

# STANOVENÍ MĚRNÉHO POVRCHU METODOU BET A MĚŘENÍ MIKROPÓRŮ

*Príspevek se zabývá tématem volby měřicího plynu a teploty chladicí lázně při měření adsorpčních izoterm a využitím nového kryostatů 3P cryoTune k měření s argonem při teplotě kapalného argonu.*

U stanovení měrného povrchu BET pomocí dusíku při jeho teplotě varu 77 K (−196 °C) není výjimkou až 30% chyba. Ta je způsobena rozdílnou plochou obsazenou jednou molekulou dusíku v závislosti na chemii povrchu. Je to důsledek nekulové geometrie molekuly dusíku a jeho kvadrupólového momentu. Tato chyba měření se typicky týká polárních (oxidických) povrchů a grafitizovaného uhlíku. Pro stanovení realitě blízkého měrného povrchu je v ISO 9277:2010 doporučeno pro tyto materiály používat argon při jeho teplotě varu 87 K (−186 °C), alternativní použití argonu v kapalném dusíku není vhodné.

Zároveň pro měření mikroporézní oblasti izoterm existuje doporučení komise IUPAC [1] z roku 2015, které uvádí, že z řady důvodů je nevhodnější používat měření pomocí argonu při teplotě varu kapalného argonu (87 K). Kromě správně interpretovatelných dat o pórech menších než 0,7 nm oproti měření s dusíkem to zároveň přináší zhruba 40% úsporu měřicího času. Pro ilustraci: měření trávající s dusíkem při 77 K déle než 70 hodin (dle tabulky relativních tlaků – AntonPaar-Quantachrome) s použitím přírůstkového dávkování dusíku zabere 40 hodin, s argonem při 87 K jen 24 hodin (informace pochází z podrobné studie Dr. Klanka citované níže).

## 3P cryoTune – nový kryostat

Problém s kapalným argonem není způsoben ani tak jeho nedostupností v rámci ČR, jako spíše v minimálním požadovaném odebráním množství, které je násobně větší než typická měsíční spotřeba pro běh třístanicového fyzisorpčního analyzátoru. Teprve na jaře 2017 se objevilo první cenově dostupné kryostatické příslušenství, které umožňuje realizovat měření s argonem při teplotě kapalného argonu, ovšem s využitím kapalného dusíku jako chladiva a termostatem zasunutým do Dewarovy nádoby. Pokud se tedy chcete vydat cestou měření s argonem při 87 K a pravidelné dodávky kapalného argonu pro vás nejsou řešením, kryostatické příslušenství cryoTune od 3P Instruments je smysluplnou alternativou, která je kompatibilní s většinou statických volumetrických analyzátorů adsorpce, které jsou dostupné na trhu, včetně mezoporézních.

Kryostat cryoTune přináší i další možnosti analýz, konkrétně měření izoterm s „nestandardními“ plyny, jejichž bod varu je v rozmezí 82–323 K (−191 až +50 °C). Jedná se zejména o argon, krypton, xenon, oxid uhličitý, oxid uhelnatý, amoniak, kyslík, SF<sub>6</sub> a C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> uh-

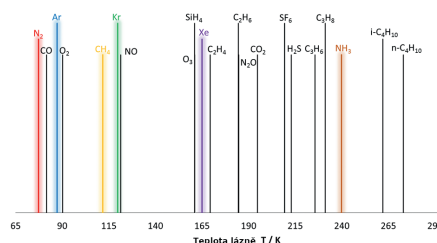
Obr. 1: Kryostat cryoTune



lodivky. Tato měření jsou atraktivní zejména pro charakterizaci nových mikroporézních materiálů, jako jsou MOFy, COFy, zeolity a jim podobné. Dále umožňuje měřit izosterické (diferenciální) teplo adsorpce pro určení síly vazby plynu na pevném povrchu v závislosti na pokrytí.

Přidáním nástrojem pro charakterizaci adsorpčních materiálů a kolon pracujících s plyny a parami je dynamický průtočný analyzátor směsi plynů 3P mixSorb, který je schopný rozlišit komplexní chování směsí v průmyslových podmínkách a spolu s dodávaným simulačním SW umožňuje předpovídat průrazové křivky kolon v různých pracovních podmínkách.

Obr. 2: Teploty varu plynů dosažitelné pomocí kryostatického příslušenství cryoTune a kapalného dusíku



## Kdy je použití argonu při 87 K důležité pro stanovení měrného povrchu?

- Při chemické modifikaci povrchových skupin a sledování vlivu na měrný (specifický) povrch.
- Při snaze o korektní vyjádření kinetických dějů závislých na ploše pevné (porézní) látky, zejména pokud jde o rychlost rozpouštění látek, stárnutí/degradaci katalyzátoru, aj.
- Obecně vždy, když chcete mít jistotu, že uvádíte čísla, která jsou maximálně blízká realitě.

Praktické aspekty měření a konkrétní výsledky pro různé adsorbující plyny při jejich teplotě varu obsahuje zatím nepublikovaná studie generálního ředitele 3P instruments Dr. Klanka – výrobce cryoTune, která vznikla ve spolupráci s výzkumníky z německých

univerzit. Dr. Klank se významně zapojuje do inovací firemního portfolia fyzisorpčních přístrojů, neboť takový přístroj kdysi sestrojil v rámci svého doktorátu.

Tato jeho systematická studie se zabývá vlivem měřicího plynu na měrný povrch, objem a velikost pórů pro různé adsorbenty (alumina, silika, saze, karbid wolframu, různé MOFy a pórobeton) a obsahuje přehlednou tabulku s parametry jednotlivých plynů. Výsledky této studie ukazují až o třetinu zvýšený měrný povrch při měření dusíkem (tab. 1) oproti reálné hodnotě naměřené pomocí argonu i dalších symetrických adsorptiv, jako jsou krypton, xenon a metan. Měrný povrch měřený xenonem vychází oproti argonu menší, což je způsobeno velikostí adsorptivu a tím zmenšenou dostupností nejmenších pórů a povrchových nerovností pro tento plyn. Zároveň je vidět, že objem pórů je téměř identický pro všechny plyny. Využitím Gurvichova pravidla  $D_p = 4V_p/A_p$  u mezoporézního vzorku bychom dospěli k významně menší střední velikosti póru použitím dusíku oproti skutečnosti. V této studii bylo využito cryoTune příslušenství k dosažení požadované teploty sorpce (bodu varu) použitých plynů.

Tab. 1: Měrný povrch  $A_{BET}$  a objem pórů  $V_p$  stejného adsorbentu v závislosti na použitím plynu (adsorptiv) a teplotě adsorpce

Adsorptiv	$A_{BET}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_p$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
Dusík 77 K	200	0,23
Argon 87 K	150	0,22
Krypton 120 K	140	0,22
Xenon 165 K	120	0,21
Methan 112 K	150	0,22

## Uvažujete o pořízení nového mikroporézního fyzisorpčního analyzátoru s cryoTune příslušenstvím?

Námi dodávaný analyzátor 3P micro až se třemi zcela nezávislými měřicími stanicemi umožňuje využívat tři příslušenství

Obr. 3: Analyzátor 3P micro



cryoTune současně, zcela nezávisle a bez dodatečných prostorových nároků. Takovou naprosto unikátní instalaci máme již v České republice! Navíc měření izotermy probíhá po jednotlivých dávkách, takže pro každou dávku (bod izotermy) se automaticky zaznamenává a zobrazuje též tlakový profil ustalování. Budete tak schopni rychle rozpoznat neustálené body izotermy, které u konkurenčních přístrojů nelze jednoduše odhalit. Zároveň ušetříte až 40% měřicího času v mikroporézní oblasti oproti cílení na konkrétní relativní tlaky podle tabulky, a to i s více naměřenými body na izotermě.

### Odborná podpora na dosah

Německý výrobce 3P Instruments má již 30letou zkušenost na trhu, neboť vznikl přejmenováním z Quantachrome GmbH, a dodává analyzátory porozity, měrného povrchu, hustoty, dynamické sorpce plynů, chemisorpcí a dalších řešení. Mezi nejsilnější stránky společnosti patří kvalita a rychlost podpory svých zákazníků a velký inovační potenciál. Její produkty kombinují to nejlepší z konkurenčních technologií a přidávají něco navíc. Na německém trhu je velmi úspěšná nejen díky velkým demolaboratorům s možnostmi placených analýz, ale i rozsáhlému know-how.

Na českém trhu ji zastupuje ANAMET s.r.o.

### Literatura

[1] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.W., 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), (2015), 1051–1069, doi.org/10.1515/pac-2014-1117

Ing. Michal DUDÁK, Ph.D. ANAMET s.r.o.,  
dudak@anamet.cz

**ANAMET** s.r.o.

Nový německý výrobce s  
30letou historií



## 3P Micro

- Automatický analyzátor adsorpce
- BET a distribuce velikosti pórů 0,4-400 nm
- Až 3 nezávislé měřicí a 4 odplyňovací stanice
- Zobrazení kinetiky sorpce pro kontrolu rovnováhy
- Sorpce par, měření hustoty

### + 3x cryoTune

- Ekonomický kryostat pro teploty 82-323 K
- Kompatibilní s většinou analyzátorů adsorpce
- Tichý, nízká spotřeba, kapalný dusík jako chladivo

**= až 3 zcela nezávislá měření – různé plyny i teploty sorpce**



www.anamet.cz

sales@anamet.cz