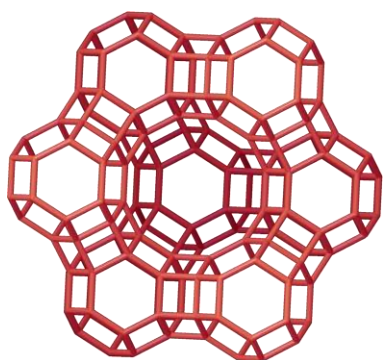


Как правильно определить площадь по BET микропористого материала

Темы: микропористые материалы – активированные углеродные материалы, цеолиты, металлоорганические каркасы (MOFs)

Микропористые материалы определяются как материалы, содержащие поры диаметром менее 2 нм. Важной характеристикой всех пористых материалов является площадь поверхности материалов, которая обычно рассчитывается с использованием уравнения БЭТ. Однако для микропористого материала уравнение БЭТ в его классическом смысле дает ошибочные результаты. В этом отчете обсуждается важность и необходимые измерения для точного расчета площади по БЭТ микропористых материалов.



1 Введение

Метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) является методом, наиболее широко используемым для оценки площади поверхности пористого материала. Уравнение БЭТ имеет вид:

$$\frac{1}{W \left(\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Где W - масса газа, адсорбированного при относительном давлении P/P_0 , а W_m - масса адсорбата, составляющего монослой поверхностного покрытия. Термин C , постоянная БЭТ, относится к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое, и, следовательно, его значение является показателем величины взаимодействий адсорбент/адсорбат.

Уравнение БЭТ применимо для анализа площади поверхности непористых, макро- и мезопористых материалов (с достаточно большими порами) и применяется в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0,05 до 0,3. Однако этот метод в строгом смысле не применим в случае микропористых адсорбентов - критическая оценка метода БЭТ приведена в различных мануалах по измерению пористости [1-4].

Метод БЭТ основан на предположении, что на стенках пор образуется однослойный адсорбат. В материалах, имеющих микропоры, трудно различить процесс образования монослоя и процесс заполнения микропор, который обычно происходит при P/P_0 ниже 0,15 [5]. Применение метода БЭТ также проблематично для оценки удельной площади поверхности мезопористых молекулярных сит с шириной пор менее чем ~ 4 нм, поскольку конденсация пор наблюдается при давлениях, очень близких к диапазону давлений, в котором происходит образование моно-мультислоя на стенках пор. Это может привести к значительной переоценке емкости монослоя.

По этим причинам площадь поверхности, полученная с использованием уравнения БЭТ для микропористых материалов, должна рассматриваться как «кажущаяся» или «эквивалентная» площадь поверхности, или она должна называться просто площадью БЭТ. В этом случае, конечно, обязательно указывать диапазон линейности для графика БЭТ. Если к изотерме микропористого материала применяется классический диапазон БЭТ (P/P_0 - от 0,05 до 0,3), то получится нелинейный график с неприемлемым коэффициентом корреляции, а также с отрицательным у-пересечением и отрицательной постоянной C , что не имеет физического смысла.

2 Нахождение линейного участка БЭТ

Остается вопрос о том, как найти линейный диапазон графика БЭТ для микропористых материалов таким образом, чтобы обеспечить повторяемость и надежность при оценке емкости монослоя..

Эта проблема обсуждалась еще в 1961 году и авторами Kei et al. [6] и Rouquerol et al. [7] предложена процедура, основанная на трех критериях:

- 1) Коэффициент C должен быть положительным (пересечение графика с осью в отрицательной зоне указывает, что он находится вне допустимого диапазона уравнения БЭТ).
- 2) Применение уравнения БЭТ должно быть ограничено диапазоном, в котором член $V(1-P/P_0)$ непрерывно увеличивается с ростом P/P_0 .
- 3) Значение P/P_0 , соответствующее объему монослоя, должно быть в пределах выбранного диапазона БЭТ.

Данная процедура была принята IUPAC в рекомендациях по сорбции газа и облегчает сравнение и воспроизводимость замеров площади БЭТ между лабораториями [8]. Пример этой процедуры показан на рисунке 1 для активированного угля, где относительное давление P/P_0 нанесено на график относительно члена $V(1-P/P_0)$. Верхний предел линейного диапазона БЭТ тогда является максимумом этого графика, как указано в критерии 2 выше. В данном случае линейный диапазон БЭТ составляет $P/P_0 = 0,026-0,071$, что значительно ниже обычного диапазона БЭТ. График БЭТ с использованием этого определенного диапазона относительного давления показан на рисунке 2 и соответствует площади БЭТ $1167 \text{ м}^2/\text{г}$. Если к данным применяется традиционный диапазон давления БЭТ, результирующий график ВЕТ (рисунок 3) является нелинейным, что указывает на неправильный график/диапазон БЭТ. Кроме того, у-точка пересечения БЭТ и константа C отрицательны, что не имеет физического смысла. В этом случае расчетная площадь ВЕТ составляет $1008 \text{ м}^2/\text{г}$, что иллюстрирует большие различия в площади БЭТ, полученные в различных диапазонах относительного давления.

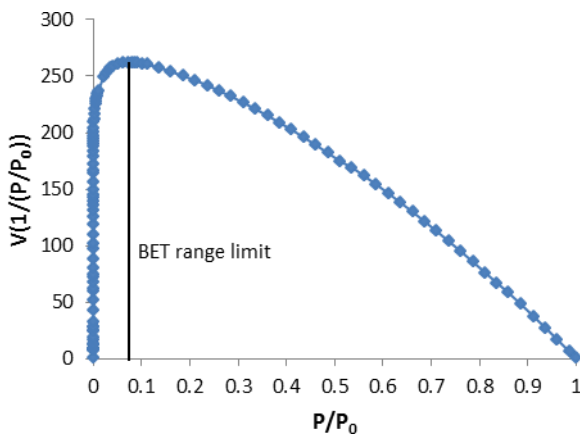


Рис 1. График $P/P_0 - V(1-P/P_0)$ используется для определения верхнего предела (графический максимум) для диапазона БЭТ для микропористых материалов

Таким образом продемонстрирована необходимость применения процедуры, которая позволяет однозначно получить линейную БЭТ, что, в свою очередь, приводит к значительному улучшению сопоставимости и воспроизводимости результатов в разных лабораториях и в литературе. Поэтому этот метод определения линейного диапазона ВЕТ недавно был принят Международной организацией по стандартизации (ISO). [5] и тем временем был реализован в программном обеспечении Anton Paar. Особенности и примеры его использования приведены ниже.

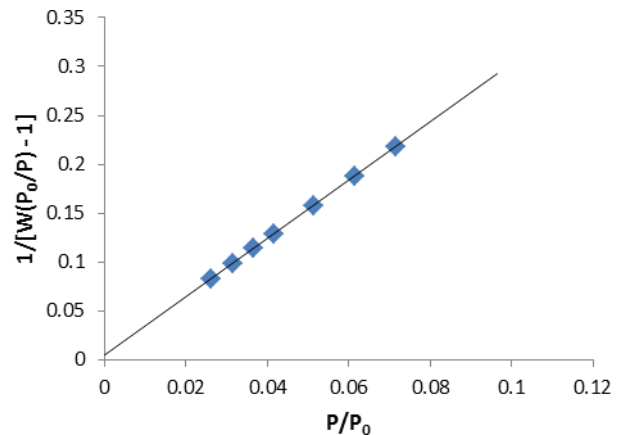


Рис 2. БЭТ график в диапазоне относительных давлений, определенных с использованием метода, предложенного Rouquerol et al.

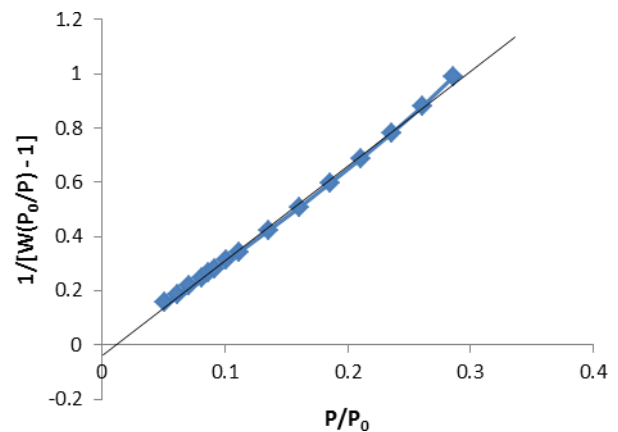


Рис. 3. График БЭТ с использованием классического диапазона относительного давления ($P/P_0 = 0,05-0,3$). Обратите внимание на нелинейный график, пересечение с вертикальной осью в отрицательной зоне и отрицательную постоянную C .

3. Использование помощника Micropore BET Assistant в программном продукте Anton Paar

Замечание: Функция «Micropore BET Assistant» должна использоваться только с микропористыми материалами. Если ваш материал не является микропористым, вам нужно использовать классический диапазон $0,05-0,3 P/P_0$.

В программах для адсорбции газа в функции «Редактировать точки данных» есть кнопка «Помощник по БЭТ микропорам». Нажатие на эту опцию откроет график зависимости $V(1-P/P_0)$ от P/P_0 для этой изотермы - пример изотермы азота на микропористом цеолите 5A показан на рис. 4(а). Обратите внимание, что BET Assistant построит график логарифмически по оси X, чтобы облегчить выбор точки данных. Тем не менее, можно щелкнуть меню «Действия пользователя» и снять флажок «Логарифмический», чтобы увидеть линейный график

(чтобы соответствовать тому, что дано в стандарте ISO). Видно, что значение $V(1-P/P_0)$ увеличивается, пока не достигнет максимума. Этот максимум представляет самое высокое относительное давление в линейном диапазоне БЭТ для этого материала и выделяется светло-серым, а также следующие 6 точек с более низким относительным давлением, которые также включены в линейный диапазон БЭТ

Линейный диапазон предварительно выбран, хотя его можно настроить с помощью ползунков, расположенных под графиком, или из меню «Действия пользователя». После нажатия кнопки «ОК» тег «М» будет применен ко всем точкам адсорбции, расположенным в пределах диапазона, выделенного помощником. Micropore BET Assistant для данного микропористого цеолита 5A показывает линейный диапазон относительного давления от 0,001 до 0,02, что намного ниже, чем классический диапазон. Рис.4(б) показывает график БЭТ для данного диапазона P/P_0 . Как видно, это приводит к желательному линейному графику БЭТ, что указывает на то, что выполнены критерии, сформулированные Rouquierol et al. Напротив, если для этой микропористой пробы выбран классический диапазон 0,05–0,30, результатом будет нелинейный график BET (рис. 5). Площадь БЭТ (с использованием правильного линейного диапазона) для этого цеолита составляет $775 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как использование традиционного (неправильного) диапазона приводит к площади БЭТ, равной $564 \text{ м}^2/\text{г}$.

В другом примере Micropore BET Assistant был использован для определения линейного диапазона БЭТ для образца MOF на основе меди - рис. 6(a). Для этого образца линейный диапазон БЭТ находится в диапазоне относительных давлений от 0,0008 до 0,021, что значительно ниже классического диапазона. Соответствующий график БЭТ показан на рисунке 6 (b), а нелинейный график БЭТ в диапазоне 0,05–0,30, показан на рисунке 7 для сравнения. Разница площадей БЭТ более $300 \text{ м}^2/\text{г}$ наблюдается между правильным диапазоном на рисунке 6(b) ($1473 \text{ м}^2/\text{г}$) и классическим диапазоном ($1120 \text{ м}^2/\text{г}$), что подчеркивает важность помощника для определения точной площади БЭТ.

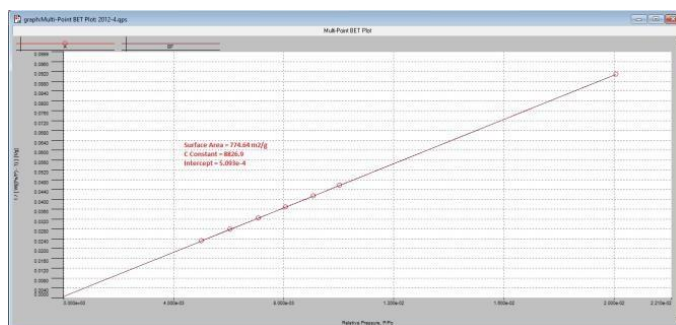


Рис 4 (б). БЭТ график для цеолита 5A на основе точек, выбранных помощником Micropore BET Assistant.

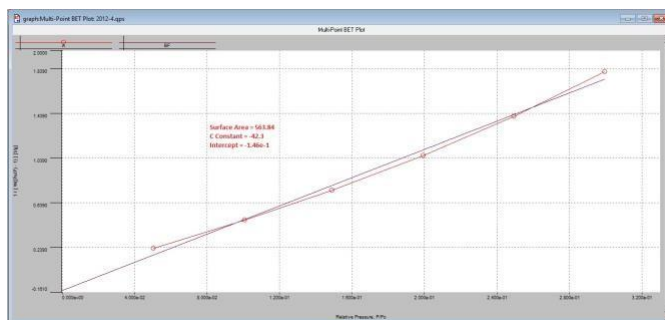


Рис. 5. БЭТ график цеолита 5A на основе точек из диапазона относительного давления 0.05-0.3.

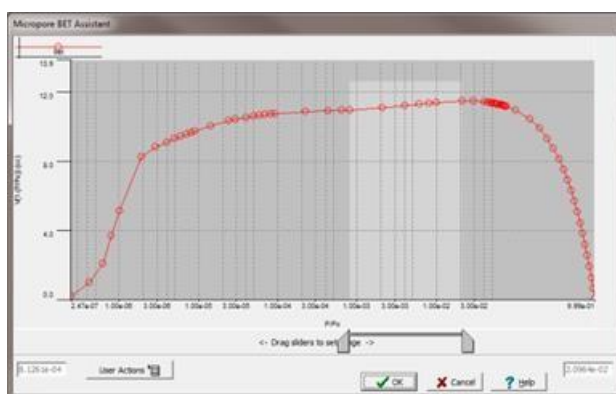


Рис 6 (а). Медно-органический каркас - Micropore BET Assistant график P/P_0 - $V(1-P/P_0)$ в полулогарифмических координатах. Линейная область БЭТ выделена светло серым цветом.

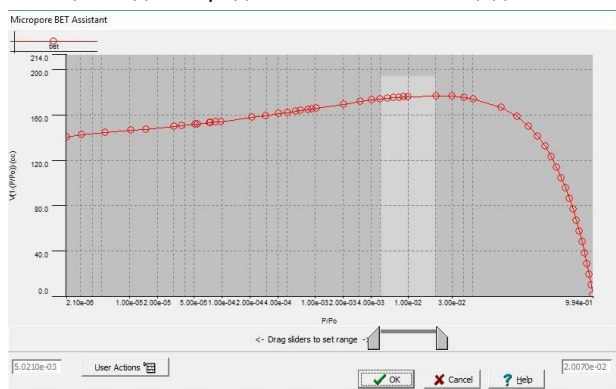


Рис 4 (а). Цеолит 5A. Micropore BET Assistant график P/P_0 - $V(1-P/P_0)$ в полулогарифмической шкале. Выделенная площадь – линейный участок БЭТ для данного образца.

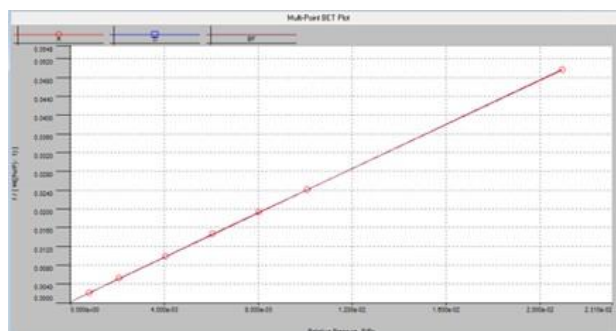


Рис 6 (b). Медно-органический каркас – график БЭТ на основе точек, определенных помощником Micropore BET Assistant.

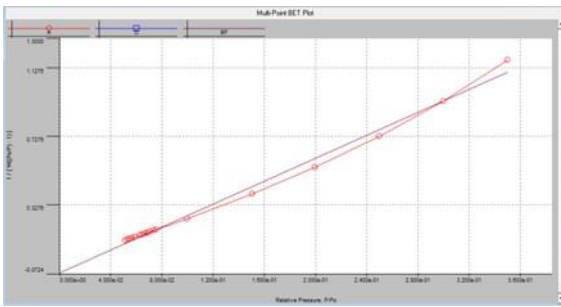


Рис 7. БЭТ график образца медно-органического каркаса на основе классического диапазона относительного давления 0.05-0.3.

4 Обсуждение

Важно отметить, что, хотя этот метод позволяет очень быстро определить линейный диапазон БЭТ для микропористого образца, площади поверхности, полученные с помощью этой процедуры, по-прежнему считаются кажущимися или эквивалентными площадями поверхности. Этот метод значительно улучшает сопоставимость и воспроизводимость результатов в разных лабораториях и в литературе. В литературе хорошо показано, например, для MOF, что площадь БЭТ, рассчитанная с использованием этого метода для определения линейного диапазона, часто приводит к удивительно хорошему согласию с доступной площадью поверхности, которая рассчитывается по кристаллической структуре MOF [9-10].

5 Ссылки

- [1] S. Lowell, J. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Porosity, and Density, Springer, 2004.
- [2] S.J. Gregg and K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, 2nd ed., 1982.
- [3] R.S. Mikhail and E. Robens, Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces, Wiley, 1983.
- [4] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K.S.W. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, 1999.
- [5] ISO FDIS 9277, Determination of the Specific Surface Area of Solids by Gas Adsorption BET Method, 2009.
- [6] T. Keii, T. Takagi, and S. Kanetaka, A New Plotting of the BET Method, Anal. Chem., 1961, 33, 1965.

[7] J. Rouquerol, P. Llewellyn, and F. Rouquerol, Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? In: Characterisation of porous solids VII. P. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and N. Seaton (Eds): Studies in Surface Science and Catalysis, 2007, 160, 49-56..

[8] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) In: Pure Appl. Chem., 2015; 87(9-10): 1051-1069

[9] K.S. Walton and R.Q. Snurr, Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal-Organic Frameworks, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 8552-8556.

[10] T. Düren, F. Millange, G. Ferey, K.S. Walton, R. Q. Snurr, Calculating Geometric Surface Areas as a Characterization Tool for Metal-Organic Frameworks, J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 15350-15356

ООО "АВРОРА"

Официальный представитель **Anton Paar** в России

Тел.: +7(495)258-83-05/06/07

E-mail: paar@avrora-lab.com

www.paar.ru