(r)** в новом окне выводиться график, где по оси X указывается радиус пор, а по оси Y – объем пор, соответствующих данному радиусу (синий график, рис.18). Помимо графика объема пустот, приходящегося на поры определенного радиуса, возможно вывести в графическом виде площадь, приходящуюся на стенки пор определенного размера (**Graph/BJH method/Desorption/dS(r)**), а так же вышеуказанные зависимости в логарифмической шкале.

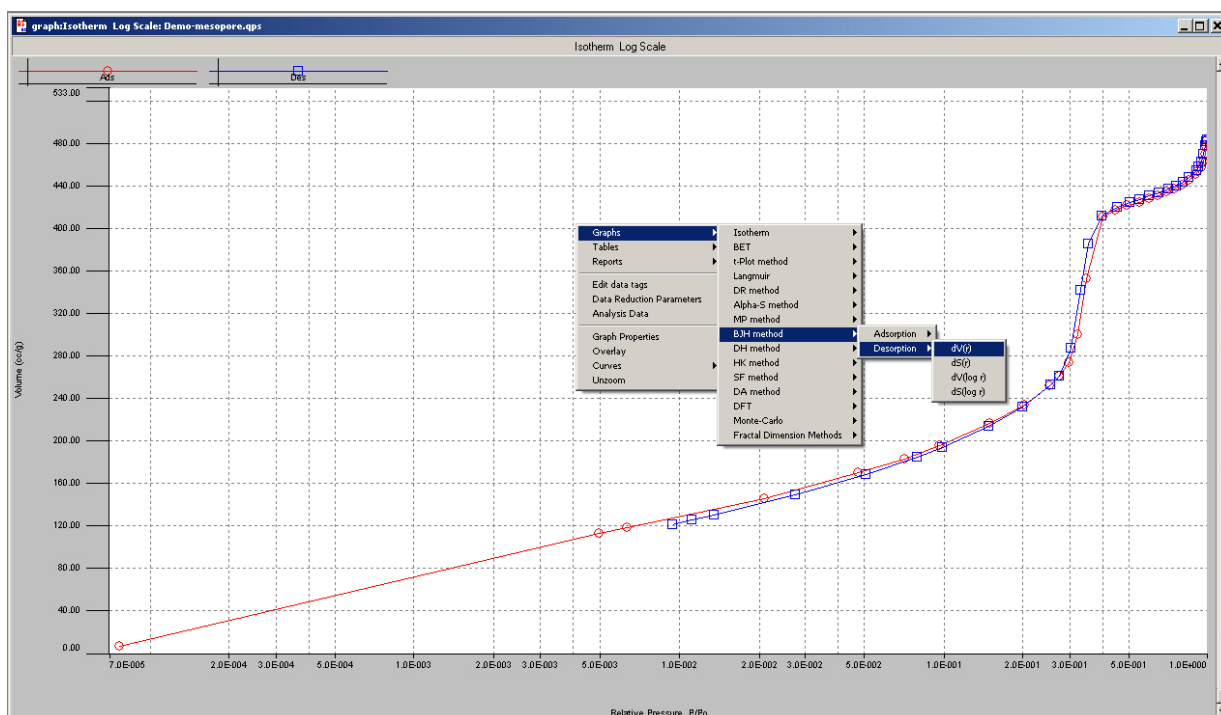


Рис. 18. Окно с изотермой 4-го типа и подменю BJH method.

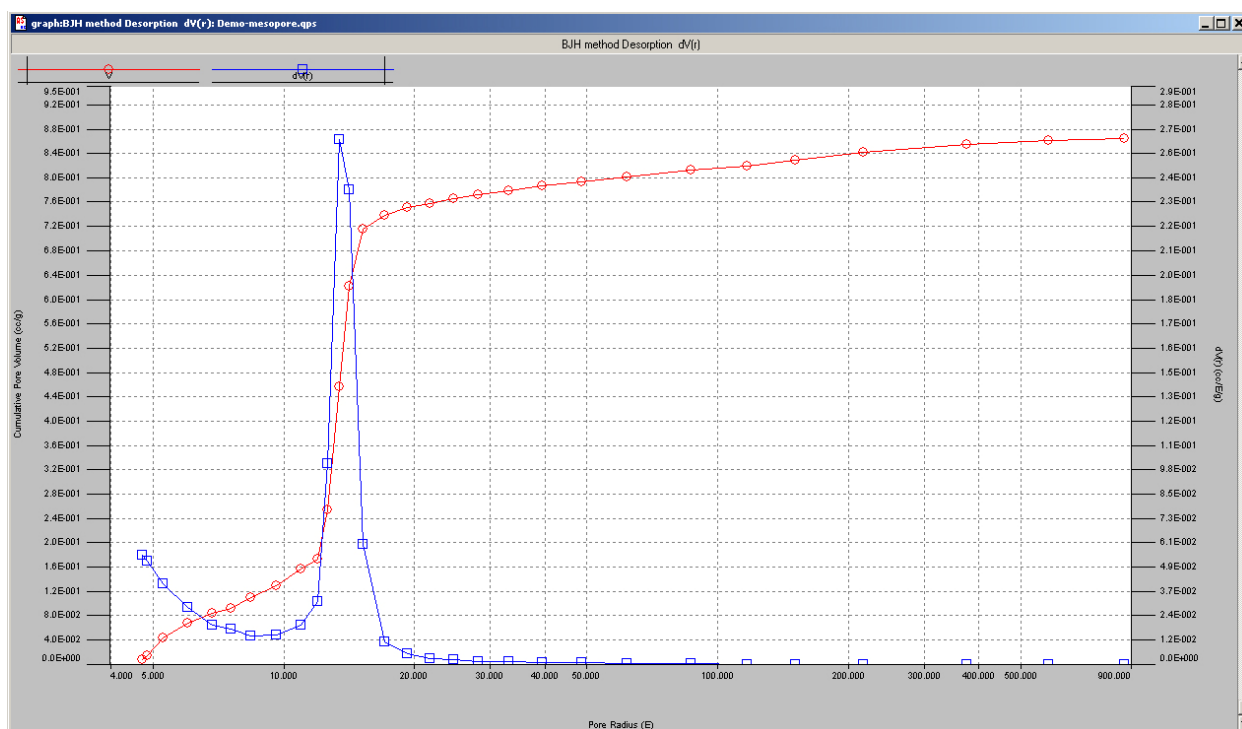


Рис. 19. График распределения пор по размерам для мезопористых структур.

Помимо моделей BET и ВЖН программа позволяет производить расчет площади и параметров пористости с привлечением некоторых других распространенных моделей. Основные модели, их применение и ограничения описаны в таблице 3.

Таблица 3.

Основные модели расчета, используемые для обработки результатов

Методы, модели	Применение	Ограничения
Метод Лэнгмюра	Площадь микропористых образцов (изотермы I типа)	Отсутствие микро- и мезопор
Метод BET	Площадь поверхности	Не учитывает вклад микропор
Метод ВЈН	Распределение мезо- и макропор по размерам	Максимальный определяемый размер пор зависит от точности прибора
t-метод Хэлси	Объем микропор в присутствии пор большего диаметра	
Метод Дубинина-Радушкевича (DR)	площади поверхности микропор	
Alpha-S метод	Объем микропор	
Метод Дубинина-Астахова (DA)	распределение микропор по размерам	
DFT (Density Functional Theory)	определять распределение пор по размерам	Диапазон зависит от пары сорбент-адсорбат
Измерение фрактальной размерности (NK, FHH)	Измерение фрактальной размерности	

Подменю **Tables** меню обработки результатов содержит в себе аналогичные пункты, что и **Graphs**, и позволяет выводить результаты обработки в текстовом виде. Так при выборе подменю BET/Multi-point BET в отдельном окне появляются значения, исходя из которых строится график BET, параметры линеаризованного графика и площадь, рассчитанная по модели BET (рис. 20).

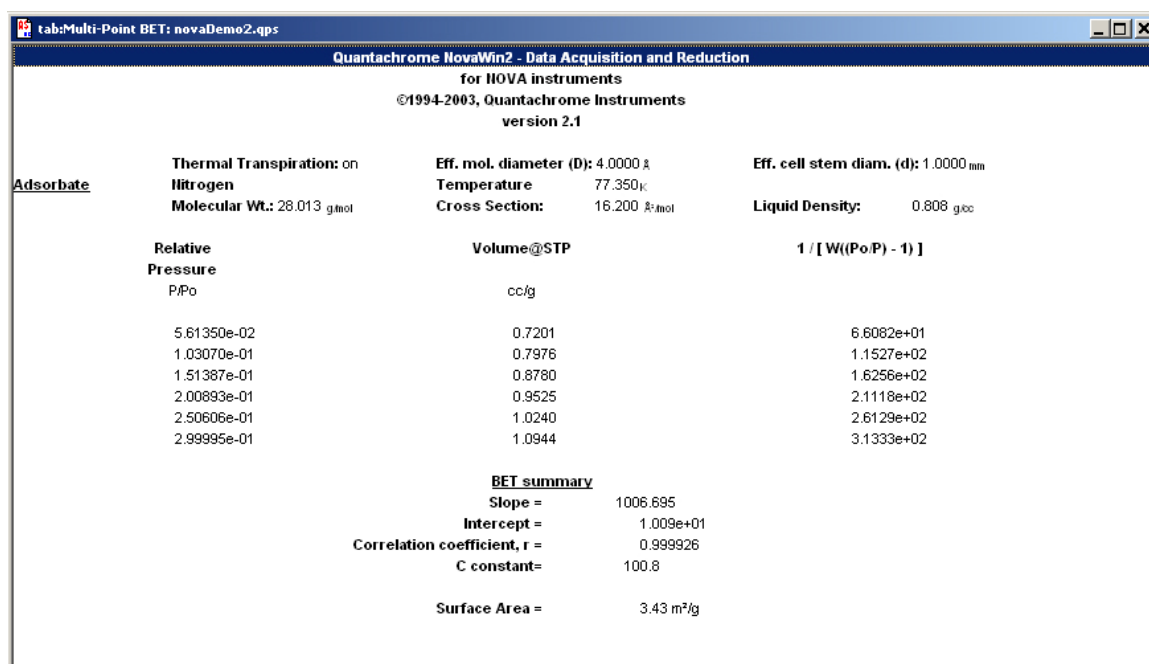


Рис. 20. Расчетные данные площади поверхности (модель BET).

Выведенные таким образом данные можно копировать и использовать их для обработки и построения графиков в других программах (напр. Excel, Origin и др.).

Подменю **Reports** позволяет выводить данные в форме стандартных отчетов или отчетов, настроенных пользователем.

Подменю **Edit Data Tags** позволяет указывать, какие точки графика будут использованы при применении тех или иных моделей расчета. При выборе **Edit Data Tags** появляется следующее окно (рис. 21):

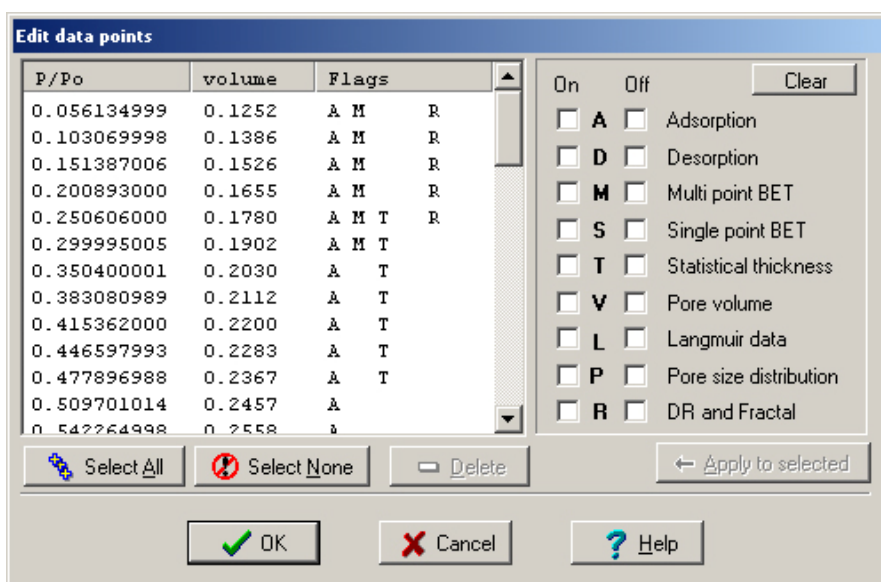


Рис. 21. Окно Edit Data Points.

Выделение точек (левая клавиша мыши, **Select all**), снятие выделения (**Select None**), удаление точек (**Delete**) осуществляется так же как и в подменю **Operation/Start Analysis/Stations/Points**. Подключение тех или иных флагов в правой части окна позволяет задавать модель расчета, в которых используется указанная точка. Флаги A и D обсуждались в предыдущей главе.

**Флаг M.** Указывает, что данная точка будет использована при расчете площади поверхности по многоточечному методу BET. Обычно для многоточечного метода BET выбирают диапазон 0.05-0.35 P/P0, однако если график отклоняется от линейного, меню **Edit Data Points** позволяет изменять диапазон, с которого берутся точки для BET, уже после измерений. Критерием правильного выбора диапазона является линейность графика. В случае если линейный участок подобрать не удастся, модель BET нельзя корректно применять к полученным данным. Обычно это происходит при малой массе навески для образцов с небольшой удельной поверхностью (общая площадь навески менее 2 м<sup>2</sup>).

**Флаг S.** Указывает, что данная точка будет использована при расчете площади поверхности по одноточечному методу BET. Данную опцию рекомендуется применять только для сокращения времени, потраченного на



съемку одного образца, при условии, что график ВЕТ в выбранном интервале заведомо линеен и пересекает ось Y как можно ближе к началу координат.

**Флаг Т.** Флаг Т необходим для подключения большинства альтернативных моделей сорбции газов.

**Флаг V.** Указывает, что точка используется при расчете объема пор.

**Флаг L.** Указывает, что точка может быть использована при расчете по модели Ленгмюра.

**Флаг P.** Указывает, что точка будет использована при расчете диаметра пор. Данный флаг обычно ставится на весь диапазон измерений, что соответствует наиболее широкому диапазону распределения пор по размерам. Точки с флагом P используются только при расчете пор по модели ВJН. Для модели ВJН более предпочтительна изотерма десорбции.

**Флаг R.** Указывает, что точка будет использоваться для расчета фрактальной размерности или вычислений с помощью модели Дубинина-Радushкевича (DR method).

Подменю **Data reduction parameters** полностью аналогично описанному в главе «Меню программы NOVA Win-2.1» и позволяет менять некоторые параметры применяемых моделей. Для большинства случаев достаточно параметров, настроенных по умолчанию.

Подменю **Analysis Data** выводит на экран окно с информацией о проведенных измерениях образца (рис. 22).

Остальные подменю меню обработки результатов направлены на работу с графиками и в целом аналогичны подобным

командам в стандартных редакторах (напр., Excel, Origin и т.п.).

Analysis Data	
Instrument:	NOVA
Instrument version:	8.03
Station:	A
Date:	2006/01/28
DAT File:	N612703.DAT
Cell ID:	5
Software Version:	2.00
Operator:	andre
Sample ID:	asv_MFI_002
Description:	asv_MFI_002
Weight:	0.036840 g
Volume:	0.01842 cc
Density:	2.00000 g/cc
Comments:	Calibrated OK
Analysis	
Duration:	159.00 minutes
Adsorbate gas:	Nitrogen
Bath temperature:	273.00 K
Ambient temperature:	300.00 K
Outgas time:	10.00 hours
Outgas temperature:	350.00 C
Po:	753.80 mmHg
Adsorption Desorption	
Pressure tolerance	0.050
Equilibration time	60
Equilibrium timeout	240

Рис. 22. Окно Analysis Data.

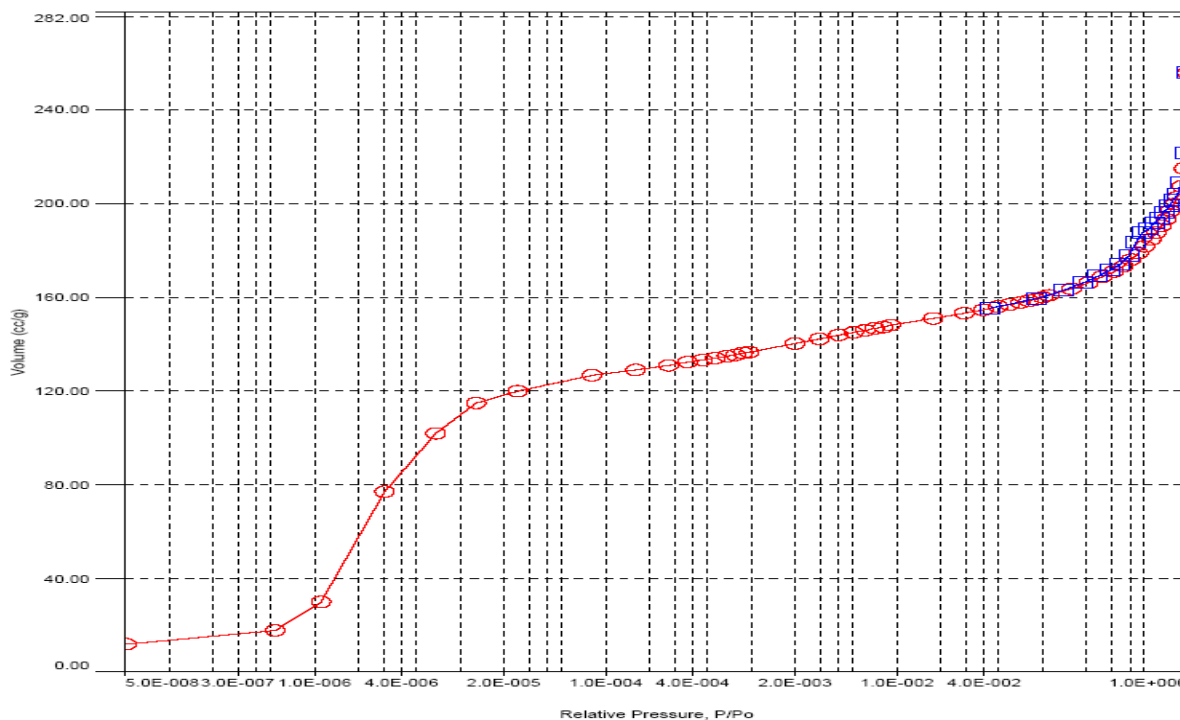


## 6. Примеры

Несмотря на то, что для получения полной информации об образце измерения площади поверхности и пористости рекомендуется сочетать с другими методами анализа, такими как РФА, малоугловое рассеивание рентгеновского излучения, электронная, оптическая и зондовая микроскопия, часть информации об образце может быть получена с применением только капиллярной сорбции газов. Далее будет приведен ряд примеров, включая реальные кривые измерений, проведенных на рассматриваемом приборе, и микроструктуры соответствующих объектов – современных материалов, исследуемых на ФНМ МГУ им.М.В.Ломоносова.

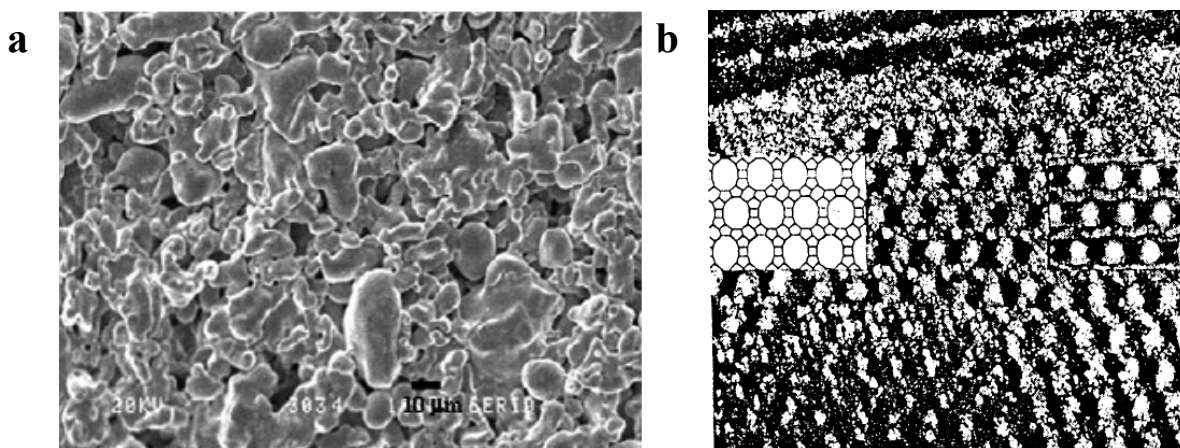
### 6.1. Микропористые материалы

На рис. 23 приведена типичная изотерма адсорбции и десорбции, характерная для цеолитов. Необходимо обратить внимание на характерный участок кривой в диапазоне малых давлений. Значительное увеличение количества сорбируемого газа в области давлений ниже области ВЕТ свидетельствует о наличии микропор, заполнение которых происходит еще на стадии формирования монослоя и, обычно, полностью заканчивается



**Рис. 23.** Пример изотермы, получаемой для микропористых материалов (изотерма I-го типа).

до формирования второго слоя. Для подобных образцов рекомендуется применять расчет площади по модели Ленгмюра, так как модель BET не принимает в расчет вклад внутренней поверхности микропор. Так для данного образца площадь, рассчитанная с использованием метода Ленгмюра, составляет около  $900 \text{ м}^2$ , в то время как площадь, оцениваемая по методу BET, не превышает  $450 \text{ м}^2$ . Пример данных сканирующей микроскопии цеолитов представлен на рис. 24а. На фотографии можно увидеть кристаллы цеолита, однако даже при использовании просвечивающей микроскопии не всегда удастся обнаружить поры ввиду их малого размера (менее  $1 \text{ нм}$ ). Увидеть поры малых размеров позволяет только микроскопия высокого разрешения (рис. 24б).



**Рис. 24.** Данные сканирующей микроскопии (а) и просвечивающей микроскопии высокого разрешения (б) для цеолитов.

## 6.2. Непористые материалы

Вещества, характеризующиеся изотермами второго типа, встречаются наиболее часто (начиная от высокоплотных керамик и заканчивая мелкодисперсными образцами). Помимо непористых материалов некоторыми элементами изотерм 2-го типа обладают и некоторые пористые материалы. Так в случае цеолита (рис. 23) наличие элементов изотермы второго типа обусловлено вкладом внешней поверхности кристаллитов, сорбирующей азот в соответствии с моделью BET. В случае непористых материалов изотерма адсорбции-десорбции выглядит следующим образом (рис. 25):

Поскольку изотерма 2-го типа не отражает никаких структурных особенностей, кроме как отсутствие микро- и мезопор, какие-либо выводы об образце или серии образцов можно сделать только исходя из значений площади поверхности. Обычно для характеристики изотерм данного типа применима модель BET.

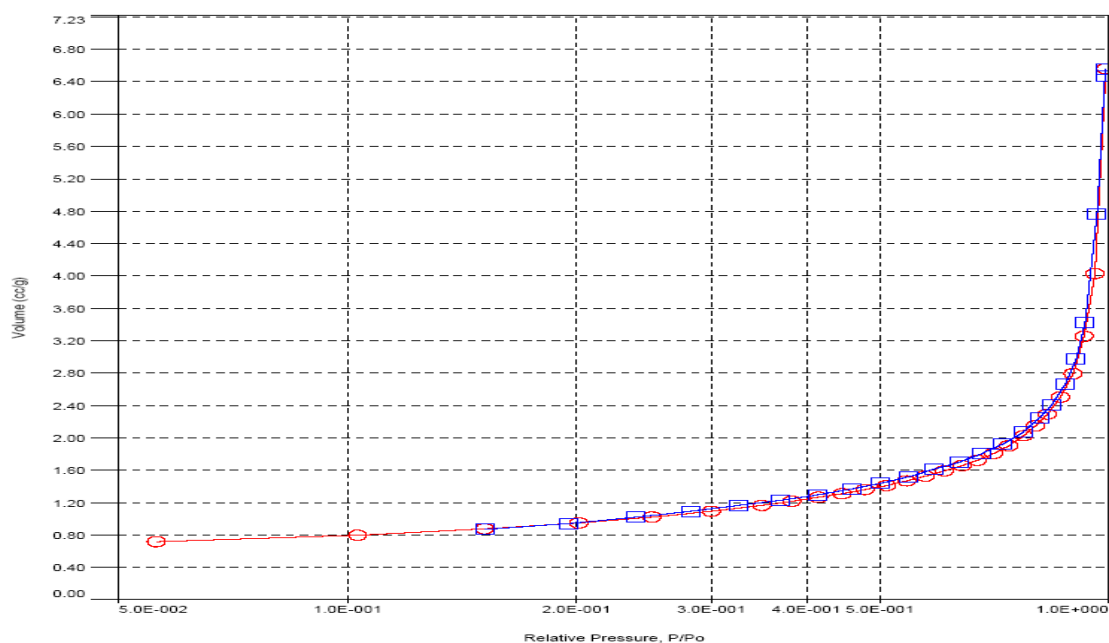


Рис. 25. Пример изотермы, получаемой для непористых материалов (изотерма II-го типа).

### 6.3. Мезопористые материалы

В случае наличия ступеньки или нескольких ступенек в области давлений выше диапазона ВЕТ можно говорить о наличии мезопор. Обычно подобные графики помимо ступенек характеризуются наличием гистерезиса, однако наличие гистерезиса само по себе не определяет изотерму как изотерму IV-го типа (гистерезис может проявляться и у некоторых непористых веществ). Наиболее распространенная модель, применяемая в

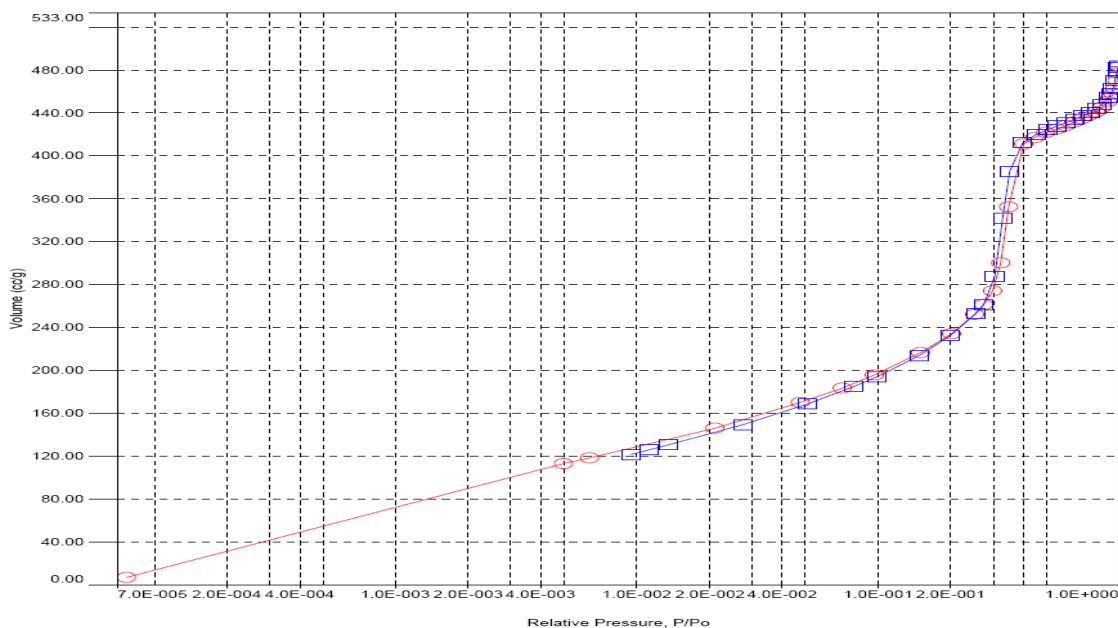
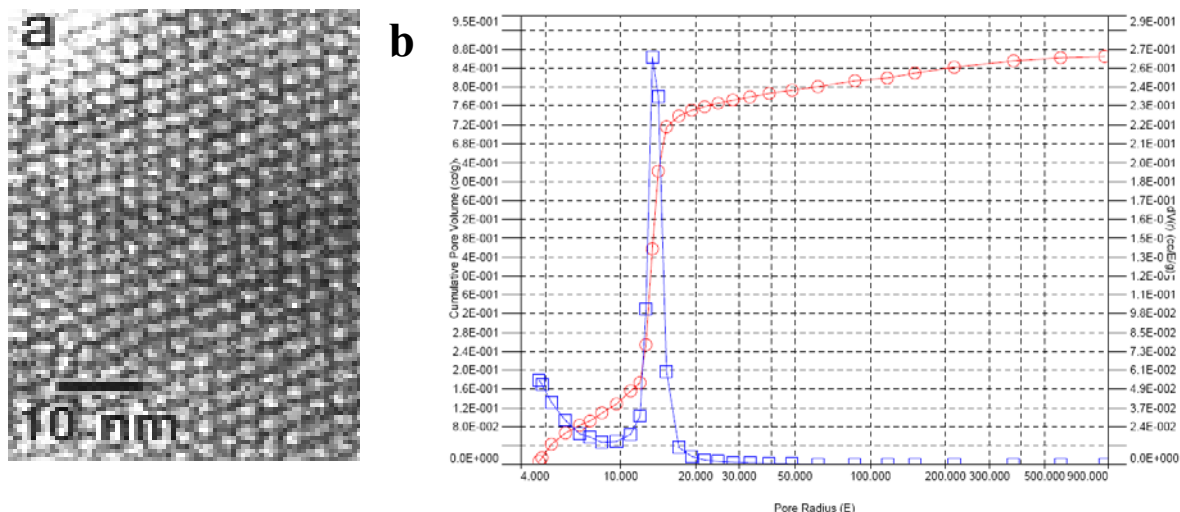


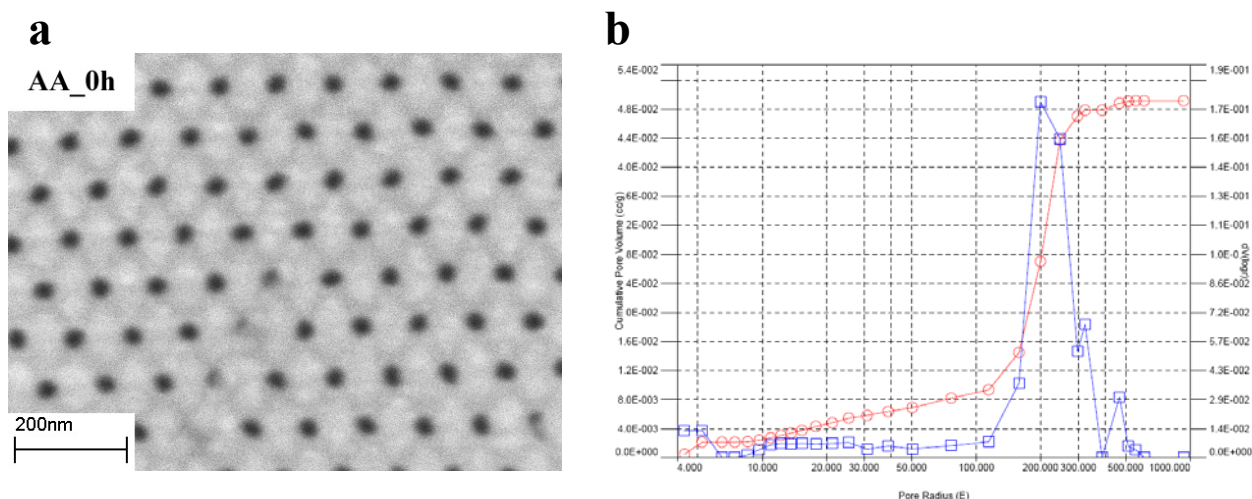
Рис. 26. Пример изотермы, получаемой для мезопористых материалов (изотерма IV-го типа).

данном случае – модель ВЈН. Она позволяет не только вычислить объем пор, но так же дает возможность построить график распределения пор по размерам. В случае если образец имеет узкое распределение пор по размерам (например мезопористый оксид кремния МСМ-41, рис. 27а) на графике это отражается в виде тонкого пика (рис. 27b).



**Рис. 27.** Данные просвечивающей электронной микроскопии (а) и график распределения пор по размерам (b) для мезопористого оксида кремния МСМ-41.

Ограничение модели ВЈН при построении распределения пор по размерам связаны непосредственно с точностью измерения прибором давлений вблизи  $P_0$ . Так например для пористого оксида алюминия, имеющего систему упорядоченных пор от 30 нм с узким распределением, не всегда удастся получить график распределения пор по размерам в связи с необходимостью использования для его построения диапазона 0.95-1.00  $P_0$ .



**Рис. 28.** Данные сканирующей электронной микроскопии (а) и график распределения пор по размерам (b) для анодированного оксида алюминия.

В связи с применением азота в качестве адсорбата получение изотерм 3-го и 5-го типа невозможно.

## 7. Правила безопасности

Правила безопасности при работе с прибором:

- Прибор предназначен для работы только в лабораторных условиях.
- К работе на приборе допускается только персонал, прошедший специальное обучение.
- Прибор должен использоваться только для тех целей, для которых он разработан.
- Питание прибора должно осуществляться от сети с напряжением, указанным на задней стенке прибора.
- Изучите и соблюдайте правила безопасности, касающиеся анализируемых проб.
- Изучите и соблюдайте правила безопасности при работе с используемыми газами.
- При выполнении работ по очистке и обслуживанию прибора, его следует отключить от сети.
- Запрещается производить какие-либо изменения в конструкции прибора и его электронной схеме.

Правила безопасности при работе с сосуда́ми Дьюара и жидким азотом

- Температура кипения сжиженного азота  $-196^{\circ}\text{C}$ . Азот не имеет запаха, цвета и вкуса и не может быть обнаружен органами чувств человека, а снижение содержания кислорода в воздухе ниже 18% может привести к смертельному исходу. Видимые облачка пара при интенсивном испарении жидкого азота – это конденсирующаяся из воздуха влага, сам азот невидим.
- При заполнении сосуда Дьюара жидким азотом необходимо тщательно следить за тем, чтобы жидкий азот не попал между колбой и оболочкой сосуда, так как это может привести к разрыву колбы.
- Поскольку колба сосуда Дьюара может неожиданно лопнуть, при заливке жидкого азота следует принимать соответствующие меры предосторожности: использовать защитный экран, одевать защитные очки или маску, фартук, перчатки.
- Оберегайте сосуд от резких ударов, поскольку стенки его не обладают особой прочностью и могут быть повреждены.
- Не допускается применение каких-либо дополнительных пробок для снижения испарения жидкого азота из сосуда, поскольку это может привести к его разрыву.
- Заполненные жидким азотом сосуда́ Дьюара должны храниться только в вертикальном положении и только в помещении с хорошей вентиляцией, так как жидкий азот, испаряясь в воздушное пространство помещения, снижает процентное содержание в нем

кислорода, что может оказаться причиной удушья находящихся в помещении людей.

- Не прикасайтесь голой рукой к охлажденным в жидком азоте предметам.
- Сосуды Дьюара следует содержать в чистоте. Пустой сосуд можно помыть чистой водой или водой с небольшим количеством легкого моющего средства, после чего тщательно ополоснуть чистой водой и просушить.

Правила безопасности при работе с нагревательными оболочками:

- Применение оболочек разрешается только на приборах, имеющих исправный и откалиброванный блок управления нагревателем.
- Сетевую вилку нагревательной оболочки следует включать только в специально предназначенную для этого розетку на приборе Quantachrome. Не включайте сетевую вилку нагревательной оболочки в какую бы то ни было другую сетевую розетку. Не включайте в спецрозетку для нагревательной оболочки на приборе Quantachrome какое-либо другое устройство.
- Термопару нагревательной оболочки подключайте только к специальному разъему на блоке управления нагревательной оболочкой.
- Термопара и сетевая вилка одной оболочки должны быть включены в один и тот же блок управления нагревателем.
- В работающую нагревательную оболочку должна быть обязательно установлена измерительная ячейка. На внешней стороне ячейки не должно быть загрязнений, в том числе, остатков образца. Неисправные ячейки применять не разрешается. Не разрешается проводить дегазацию образца в нагревательной оболочке без ячейки. Не разрешается помещать в нагревательную оболочку посторонние предметы.
- В процессе работы внешние поверхности нагревательной оболочки становятся горячими. Не прикасайтесь к ним голой рукой.
- Не допускайте пролива жидкостей на горячую оболочку. Не притрагивайтесь к горячей оболочке сырыми руками. Не допускайте посторонним загрязнениям скапливаться на поверхности и в кармане нагревательной оболочки.
- Не разрешается каким бы то ни было образом переделывать конструкцию оболочки.
- Не используемая нагревательная оболочка должна быть выключена.

## 8. Контрольные вопросы

- 1) Почему в качестве адсорбата преимущественно используется азот? Какими характеристиками должны обладать адсорбируемые газы для измерения площади поверхности?
- 2) Чем обусловлено разделение пор на микро-, мезо- и макропоры? Приведите примеры микро- мезо- и макропористых структур. Как будут выглядеть изотермы адсорбции для этих веществ?
- 3) Укажите основные допущения модели BET. Возможно ли нахождение площади поверхности по данным изотермы адсорбции без применения допущений?
- 4) Какие процессы описывает уравнение BET? Почему участок линейности уравнения BET лежит преимущественно в диапазоне давлений 0.05-0.35?
- 5) Какие допущения приняты при одноточечном методе BET по сравнению с многоточечным? При каких условиях возможно применение одноточечного метода?
- 6) Каким процессам соответствует модель Ленгмюра? На каком участке графика изотермы адсорбции это наблюдается?
- 7) Каким процессам соответствует модель Баррета-Джойнера-Халенды? Почему модель ВДН не применима к микропорам? Чем определяется верхняя граница применимости модели ВДН?
- 8) Используя уравнение (20') рассчитайте диапазон давлений, необходимый для построения графика распределения пор по размерам для материала с порами  $20 \pm 5$  нм ( $P_0 = 750$  мм.рт.ст). Какие допущения были приняты при этом расчете? Что необходимо учесть для более точной оценки диаметра пор?

## 9. Литература

1. С. Грег, К. Синг *Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость*. 2-е изд. Москва «МИР», 1984.
2. О.М.Полторак, *Термодинамика в физической химии*, Москва «Высшая школа», 1991
3. В.А. Киреев, *Курс физической химии*, Москва, «Госхимиздат» 1975
4. Материалы официального сайта компании «Quantachrome» ([www.quantachrome.com](http://www.quantachrome.com))
5. *NOVA operating manual*, «Quantachrome Instruments», 2005
6. *NOVAWin2 v. 2.1, operating manual*, «Quantachrome Instruments», 2004