

Анализ размера микропор в пористом углероде методом CO_2 адсорбции при 273.15 К (0°C)

Темы: производство и исследования активированных углеродных материалов

Активированные углеродные материалы в виде волокон, гранул, пеллет и порошков используются в воздушных фильтрах, системах очистки воды, для удаления органических примесей из различных растворов, а также в различных областях медицины, экологии и сельского хозяйства. Эти сильно микропористые материалы с большой площадью поверхности характеризуются в первую очередь значением наблюдаемой площади поверхности по БЭТ и распределением пор по размерам (PSD). Измерение PSD микропористых образцов с использованием адсорбции азота или аргона является медленным процессом, требующим очень высокого уровне вакуума, что требует дорогого турбомолекулярного насоса. С другой стороны, PSD может быть быстро определен с использованием диоксида углерода при 0°C, при более высоких давлениях, чем при использовании азота или аргона, что увеличивает пропускную способность и снижает стоимость оборудования.

1 Почему важно определить распределение пор по размерам?

Распределение пор по размерам (PSD) является ключевым фактором для характеристики пористых материалов. Анализ PSD может быть полезен при разработке новых пористых материалов для конкретных применений, а также для тестирования существующих продуктов. Традиционно PSD пористого твердого вещества оценивают на основании анализа изотерм адсорбции азота или аргона, измеренных при 77,4 К или 87,3 К, соответственно. Однако хорошо известно, что при таких криогенных температурах диффузия адсорбционных молекул в углеродные микропоры происходит очень медленно. Кроме того, было отмечено, что диффузионные ограничения при этой температуре могут влиять на адсорбцию в ультрамикропорах (поры менее 7 Å (0,7 нм)) [1].

Для пористых углеродных материалов, обычно имеющих широкое распределение пор по размерам, включая ультрамикропоры, эти диффузионные ограничения приводят к длительным измерениям и могут привести к недостижению равновесных измеренных изотерм адсорбции, что приводит к ошибочным результатам для PSD. Давно признано [2-4], что проблемы этого типа можно устранить с помощью адсорбции CO_2 при 273,15К (0°C).

2 Используемое оборудование

Хотя эти измерения можно выполнить на Autosorb iQ и Quadrasorb evo, низкая стоимость и простота использования NOVAtouch делают этот выбор предпочтительным для этой техники.

Температуру 0°C можно поддерживать с помощью широкогорлого сосуда Дьюара, заполненного смесью льда и воды; однако, более стабильный контроль температуры может поддерживаться с помощью циркуляционного чиллера и сосуда с рубашкой (рециркуляционный сосуд Дьюара), заполненного

подходящей охлаждающей жидкостью (обычно смесью антифриз/вода). В любом случае уровень жидкости поддерживается с помощью поплавкового сенсора уровня воды.

3 Тестируемые образцы

В качестве репрезентативных материалов для данного отчета были выбраны активированные углеродные волокна, ACF-10 (Nippon Kynol, Япония) и гранулированный активированный уголь BPL (Calgon Carbon, США). Этот метод может быть надежно применен к широкому спектру нанопористых углеродных материалов; при условии, что исследуемый материал не имеет значительного числа поверхностных функциональных групп, которые могут взаимодействовать с квадрупольным моментом CO_2 и влиять на результаты.



Порошок



Гранулы



Пеллеты

Рис. 1: Формы активированных углеродных материалов

4 Проведение измерений

Измерение изотерм CO_2 на NOVAtouch очень похоже на измерение изотерм N_2 . Образец дегазируют для удаления любых предварительно адсорбированных загрязнений. Затем он поддерживается при постоянной температуре и вакуумизируется. Затем добавляются небольшие дозы адсорбата и контролируется давление для определения количества адсорбированного газа.

Основное различие между N_2 и CO_2 заключается в температуре анализа и способах его контроля. Для N_2 образец погружают в ванну с жидким азотом для поддержания постоянной температуры 77,4 К для анализа. Для CO_2 образец погружают в ванну со смесью льда и воды или в термостатируемую рециркуляционную ванну, поддерживаемую при 273,15К.

4.1 Первоначальная настройка

Диоксид углерода должен быть подключен к газовому входу 2, а азот - к газовому входу 1 и порту обратной продувки на правой стороне NOVAtouch, и программное обеспечение должно быть настроено соответствующим образом. Криогенный сосуд Дьюара должен быть заменен рециркуляционным сосудом Дьюара, который должен быть заполнен смесью воды и антифриза. Циркулятор подключается через трубку к рециркуляционному сосуду Дьюара, как показано на рисунке 2.

Пустая ячейка для образца взвешивается и записывается вес. Обычно в ячейку добавляют от 100 до 500 мг образца и регистрируют вес. Точная масса образца зависит от свойств образца. Затем ячейку для образца присоединяют к станции дегазации и дегазируют в вакууме в течение 12-16 часов при 150°C. Точное время и температура зависят от материала. Температура не должна превышать точку, в которой образец начинает разлагаться или характеристики поверхности изменяются. Когда дегазация завершена, ячейка с образцом заполняется азотом и охлаждается, затем вынимается и взвешивается для определения сухого веса. Затем ячейка с образцом помещается на станцию анализа.



Рис. 2: NOVAtouch с рециркуляционным сосудом Дьюара и датчиком уровня для адсорбции CO_2 при 0°C

4.2 Анализ образца

Типичный алгоритм анализа следующий:

- При настройке эксперимента в разделе параметров анализа программного обеспечения в качестве газа-адсорбата должен быть выбран диоксид углерода, что автоматически устанавливает P_0 на 800 торр.
- Типичные точки адсорбции снимаются при следующих значениях относительного давления (P/P_0): 0,0035, 0,0050, 0,0075, 0,0150, 0,0250, 0,0350, 0,0450, 0,0750, а затем каждые 0,025 до 0,990.
- Типичные точки десорбции снимаются при следующих значениях относительного давления (P/P_0): 0,980, 0,950 и каждые 0,050 вниз до 0,100.
- На всех точках используются настройки Tolerance = 0,05, Equilibration time = 200 sec., и TimeOut = 400 sec.
- После анализа значение P_0 должно быть изменено в параметрах отбора данных Data Reduction Parameters на правильное значение (т.е. $P_0 = 26\,141$ торр для CO_2 при 273,15 К) [5].

5 Обсуждение результатов

Отбор данных поддерживается программным обеспечением прибора, которое включает в себя обширную библиотеку классических и современных методов расчета PSD. В отличие от классических макроскопических, термодинамических методов, современные подходы позволяют описать конфигурацию жидкости в порах на молекулярном уровне, что приводит к более точному и надежному определению PSD. Эти микроскопические методы для анализа PSD доступны в программном обеспечении Anton Paar. Подробное описание этих методов дано в других источниках [6–11].

Вкратце, современные подходы к оценке PSD основаны на статистических механических модельных расчетах. Наиболее важной частью этого подхода является разработка теоретических изотерм, рассчитанных для отдельных пор конкретной системы адсорбент-адсорбат, таких как CO₂. Эти изотермы генерируются для CO₂ с использованием моделирования по методу Монте-Карло GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) или теории функционала нелокальной плотности NLDFT (Non-Local Density Function Theory).

Эти статистические механические методы используют фундаментальные молекулярные параметры, характеризующие газ-газовое и газ-твердое взаимодействия адсорбционной системы. В случае пористых углеродов используется модель щелевых пор с графитоподобными параллельными стенками. Математическая процедура, используемая для расчета PSD, может быть описана как подгонка комбинации теоретических изотерм к экспериментальным данным. Полученное распределение пор PSD представляет собой объемные вклады пор с различными размерами, теоретические изотермы которых наилучшим образом соответствуют экспериментальным данным.

Учитывая преимущества CO₂ анализа, Quantachrome Instruments представила системы изотерм для методов NLDFT и GCMC для расчета PSD из изотерм CO₂ на углеродных материалах. Для иллюстрации метода результаты анализа CO₂ сравниваются с результатами хорошо зарекомендовавшего себя анализа DFT азота для образца углеродного волокна ACF-10. Распределения PSD представлены в виде гистограмм на рис. 4. ACF-10 представляет собой типичное микропористое углеродное волокно, практически не содержащее мезопор. Соответствие между результатами данных CO₂ и данными N₂ очень хорошее, особенно в области малых микропор (<1,0 нм или 10 Å). Изотермы CO₂, измеренные при 273,15 К ниже 760 торр дают PSD в диапазоне примерно до 1,5 нм (15 Å). Следует отметить, что эксперимент с азотом занял около 40 часов, в отличие от эксперимента с диоксидом углерода, который занял всего 3 часа. Это связано с диффузионными ограничениями, рассмотренными в разделе 1 выше.

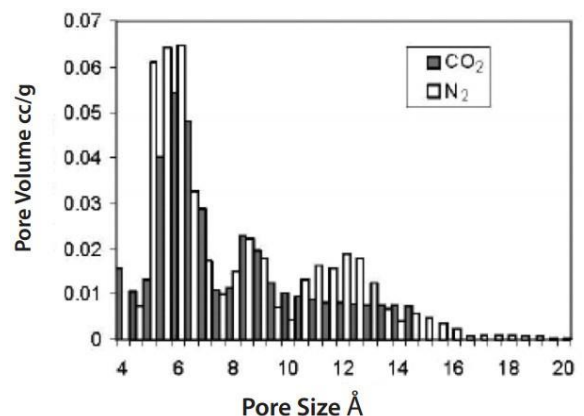


Рис. 4 Гистограмма распределения пор по размерам для активированного углеродного волокна ACF-10. Время анализа: 3 часа для CO₂ и 40 часов для N₂.

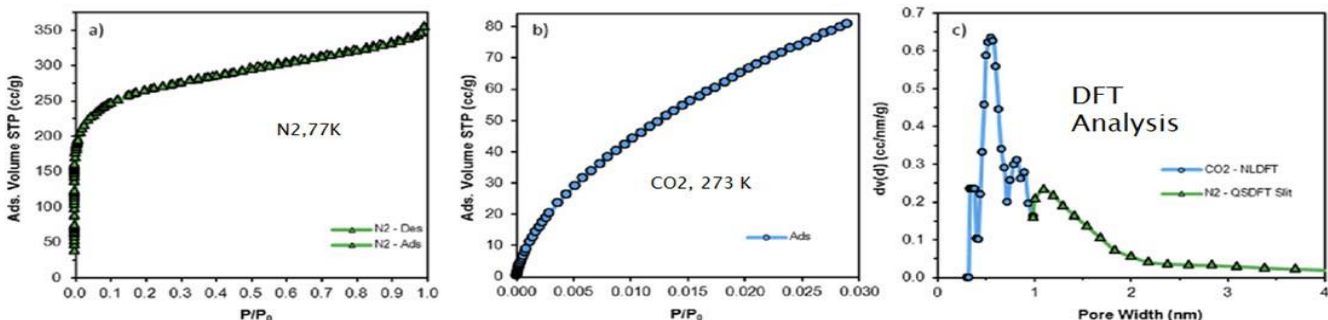


Рис 3: а) N₂ (77 К) и б) CO₂ (273 К) изотермы для образца BPL; в) распределение пор по размерам по модели щелевых пор расчетом N₂-QSDFT и CO₂-NLDFT [12]

На рис. 3 показано:

- а) изотерма адсорбции N₂, полученная при 77 К
- б) изотерма адсорбции CO₂, полученная при 273 К, и
- с) объединенные распределения пор по размерам из двух анализов, рассчитанные с использованием теории функционала плотности DFT [12].

Важно отметить, что для азота адсорбция в углеродных микропорах начинается при относительных давлениях значительно ниже, чем $P/P_0 = 10^{-6}$ (<0,001 торр), т.е. ниже, чем это возможно при использовании NOVAtouch. С другой стороны, адсорбция CO₂ начинается примерно при $P/P_0 = 10^{-4}$, что в пересчете на абсолютное давление (~ 1 торр) значительно выше, чем в эксперименте с азотом. Отсюда следует, что к начальной части изотермы адсорбции легче получить доступ с CO₂, чем с азотом.

Когда диапазон больших микро- и мезопор также представляет интерес, анализ CO₂ может сочетаться с другими газами (например, анализ азотом или аргоном), как показано на рис. 3с. Дополнительная комбинация нескольких методов позволяет получать микро- и мезопористые характеристики углеродных материалов, избегая при этом трудоемких и более дорогостоящих измерений при низком давлении при криогенных температурах.

6 Заключение

NOVAtouch широко используется в лабораториях по обеспечению качества и исследованиях для измерения площади поверхности по БЭТ и распределения пор по размерам мезопор, но обычно не известен как анализатор микропор. Однако, как можно видеть здесь, данный инструмент может быть очень полезным для определения распределения микропор по размерам в углеродных материалах. Этот метод не только дублирует результаты более дорогих приборов для измерения микропор, но и делает это значительно быстрее.

7 Ссылки

1. Rodriguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A., & Thrower, P. A. (1989). Chemistry and Physics of Carbon, vol. 21. Ed. By Throver DA Marcel Dekker– New York Basel.
2. Garrido, J., Linares-Solano, A., Martin-Martinez, J. M., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., & Torregrosa, R. (1987). Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons. *Langmuir*, 3 (1), 76-81.

3. Cazorla-Amorós, D., Alcaniz-Monge, J., & Linares-Solano, A. (1996). Characterization of activated carbon fibers by CO₂ adsorption. *Langmuir*, 12(11), 2820-2824.
4. Garcia-Martinez, J., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Further evidences of usefulness of CO₂ adsorption to characterize microporous solids. in: *Characterization of Porous Solids V* (Eds.: Kreysa, G., Baselt, J. P., & Unger, K. K.), Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 485-494.
5. NIST Fluid Database, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
6. Lastoskie, C., Gubbins, K. E., & Quirke, N. (1993). Pore size heterogeneity and the carbon slit pore: a density functional theory model. *Langmuir*, 9(10), 2693-2702.
7. Lastoskie, C., Gubbins, K. E., & Quirke, N. (1993). Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *The journal of physical chemistry*, 97(18), 4786-4796.
8. Neimark, A. V., Ravikovitch, P. I., Grün, M., Schüth, F., & Unger, K. K. (1998). Pore size analysis of MCM- 41 type adsorbents by means of nitrogen and argon adsorption. *Journal of colloid and interface science*, 207(1), 159-169.
9. Ravikovitch, P. I., Vishnyakov, A., Russo, R., & Neimark, A. V. (2000). Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms. *Langmuir*, 16(5), 2311-2320.
10. Neimark, A. V., Lin, Y., Ravikovitch, P. I., & Thommes, M. (2009). Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro- mesoporous carbons. *Carbon*, 47(7), 1617-1628.
11. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
12. Velasco, L. F., Guillet-Nicolas, R., Dobos, G., Thommes, M., & Lodewyckx, P. (2016). Towards a better understanding of water adsorption hysteresis in activated carbons by scanning isotherms. *Carbon*, 96, 753-758.

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