



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Аналитический исследовательский центр

Исследование пористости и удельной поверхности порошковых материалов
на анализаторе Nova 1200e

Методическое указание к лабораторным работам

Казань 2021

УДК 62-408

Составитель: А.В. Скворцов, К.А. Мишагин

Исследование пористости и удельной поверхности порошковых материалов на анализаторе Nova 1200e: Метод. указания /Казан. нац. иссл. технол. ун-т;

Сост.: А.В. Скворцов, К.А. Мишагин. Казань, 2021. 33с.

Цель настоящего методического указания дать общее представление о некоторых, наиболее распространённых методах исследования пористых материалов (методы БЭТ и БДХ), с проведением лабораторного практикума на анализаторе NOVA 1200e Quantachrome instruments.

Методическое указание предназначено для студентов, магистров, аспирантов ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Содержание

Введение	4
Определение удельной площади поверхности, основы теории БЭТ	5
Исследование мезопористых материалов, основы теории (БДХ)	8
Конструктивные особенности и принцип работы анализатора Nova 1200e Quantachrome.	15
Лабораторная работа №1 Определение удельной площади поверхности по методу ВЕТ	17
Контрольные вопросы лабораторная работа №1	30
Лабораторная работа №2 Определение распределения пор по размеру по методу ВЈН	30
Контрольные вопросы лабораторная работа №2	33
Список рекомендованной литературы	33

Введение

Порометрия (порозиметрия, англ. porometry или porosimetry) — совокупность методов направленных на определение характеристик пористой структуры материалов, в частности, среднего размера пор и распределения пор по размерам.

Основными методами порометрии являются адсорбционный метод, применимый для исследования пор в диапазоне 0,35-100 нм, ртутная порометрия, используемая для анализа пор с размерами 3-300 000 нм и порометрия капиллярного потока, определяющая размер сквозных пор газодинамическим методом.

Следует отметить, что абсолютные величины, полученные разными методами порометрии, могут несколько отличаться, что связано с различием используемых для расчетов моделей и особенностями структуры реальных пористых тел.

Материалы с пористой структурой обладают специфическими физическими свойствами. Для большинства пористых материалов характерны: значительная диффузионная проницаемость, малое гидродинамическое сопротивление, фильтрующая способность, высокие адсорбционные свойства, малые звукопроводность и теплопроводность.

Примеры объектов, на которых производится исследование порометрических характеристик: наноструктурированные пористые материалы, катализаторы и носители катализаторов, сорбенты, керамики, нанотрубки, а также другие пористые и тонкодисперсные твердые объекты, где важно знать следующие характеристики: удельную площадь поверхности, размер и объём пор, распределением пор по размерам плотность материалов.

Эти параметры могут быть получены в эксперименте по сорбции газа с помощью современных средств измерений и вычислительной техники.

Сорбционный эксперимент может быть дополнена и другими методами анализа материалов: дифракционные методы анализа и микроскопия, раскрывая более полную информацию об образце.

В данном методическом указании будут рассмотрены методы, основанные на сорбции газа (азота), в частности рассмотрено определение удельной поверхности по методу БЭТ, а также объема и среднего размера пор по методу ВЈН. Анализ данных величин производится на анализаторе Nova 1200e Quantachrome.

Определение удельной площади поверхности, основы теории БЭТ

Для определения удельной площади поверхности и пористой структуры высокодисперсных твёрдых тел или систем с развитой пористостью применяются изотермы адсорбции. Наиболее распространённым методом для определения удельной площади поверхности является метод Брунауэра – Эммета-Теллера (БЭТ).

Метод БЭТ применим только для изотерм адсорбции II типа (дисперсных, непористых или макропористых) твердые вещества и IV тип (мезопористые твердые вещества, диаметр пор от 2 до 50 нм) (см. рисунок 1). Недоступные поры не обнаруживаются.

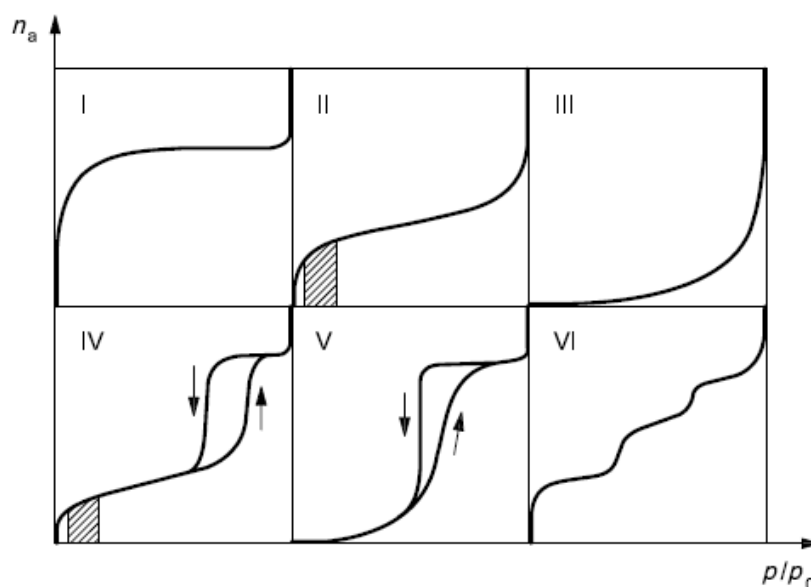


Рисунок 1 - IUPAC классификация изотерм адсорбции (типичный диапазон ВЕТ указан для типов II и IV заштрихованной областью)

Где: n_a определенное количество адсорбированного газа; p / p_0 относительное давление

Рассматриваемый метод включает определение количества адсорбата или адсорбционного газа, необходимого для покрытия внешней и доступной внутренней поверхности пор твердого тела (см. рис. 2) монослоем.



Рисунок 2 - Схематическое сечение частицы с поверхностью, исследованной методом адсорбции, монослой адсорбата показан пунктирной линией

Это количество монослоя можно рассчитать по изотерме адсорбции, используя Уравнение БЭТ [см. Уравнение (1)].

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

- P/P_0 - относительное давление
- W_m - вес адсорбированного вещества, образующего монослой покрывающий всю поверхность
- C - константа БЭТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое и, следовательно, ее значение является показателем энергии взаимодействия адсорбент/адсорбат.

При этом можно использовать любой газ, если он физически адсорбируется слабыми связями на поверхности твердого тела (силы Ван-дер-Ваальса), и может быть десорбирован при снижении давления при той же температуре.

Азот при его температуре кипения (около 77,3 К) обычно является наиболее подходящим адсорбтивом.

Многоточечный метод БЭТ

Уравнению БЭТ (1) необходим линейный график зависимости $1 / [W(P_0/P)-1]$ 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 0,30. Этот линейный участок для микропористых

материалов относится к относительно низким давлениям. Типичный график БЭТ показан на рисунке 3.

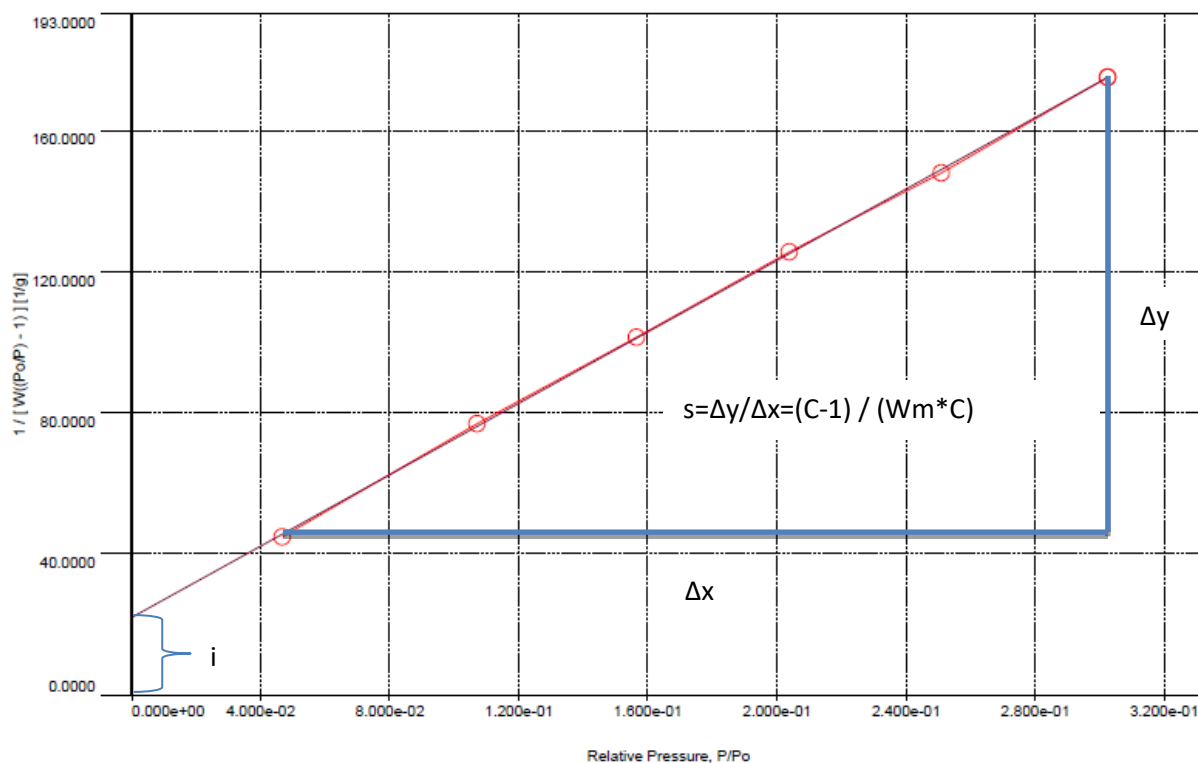


Рисунок 3 – график БЭТ

Стандартная процедура метода БЭТ требует не менее трех точек в соответствующем диапазоне относительных давлений. Вес монослоя адсорбата W_m можно получить из крутизны s и отрезка i , отсекаемого графиком на оси ординат. Из уравнения (1):

$$s = \frac{C-1}{W_m \cdot C} \quad (2)$$

$$i = \frac{1}{W_m \cdot C} \quad (3)$$

Из этой системы можно рассчитать W_m и C

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad (4)$$

$$C = s/i + 1 \quad (5)$$

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

$$S_t = \frac{W_m \cdot N \cdot A_{cs}}{M} \quad (6)$$

где N - число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$ молекул/моль)

M - молекулярный вес адсорбата

Для гексагонального плотного монослоя азота при 77 К площадь поперечного сечения A_{cs} для азота составляет $16,2 \text{ \AA}^2$.

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

$$S = \frac{S_t}{w} \quad (7)$$

Методика анализа : Анализ удельной поверхности проводился согласно ISO 9277 «Определение удельной площади поверхности твердых тел по адсорбции газа с применением метода БЭТ»

Исследование мезопористых материалов, основы теории (БДХ)

Если говорить в общем, поры различных типов могут быть описаны как отверстия, каналы или полости внутри твердого тела или как пространство (то есть промежуток или пустота) между твердыми частицами в слое, упаковке или агрегате. Пористость - это термин, который часто используется для обозначения пористой природы твердого материала и более точно определяется как отношение объема доступных пор и пустот к общему объему, занимаемому данным количеством твердого вещества.

Пористые материалы могут принимать форму мелких или грубых порошков, прессовок, экструдатов, листов или монолитов.

Их характеристика обычно включает определение распределения пор по размерам, а также общего объема пор или пористости. Для некоторых целей также необходимо изучить форму пор, а также определить внутренние и внешние площади поверхности.

В этой части будет описан метод оценки пористости и распределения пор по размерам по газовой адсорбции. Это сравнительный, а не абсолютный анализ. Метод ограничен определением количества газа, адсорбированного на единицу массы образца при контролируемой постоянной температуре. Азот является адсорбционным газом, наиболее часто используемым в таких методах. В случае адсорбции азота при температуре жидкого азота основой метода является измерение количества азота, адсорбированного при 77 К, в зависимости от его относительного давления.

Количество газа, адсорбированного на поверхности, записывается как функция увеличения относительных давлений адсорбата на адсорбционной части изотермы (рис. 4, красный график), либо уменьшения относительных давлений на десорбционной части изотермы (рис. 4, синий график), либо обоих. Отношение при постоянной температуре между количеством адсорбированного газа (объемом газа см³/г) и равновесным относительным давлением (p/p_0) известно как изотерма адсорбции. Минимальный размер пор, который можно исследовать, ограничен размером адсорбционной молекулы.

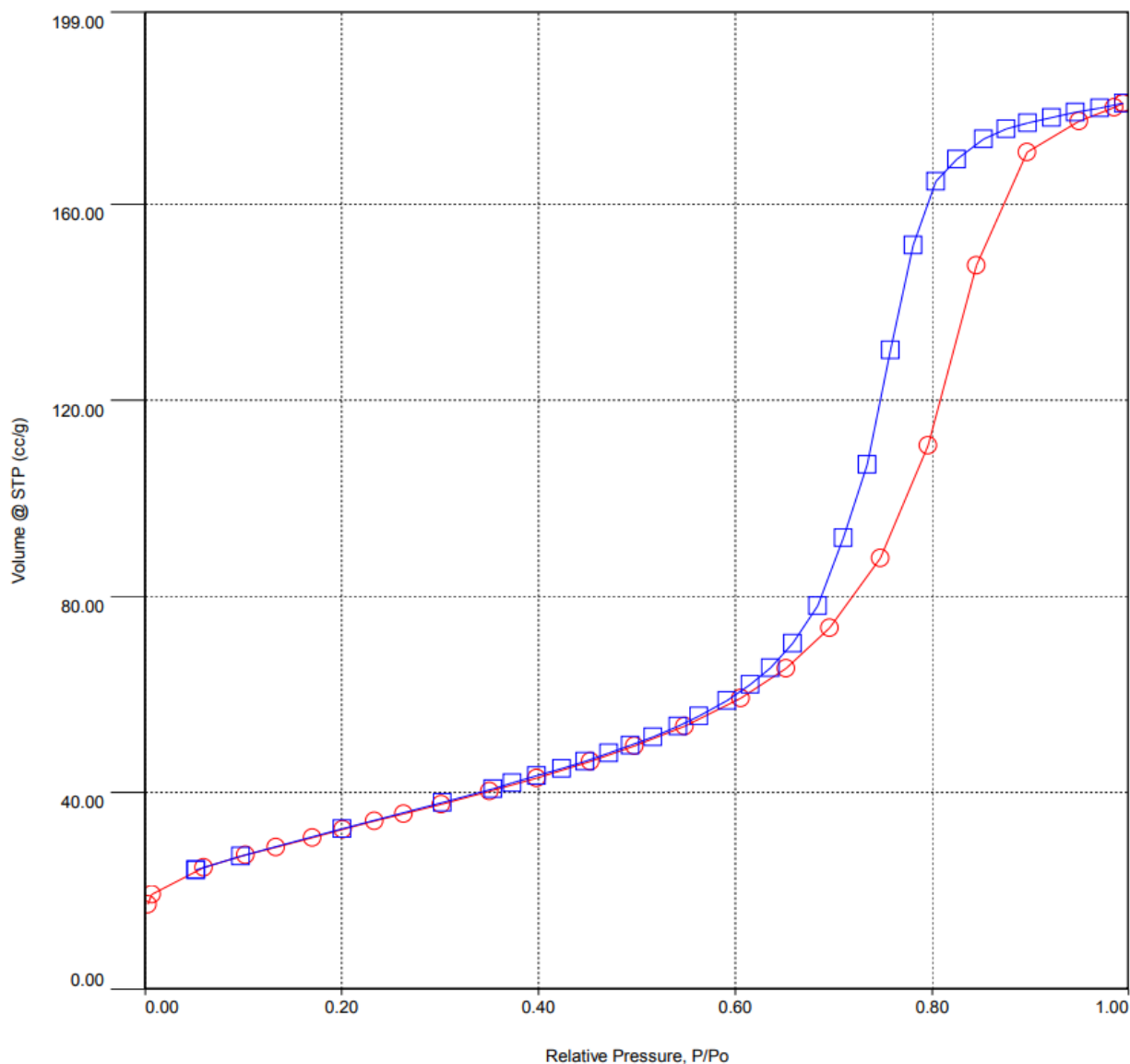


Рисунок 4 – изотермы адсорбции и десорбции

Метод применим для пор с приблизительным диаметром в диапазоне от 2 до 100 нм и является расширением метода оценки площади поверхности (см. ISO 9277).

Метод Barrett-Joyner-Halenda (ВЖ), предложенный в 1951 году, изначально был разработан для относительно широкопористых адсорбентов, обладающих широким распределением пор по размерам. Однако было многократно показано, что он может быть успешно применен практически ко всем типам пористых материалов. В основу модели положено допущение о цилиндрической форме пор и то, что радиус поры равен сумме радиуса Кельвина и толщины адсорбированной на стенке поры пленки[1]. В качестве исходных данных для расчётов по методу ВЖ используют, как правило, десорбционную ветвь изотермы (хотя использование адсорбционной ветви также возможно) в интервале давлений $(0,35-0,967) p/p_0$, где p — парциальное давление адсорбируемого вещества, а p_0 — давление насыщенных паров адсорбируемого газа.

Модель БДХ можно описать следующим образом: при некотором малом относительном давлении p_i/p_0 маленькие поры уже заполнены адсорбатом (или ещё заполнены - если речь идёт о десорбции), на стенках более крупных пор находится адсорбционный слой толщиной t (рис. 5).

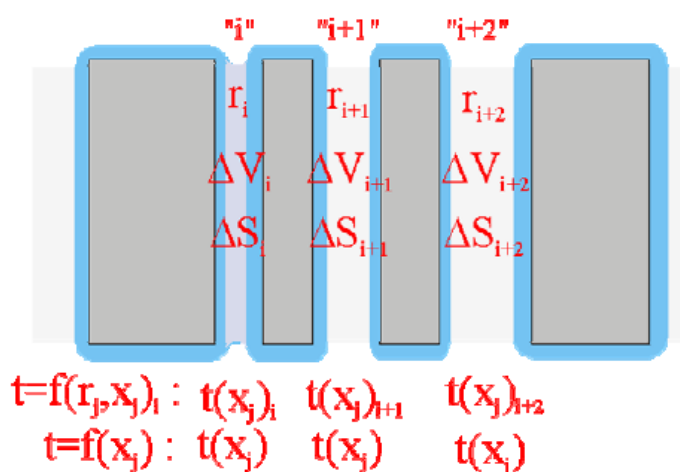


Рисунок 5 - Капиллярная конденсация в цилиндрической поре радиусом r_i при относительном давлении p_i/p_0

При дальнейшем повышении относительного давления заполняются поры более крупного размера, толщина адсорбционного слоя на стенках остальных пор увеличивается (рис. 6).

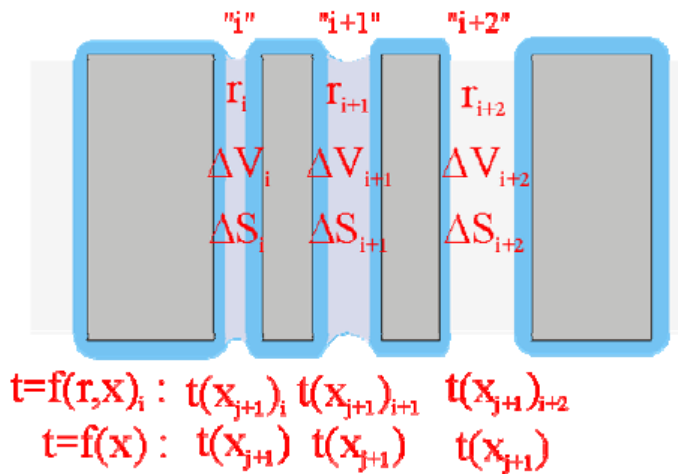


Рисунок 6 - Капиллярная конденсация в цилиндрические поры радиусом r_i и r_{i+1}

при относительном давлении p_{j+1}/p_0

Уравнение, предложенное Барретом, Джойнером и Халендой имеет следующий вид:

$$V_{ads}(x_k) = \sum_{i=1}^k \Delta V_i(r_i \leq r_c(x_k)) + \sum_{i=k+1}^n \Delta S_i t_i(r_i \geq r_c(x_k)) \quad (8)$$

В этой формуле V_{ads} - объём адсорбата ($\text{см}^3/\text{г}$) при относительном давлении x_k . V - объём пор ($\text{см}^3/\text{г}$), S - удельная площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$), t - толщина адсорбционного слоя. Согласно формуле (8) объём адсорбата, соответствующий k -ой точки адсорбции можно разделить на две части: первая сумма равна объёму адсорбата сконденсированного в порах размером меньше $r_c(x_k)$; вторая сумма представляет собой объём адсорбционной плёнки на стенках пор размером больше $r_c(x_k)$.

На практике метод БДХ применяется для изотермы десорбции. Приведём его вывод. 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_1 . Внутри этого слоя имеются капиллярные каналы радиуса r_m , через которые, при снижении p/p_0 происходит испарение. Соотношение между объёмом пор V_{p1} и объёмом внутренних капилляров V_m (по Кельвину) представляется уравнением:

$$V_{p1} = \frac{V_{m1} \cdot r_{p1}^2}{r_{m1}^2} \quad (9)$$

При снижении относительного давления с $(p/p_0)_1$ до $(p/p_0)_2$ с поверхности десорбируется объём V_1 . Этот объём жидкости составляет не только ту жидкость, которая заполняла самые крупные поры, но также и некоторое количество жидкости за счёт снижения толщины физически

адсорбированного слоя на величину Δt_1 . За счет такого уменьшения относительного давления изменение толщины слоя составляет, в среднем $\Delta t_1/2$. Объем самых крупных пор можно выразить как:

$$V_{p1} = V_1 \cdot \left(\frac{r_{p1}}{r_{m1} + \frac{\Delta t_1}{2}} \right)^2 \quad (10)$$

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 счёт дальнейшего снижения толщины физически адсорбированного слоя из самых крупных пор. Этот объем жидкости можно выразить:

$$V_{p2} = \left(\frac{r_{p2}}{r_{m2} + \frac{\Delta t_2}{2}} \right)^2 \cdot (V_2 - V_{\Delta t_2}) \quad (11)$$

$V_{\Delta t_2}$ можно выразить как:

$$V_{\Delta t_2} = \Delta t_2 \cdot A_{C1} \quad (12)$$

где A_{C1} – это площадь пустых пор, из которых физически адсорбированный газ десорбировался.

Уравнение (12) можно обобщить для любой последующей стадии десорбции:

$$V_{\Delta t_n} = \Delta t_n \cdot \sum_{j=1}^{n-1} A_{Cj} \quad (13)$$

Сумма в уравнении (13) – это суммарная средняя площадь опорожнившихся за счет десорбции пор. Подстановка общего значения $V_{\Delta t_n}$ в уравнение (11) позволяет произвести расчет объема пор при различных относительных давлениях.

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{Kn} + \frac{\Delta t_n}{2}} \right)^2 \cdot \left(\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{Cj} \right) \quad (14)$$

Поскольку площадь A_C для любого размера пор не является постоянной величиной и 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.

$$A_p = \frac{2V_p}{r_p} \quad (15)$$

Теперь, поскольку для каждого шага процесса десорбции известно значение площади каждой поры (A_p), площадь всех пор можно суммировать. Метод БДХ рассчитывает ΣA_{c_j} для каждого шага изменения давления следующим образом:

Предполагается, что все поры, освободившиеся от конденсата при снижении относительного давления имеют средний радиус $\bar{r}_p$, рассчитанный из полученных по уравнению Кельвина (16)

$$r_m = \frac{-2\gamma \cdot V_L}{R \cdot T \cdot \ln(p/p_0)} \quad (16)$$

Где численные значения параметров в уравнении: γ – поверхностное натяжение азота в точке кипения ($8.85 \cdot 10^7$ Дж/см³ при 77К), V_L – молярный объем жидкого азота (34.7 см³/моль), T – температура кипения азота (77К), p/p_0 – относительное давление азота, R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/ (моль К)); r_m – радиус пор по Кельвину

наибольшего и наименьшего значений радиусов на шаг снижения p/p_0 . Средний радиус капилляров рассчитывается как:

$$\bar{r}_c = \bar{r}_p - t_r \quad (17)$$

где t_r – это толщина адсорбированного слоя для пор среднего радиуса для данного шага снижения относительного давления и рассчитывается из уравнения (18).

Значение “С” в уравнении (13) вычисляется как:

$$c = \frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_p} = \frac{\bar{r}_p - t_r}{\bar{r}_p} \quad (18)$$

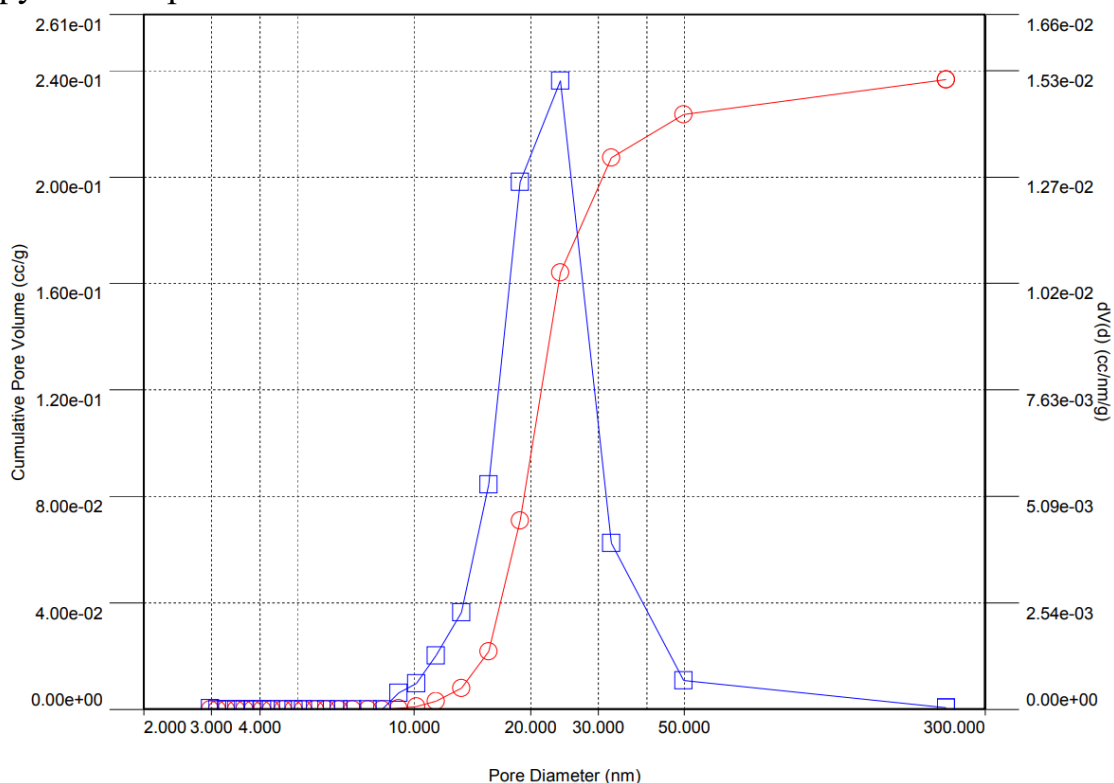
Уравнение (14) теперь можно использовать совместно с уравнением (18) для наилучшего расчета распределения пор по размерам.

Результат, получаемый в ходе исследования пористых материалов по рассмотренному методу (БДХ) может быть представлен в виде графика с предоставлением пор по размерам, где по оси X указывается радиус пор, а по

оси Y – объем пор соответствующий конкретному радиусу (пример –синий график рис. 7).

Помимо графика объема пустот, приходящегося на поры определённого радиуса, можно вывести в графическом виде площадь, приходящуюся на стенки пор определенного, а так же вышеуказанные зависимости в логарифмической шкале.

То, что график распределения представляет собой пик определённой ширины, говорит об диапазоне распределении пор по размерам. Широкий пик при больших r/r_0 говорит о наличии в образце небольшого количество более крупных пор.



BJH desorption summary

Surface Area =	39.078 ml/g
Pore Volume =	0.237 cc/g
Pore Diameter Dv(d) =	23.871 nm

Рисунок 7 – пример графического распределения пор по размерам по методу БДХ

Методика анализа: ISO 15901-2 Распределение пор по размерам и пористость твердых материалов методом ртутной порометрии и адсорбции газа - Часть 2: Анализ мезопор и макропор газовой адсорбцией.

Конструктивные особенности и принцип работы анализатора Nova 1200e Quantachrome.

Анализатор сорбции газов NOVA 1200e Quntachrome представляет собой установку, совмещающую в себе стадии подготовки образцов к испытанию (станция дегазации) и измерительную часть (рис 8). Станции дегазации снабжены нагревательными оболочками (Печки), позволяющими проводить дегазацию при температурах от комнатной до 350 °С с применением вакуума до 2 Па. Станция дегазации предназначена для высвобождения поверхности и пор исследуемого пористого материала от сконденсировавшейся в них влаги.

Измерительная часть состоит из датчика уровня охлаждающей жидкости (жидкого азота), автоматизированного лифта с сосудом Дюара и ячейки с образцом.



Рисунок 8 – Схема прибора NOVA 1200e Quntachrome

Для осуществления процесса дегазации (проведения пробоподготовки) образца следует учитывать следующее:

1 Подготавливаемая навеска образца должна в полной мере характеризовать исследуемый образец.

2 Поскольку дегазация и время съёмки длятся в течение нескольких часов, исследуемый образец должен быть стабилен в течение длительного времени при соответствующих условиях: не должно происходить его разрушения, агломерации частиц,

фазовых превращений, возгонки при низких давлениях.

3 Если образец склонен к гидролизации или окислению на воздухе, то его приготовление следует проводить в сухом боксе.

4. В том случае, если мелкодисперсный образец летит с током газа при низких давлениях, его следует предварительно прессовать, однако следует учитывать, что условия прессования могут повлиять на результаты исследований.

Учитывая вышесказанное, подбираются условия дегазации, образец помещают в предварительно взвешенную и откалиброванную ячейку и помещается в станцию дегазации. После завершения 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. Измерение показателей и построение изотерм адсорбции и десорбции для методов БЭТ и БДХ производится при температуре кипения жидкого азота (77,3 К).

Ячейки с исследуемыми образцами закрепляют в станции измерения, сосуд Дьюара, заполненный азотом, помещают на подвижной платформе. В отличие от дегазации, измерения p_0 и калибровки ячеек, запуск измерений осуществляется с компьютера с помощью программного обеспечения «NOVA Win-2.1».

В программе «NOVA Win-2.1» вводятся основные условия съёмки: используемый газ адсорбат, значение p_0 , вводятся параметры образца, его масса, в закладке Points задается программа съёмки образца и др. После установки вводных параметров осуществляется старт проведения исследования.

Завершив построения адсорбционно – десорбционных зависимостей в программе «NOVA Win-2.1» осуществлена возможность обработки полученных изотерм, используя целый ряд различных теорий. Для того чтобы применить ту или иную теорию необходимо вначале выбрать соответствующие ей точки. Это делается путём выставлением флажков в подменю Edit Data Tags.

В результате программа «NOVA Win-2.1» позволит получить как числовые значения результатов по установленному методу исследования для исследованного образца, так и графический материал.

Лабораторная работа №1

Определение удельной площади поверхности по методу BET

Цель работы: Освоить статический метод определения удельной площади поверхности по методу BET

Оборудование: *Анализатор площади удельной поверхности и размера пор Quantochrome Nova 1200e; Весы аналитические AND GH 200 с дискретностью до 0,0001 г; Вакуумный насос Edwards E2M.*

Вспомогательные материалы: *Сосуд Дьюара; Ячейка стандартная 9 мм без утолщения; Заполняющий стержень для ячеек 9 мм.*

Реактивы и материалы: *Азот жидкий по ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73); Азот газообразный, чистотой не менее 99,999 % об; Гелий газообразный, чистотой не менее 99,999 % об.*

Порядок проведения работы

1. На первом этапе работы необходимо навесить необходимое количество образца. Для этого:

- сухую, чистую ячейку с заполняющим стержнем ставим на аналитические весы, определяем массу ячейки, записываем результат в журнал;
- обнуляем показания весов, нажав на кнопку на дисплее (рис. 9);
- насыпаем образец в ячейку, устанавливаем в ячейку заполняющий стержень (рис. 10);
- ставим ячейку на весы и записываем результат взвешивания в журнал с точностью до 4-го знака после запятой (рис. 11)

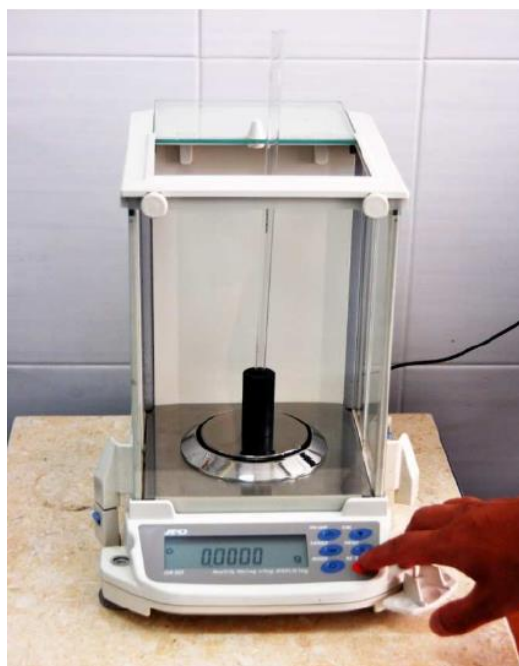


Рисунок 9 – обнуление аналитических весов с чистой измерительной ячейкой



Рисунок 10 – Процесс засыпания образца в ячейку

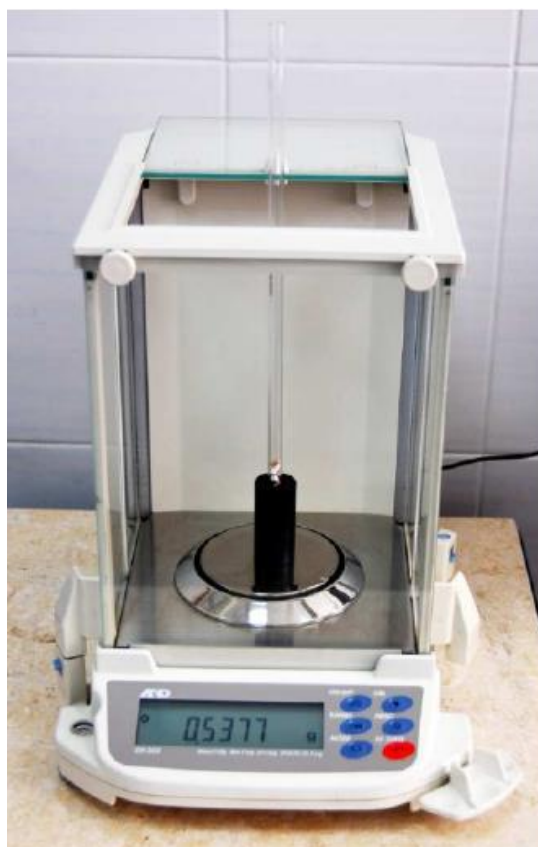


Рисунок 11 – Взвешивание образца

2. После этого открываем вентили на баллонах с гелием и азотом и открываем краны редукторов (рис. 12) установив давление в газовой линии 10,5 psi. Включаем вакуумный насос, подсоединенный к анализатору NOVA 1200e (рис. 13). Включаем питание прибора (NOVA 1200e), нажав на кнопку, находящуюся на левой панели прибора (рис. 14)



Рисунок 12 – Редуктор баллона с азотом



Рисунок 13 – Вакуумный насос



Рисунок 14 – Включение питания прибора

3. В станции дегазации снимаем заглушку со штуцера (рис. 15) и устанавливаем измерительную ячейку (рис. 16)



Рисунок 15 – Станция дегазации



Рисунок 16 – Установка измерительной ячейки в станцию дегазации

4. После этого одеваем печь на измерительную ячейку, закрепив ее металлическим зажимом (рис. 17). Выставляем нужную температуру нагревателя на передней панели прибора (рис. 18) и включаем питание нагревателя (рис. 19).



Рисунок 17 – Установка нагревателя на измерительную ячейку



Рисунок 18 – Установка температуры нагревателя



Рисунок 19 – Включение питания нагревателя

5. Включаем дегазацию образца с дисплея прибора через главное меню (для перехода в главное меню нажать клавишу «ESC»):

- нажимаем кнопку 3 в главном меню для входа в контрольную панель (рис. 20);
- нажимаем кнопку 2 в контрольной панели для входа в станции дегазации (рис. 21);
- нажимаем кнопку 1 в станции дегазации для выбора способа дегазации – вакуум (рис. 22).



Рисунок 20 – Главное меню



Рисунок 21 –Контрольная панель



Рисунок 22 – Станция дегазации

6. По истечению 3-4-х часов дегазации, наливаем жидкий азот в сосуд Дьюара (рис. 23) и устанавливаем его в измерительную станцию (рис. 24) на приспособленный для этого лифтовый механизм



Рисунок 23 – Жидкий азот



Рисунок 24 – Измерительная станция

7. Далее необходимо отключить питание нагревателей (рис 25) и снять печь с измерительной ячейки, убрав металлический зажим (рис. 26). Дать остыть ячейке до комнатной температуры, выключить процесс дегазации с дисплея прибора и переставить ячейку в измерительную станцию (рис. 27), предварительно определив массу дегазированной пробы.



Рисунок 25 – Выключение питания нагревателей печи



Рисунок 26 – Снятие нагревателя



Рисунок 27 – Установка ячейки в измерительную станцию

8. После завершения процесса дегазации, который длится около 3-4-х часов, запускаем управляющую программу NovaWin с ПК. На мониторе компьютера появиться главное меню программы (рис. 28)

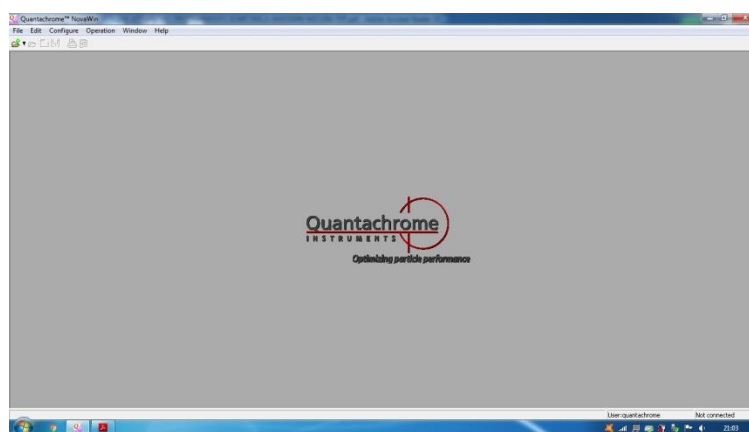


Рисунок 28 – Управляющая программа

9. В верхней строке выбираем пункт Operation и нажимаем на пункт Start analysis (рис. 29)

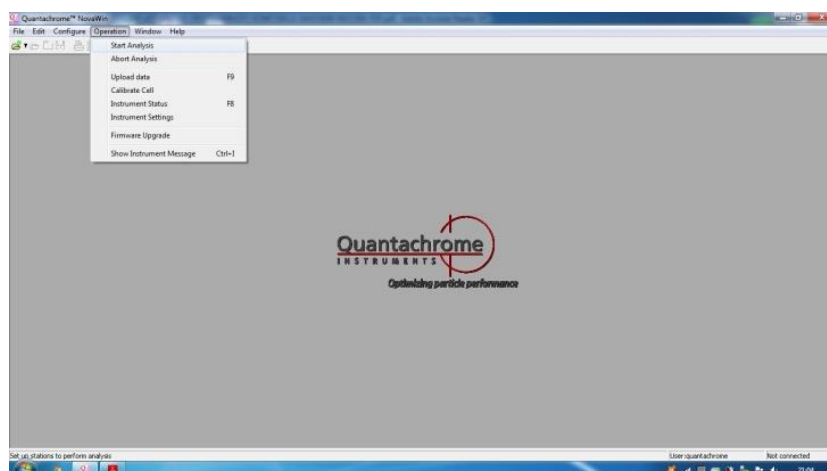


Рисунок 29 – Запуск меню анализа

10. В открывшемся окне во вкладке Common вводим имя оператора и переходим к вкладке Station (рис. 30).

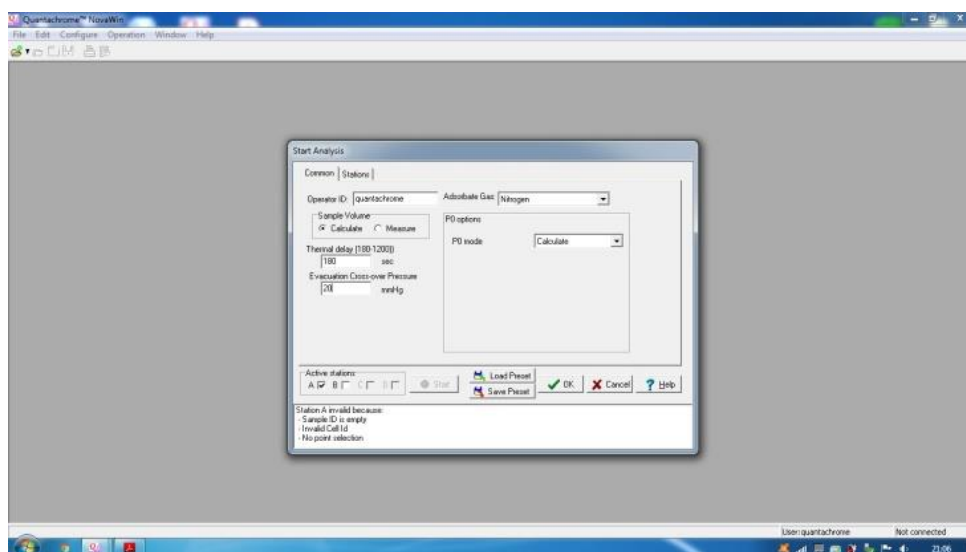


Рисунок 30 – Заполнение вкладки Common

11. Во вкладке Sample вводим необходимые данные по образцу (рис. 31):

- имя файла;
- имя образца;
- массу образца;
- номер измерительной ячейки;
- комментарии.

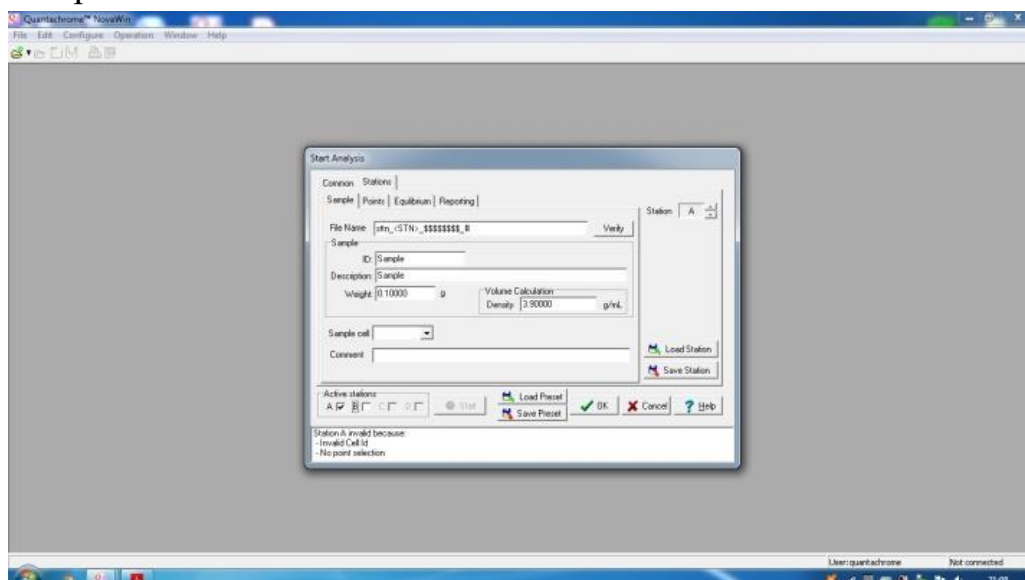


Рисунок 31 – Заполнение вкладки Sample

12. Нажимаем на вкладку Points и удостоверяемся, что введены необходимые данные по точкам (рис. 32).

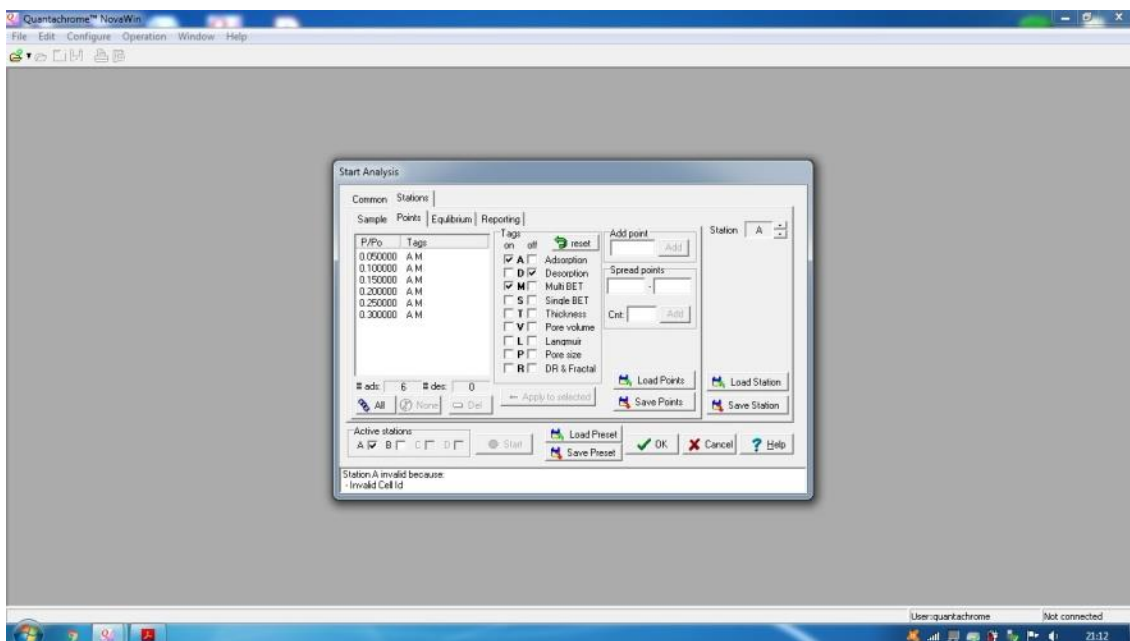


Рисунок 32 - Заполнение вкладки Points

13. После ввода всех данных внизу окна кнопка Start станет активной (зеленой). Для начала анализа нажмите на кнопку Start.
14. После завершения процесса анализа, который длится около 45 минут, на мониторе компьютера появиться окно с графиком адсорбции (рис. 33).

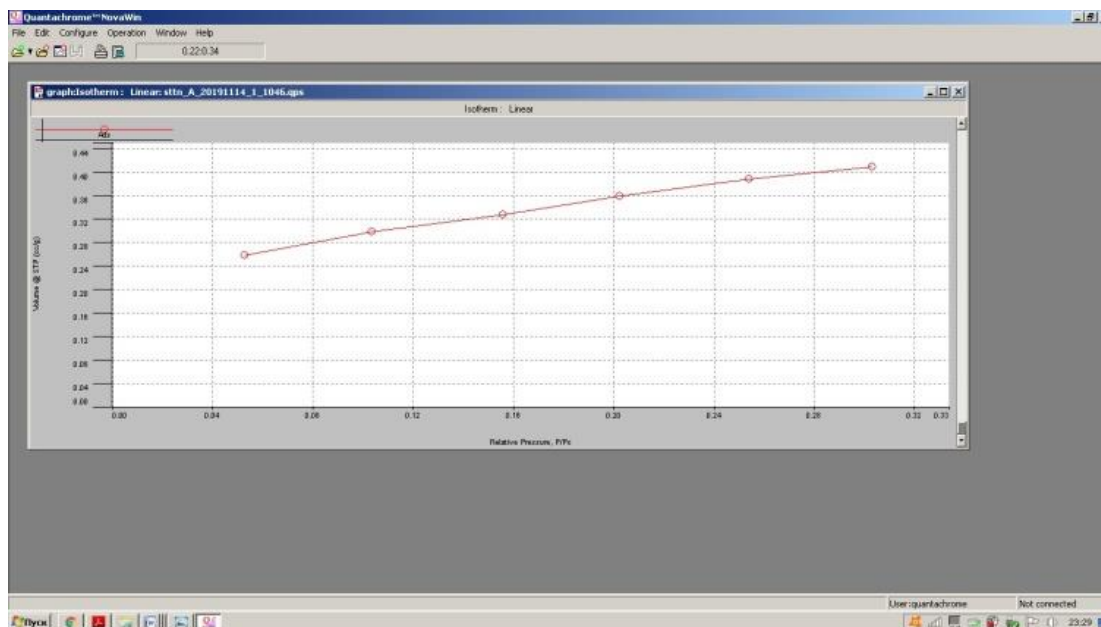


Рисунок 33 – Линия адсорбции образца

15. Для просмотра значения удельной поверхности по BET нажмите правой кнопкой мыши на графике, выберите вкладку Graphs, далее BET, затем Multi-Point BET Plot (рис. 34)

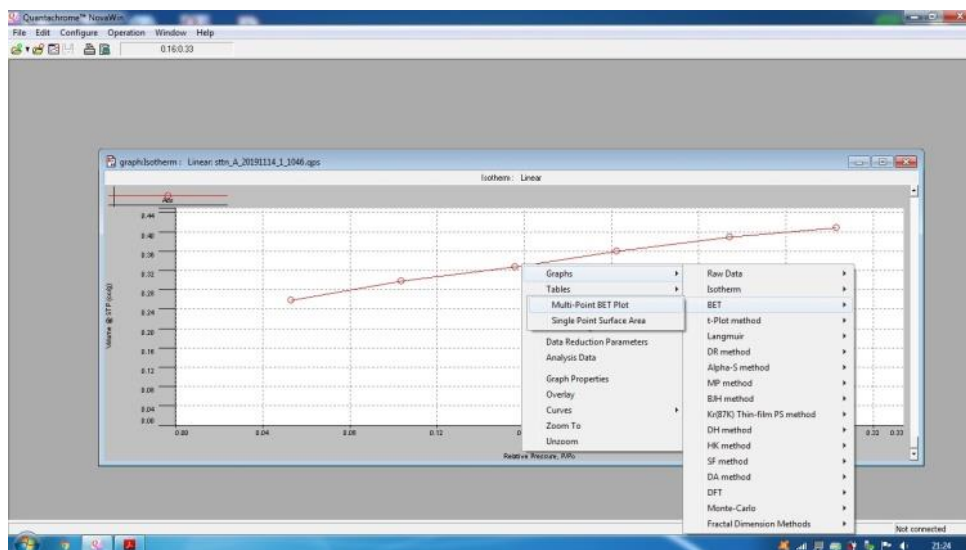


Рисунок 34 – Просмотр значения BET

16. Результат представлен в виде графика и рассчитанной величиной удельной поверхности (рис. 35). Из графика видно, что все точки изотермы лежат на прямой. Это позволяет сделать вывод о правильном проведении эксперимента достоверности значения удельной поверхности для исследованного материала. Записать результат определённой удельной поверхности в рабочий журнал.

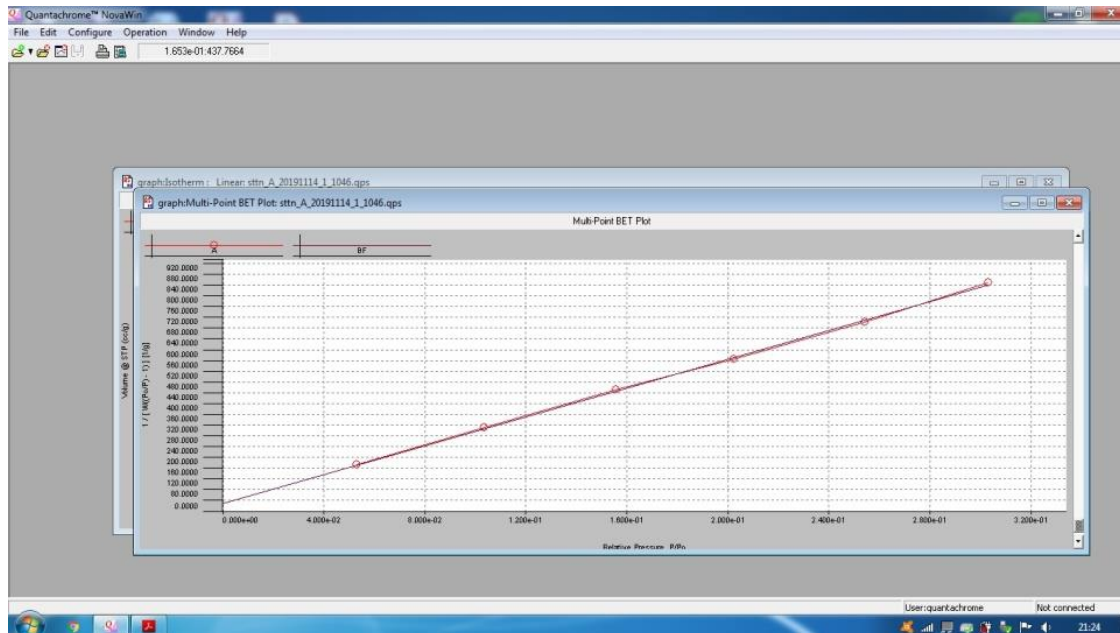


Рисунок 35 – График BET

17. Процесс выключения прибора происходит согласно следующим пунктам:

- закрыть программу NovaWin;
- снять ячейку с измерительной станции и вставить заглушку штуцера на ее место;

- слить жидкий азот в сосуд Дьюра большей емкости;
- выключить питание прибора;
- выключить вакуумный насос;
- закрыть кран редуктора на баллоне с азотом и гелием и закрутить вентили баллонов.

Контрольные вопросы

- 1) Почему в качестве адсорбата преимущественно используется азот? Какими характеристиками должны обладать адсорбируемые газы для измерения площади поверхности?
- 2) Укажите основные допущения модели BET. Возможно ли нахождение площади поверхности по данным изотермы адсорбции без применения допущений?
- 3) Какие процессы описывает уравнение BET? Почему участок линейности уравнения BET лежит преимущественно в диапазоне давлений 0.05-0.30?

Лабораторная работа №2

Определение распределения пор по размеру по методу ВЈН

Цель работы: Освоить статический метод определения распределения пор по размеру по методу ВЈН

Оборудование: *Анализатор площади удельной поверхности и размера пор Quantochrome Nova 1200e; Весы аналитические AND GH 200 с дискретностью до 0,0001 г; Вакуумный насос Edwards E2M.*

Вспомогательные материалы: *Сосуд Дьюара; Ячейка стандартная 9 мм без утолщения; Заполняющий стержень для ячеек 9 мм.*

Реактивы и материалы: *Азот жидкий по ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73); Азот газообразный, чистотой не менее 99,999 % об; Гелий газообразный, чистотой не менее 99,999 % об.*

Порядок проведения работы

1. Повторить действия согласно п.1 - п.11 лабораторной работы №1
2. Во вкладке Points нажимаем на кнопку Load Points (рис. 36) и из раскрывшегося списка выбираем файл poln-isotherm.

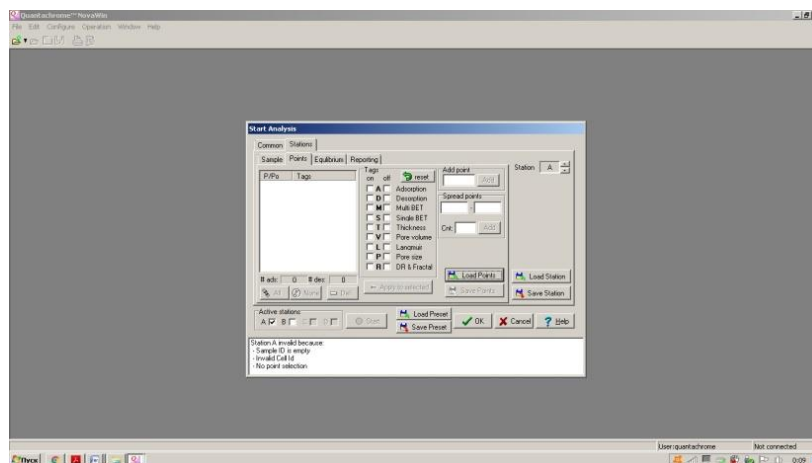


Рисунок 36 – Выбор точек анализа для метода ВЖ

3. После ввода всех данных внизу окна кнопка Start станет активной (зеленой). Для начала анализа нажмите на кнопку Start.

4. После завершения процесса, который длится около 6 часов, аппарат просигнализирует об окончании анализа и на мониторе компьютера появиться окно с графиком полной изотермой адсорбции-десорбции образца (рис. 37).

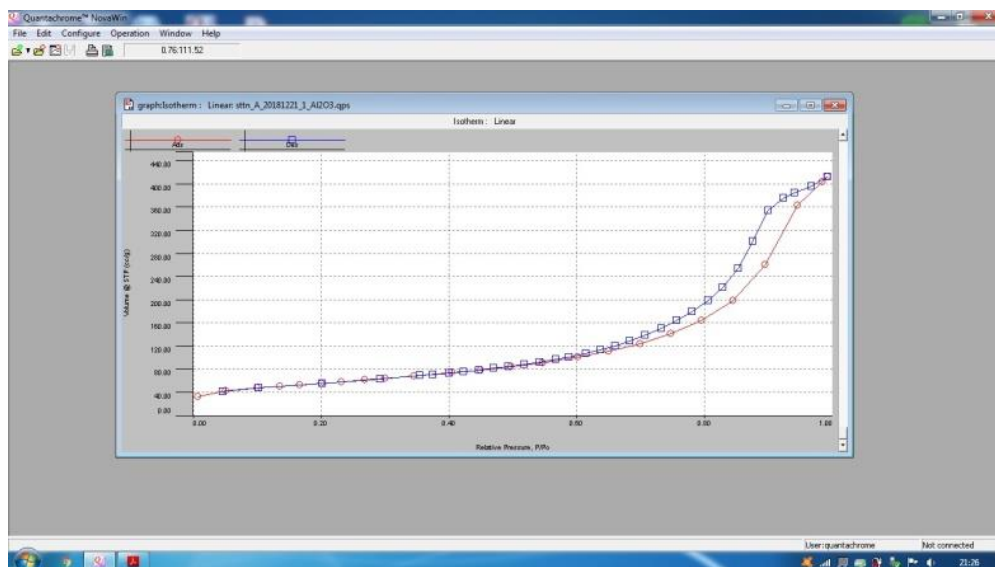


Рисунок 37 - Полная изотерма адсорбции-десорбции образца

5. Для просмотра результатов распределения пор по размерам нажмите правой кнопкой мыши на графике, выберите вкладку Graphs, далее VJH method, затем Desorption и потом $D(V)/d$ (рис. 38)

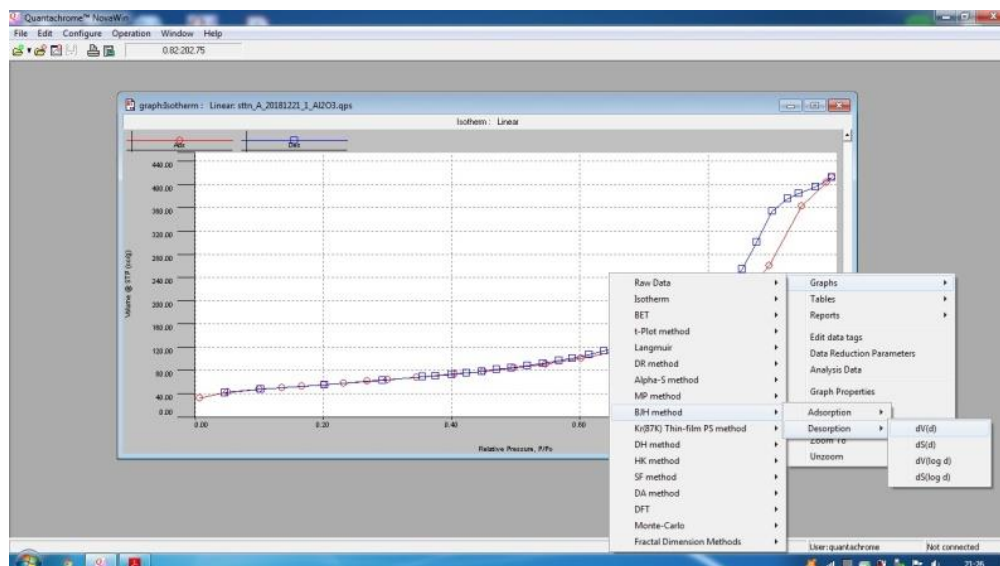


Рисунок 38 – Просмотр результатов анализа

6. Результат представлен в виде графиков распределения пор по размерам и кумулятивного объема пор (рис. 39).

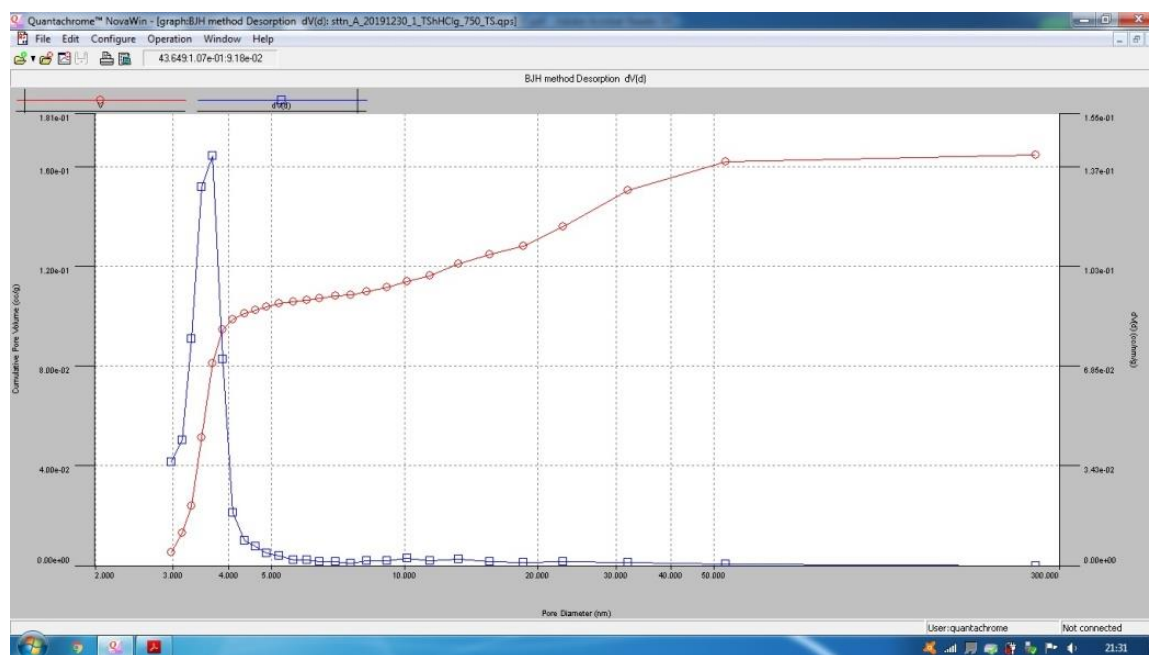


Рисунок 39 Распределение пор по размерам по методу ВЖН

7. . Процесс выключения прибора происходит согласно следующим пунктам:

- закрыть программу NovaWin;
- снять ячейку с измерительной станции и вставить заглушку штуцера на ее место;
- слить жидкий азот в сосуд Дьюра большей емкости;
- выключить питание прибора;
- выключить вакуумный насос;

- закрыть краны редукторов на баллонах с азотом и гелием и закрутить вентили.

Контрольные вопросы

- 1) Каким процессам соответствует модель Ленгмюра? На каком участке графика изотермы адсорбции это наблюдается?
- 2) Каким процессам соответствует модель Баррета-Джойнера-Халенды? Почему модель ВЈН не применима к микропорам? Чем определяется верхняя граница применимости модели ВЈН?
- 3) К какому типу изотермы относится полученная кривая адсорбции-десорбции?
- 4) Почему распределение пор по методу ВЈН размерам преимущественно смотрят по десорбционной ветви?

Список рекомендованной литературы

1. С. Грег, К.Синг //Адсорбция, удельная поверхность, пористость: 2-е изд.- М.:Мир, 1984
Инструкция по эксплуатации анализатора NOVA 1200e.
2. А.С. Вячеславов, М. Ефремова // Методическая разработка «Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов», 2011
3. NOVA operating manual, «Quantachrome Instruments», 2005
4. ISO 9277 «Определение удельной площади поверхности твердых тел по адсорбции газа с применением метода БЭТ»
5. ISO 15901-2 Распределение пор по размерам и пористость твердых материалов методом ртутной порометрии и адсорбции газа - Часть 2: Анализ мезопор и макропор газовой адсорбцией.