

Оценка малой площади удельной поверхности при измерениях сорбции криптона при 77К

Приборы BELSORP

Характеристика материалов с низкой площадью удельной поверхностью, таких как непористые металлические материалы, стеклянные подложки и пленки, с использованием традиционных газов, таких как азот (77 К) и аргон (77 К или 87 К), недостаточна из-за пределов обнаружения. Альтернативно, адсорбция криптона может быть использована при температуре жидкого азота для определения удельной площади поверхности BET.

Обычно количество адсорбированного вещества при определенном относительном давлении (равновесное давление p / давление насыщенного пара p_0) рассчитывается с использованием следующего упрощенного уравнения:

$$(\text{Количество адсорбции}) = (\text{Количество введенного адсорбата}) - (\text{Количество адсорбата, оставшегося без адсорбции})$$

В случае низкой удельной площади поверхности количество неадсорбированных молекул азота в пустом объеме ячейки может быть большим по сравнению с количеством молекул, адсорбированных на поверхности. Конечная точка относительного давления, обычно используемая для оценки площади удельной поверхности BET для N₂ и Kr при 77 К, составляет 0,3 (N₂: ~30400 Па /101325 Па и Kr: ~100 Па /331 Па; см. Таблицу 1). Если имеется материал, который адсорбирует 50 Па при относительном давлении 0,3, абсолютное давление N₂ незначительно изменяется с 30450 Па до равновесного давления 30400 Па. Скорость изменения ниже 0,2%. Напротив, изменение давления от 150 Па до 100 Па приводит к скорости изменения 33,3%. В материалах с низкой площадью удельной поверхностью скорость изменения давления имеет решающее значение. Следовательно, использование криптона с низким давлением насыщенных паров значительно повышает точность измерений. Однако для измерения низкой удельной поверхности с использованием криптона необходимо использовать оборудование с низкой утечкой и выделением газов, датчики давления 1 торр и высоковакуумные насосы (опция в приборах BELSORP max, max II и max G).

Таблица 1 Температура адсорбции, давление насыщенного пара, площадь поперечного сечения адсорбции и область применения различных газов ^{1,2}

Газ	Тем. адсорбции/К	Давление насыщенного пара /Па	Площадь поперечного сечения /нм ²	Область /м ²
N ₂	77	101325	0.162	1 или более
Ar	77	26664	0.166	0.1~10
Kr*	77	331	0.202	0.01~1
Xe	77	0.23	0.232	прибл. 1 см ²
CO ₂	298	6.45x10 ⁶	0.216	Уголь и активированный уголь

*Kr Находится в твердом состоянии при 77 К. Давление насыщенного пара рассчитывается по уравнению Клаузиуса-Клапейрона для сверхохлажденной жидкости.

Рис. 1 показывает общую площадь поверхности пустой пробоотборной трубки для образцов, α-оксида алюминия BAM-PM101, α-оксида алюминия BCR169 и технического углерода (#3845; CB) по горизонтальной оси и воспроизводимость по вертикальной оси. Измерения снимаются на приборе BELSORP max с помощью высокоточной пробоотборной трубки для образцов.

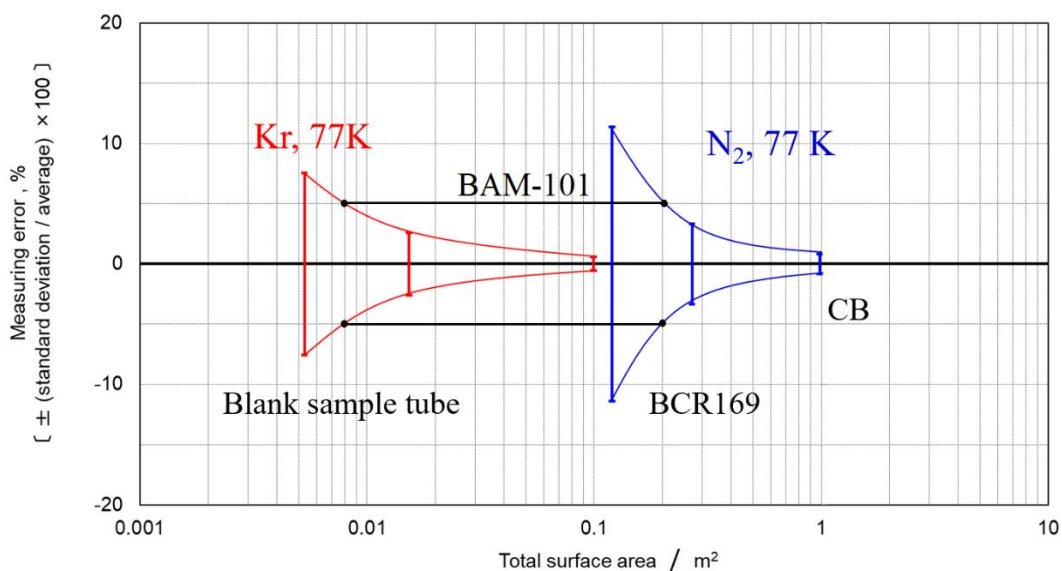


Рис. 1 Воспроизводимость сорбции Kr при 77 К BELSORP max

Если требуются измерения сорбции с погрешностью измерения менее 5%, измерения адсорбции N₂ могут быть выполнены, начиная с общей площади поверхности от 0,2 м² или более. Однако измерения сорбции криптона с максимальной погрешностью измерения 5% могут быть получены в диапазоне общей площади поверхности, начиная с 0,008 м². Результаты согласуются с данными в Таблице 1.

¹ A. L. McClellan and H. F. Harnsberger. J. Colloid and Interface Sci. 1967, 23, 577

² ASTM D 4780-95