

**LABORATORIA  
APARATURA  
BADANIA**

ISSN-1427-5619

**6 / 2018**

**DWUMIESIĘCZNIK**



**Wpływ instalacji z miedzi  
na własności zdrowotne  
wody do picia**

**Parametry badane w wodzie  
przeznaczonej do spożycia  
przez ludzi**



# Analiza powierzchni materiałów porowatych

Łukasz Krzemiński, Tomasz Tański\*

Jedną z podstawowych własności ciała stałego jest powierzchnia właściwa określana jako powierzchnia zewnętrzna i wewnętrzna wszystkich porów wyrażona w [m<sup>2</sup>] na jednostkę masy [g] badanego materiału. Wykorzystanie materiału o wymaganej jakości określonej powierzchnią właściwą jest związane z potrzebą wykonania badań zdolności adsorpcyjnych zmierzającą do określenia powierzchni możliwego kontaktu międzyfazowego. Celem badania powierzchni właściwej materiału jest potwierdzenie stopnia rozwinięcia powierzchni, determinującego przebieg procesów fizykochemicznych wykorzystanego materiału z otaczającym środowiskiem.

Pomiar własności powierzchni ciał stałych, szczególnie powierzchni właściwej, jest możliwy do wykonania dzięki zjawisku sorpcji cząstek gazu na badanym materiale w postaci litej bądź proszku. W ogólnej definicji, w zjawiskach powierzchniowych ciało stałe – gaz, adsorpcja określana jest jako zwiększenie ilości adsorbujących cząstek adsorbentu na granicy międzyfazowej między fazą gazową – adsorbentem a materiałem, na którym zachodzi adsorpcja, czyli adsorbentem. Ze względu na charakter wiązań jakie zachodzą między cząstkami gazu a ciałem stałym, ogólnie rozumianej sorpcji mogą towarzyszyć reakcje chemiczne bądź fizyczne, co jest odpowiednio określane mianem chemisorpcji bądź fizykosorpcji. Charakter sorpcji wynika ze względnych własności adsorbentu i adsorbentu, w tym geometrii cząstek oraz własności elektrycznych. Badania powierzchni właściwej wykorzystują najczęściej zjawisko fizykosorpcji, zarówno pod-

czas adsorpcji czyli wzbogacenia powierzchni adsorbentu w cząstki gazu, jak i zjawiska odwrotnego czyli desorpcji. Należy jednakże podkreślić, że wykorzystywane zjawisko występuje wyłącznie na powierzchni badanego materiału, nie zmieniając jego składu chemicznego i struktury. Jeżeli w wyniku oddziaływania adsorbentu z ciałem stałym zachodzi zjawisko wnikania cząstek gazu do struktury, należy mówić o absorpcji. Absorpcja i adsorpcja określane wspólną nazwą sorpcja są analogicznie związane z określeniami sorbatu, sorbentu oraz sorbtywu. Ilość zaadsorbowanego gazu zależy od własności powierzchniowych materiału, w tym szczególnie geometrii powierzchni, a także od temperatury i ciśnienia gazu adsorbującego. Powierzchnię materiału porowatego stanowi powierzchnia wewnątrz porów, a także zewnętrzna, stanowiąca powierzchnię poza porami. Wielkość i ilość porów jest własnością powierzchni, znacząco wpływając na wła-

ności sorpcyjne. Podział wielkości porów obejmuje:

- pory o średnicy powyżej 50 nm – makropory,
- pory o średnicy pomiędzy 2 nm do 50 nm – mezopory,
- pory o wielkości do 2 nm – mikropory.

Zdolność wypełniania porów o określonej wielkości jest zależna od wielkości cząstek adsorbującego gazu i w przybliżeniu obejmuje zakres od około 0,7 nm do ok. 300 nm, przy czym pory do 100 nm określane są jako nanopory. Najczęściej wykorzystywanym gazem do badania powierzchni właściwej jest azot N<sub>2</sub> o powierzchni zajmowanej przez pojedynczą cząstkę równą 0,162 nm<sup>2</sup>; rzadziej argon Ar<sub>2</sub> i dwutlenek węgla CO<sub>2</sub>. Własności powierzchni materiału wpływają na przebieg badania powierzchni właściwej, co jest szczególnie widoczne w uzyskiwanej postaci krzywej adsorpcji. Kształt izotermy został sklasyfikowany przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (ang. International Union of

Pure and Applied Chemistry, IUPAC) na osiem typów, umożliwiając określenie własności porowatych materiału, w tym przybliżony udział, wielkość i kształt porów.

## Metody analizy

Do najczęściej wykorzystywanych metod określenia powierzchni właściwej należy metoda analizy izotermy adsorpcji BET (ang. Brunauer, Emmet i Teller), która wykorzystywana jest do wyznaczenia fizycznej ilości cząstek adsorbujących na powierzchni adsorbentu stałego. Metoda opiera się na założeniach Langmuir'a, dotyczących powstawania monowarstwy adsorbentu, zakładając również, że:

- na powierzchni istnieją centra adsorpcyjne, które mogą zaadsorbować zarówno cząstki gazu tworząc monowarstwę, jak i kolejne warstwy gdzie centrami stają się cząstki już zaadsorbowane;
- nie występują oddziaływania między zaadsorbowanymi cząstkami wzdłuż powierzchni adsorbentu;



- ilość zaadsorbowanych cząstek zależy od ciśnienia pary nasyconej  $p^0$ ;
- ciepło adsorpcji pierwszej warstwy jest różne od ciepła adsorpcji kolejnych warstw adsorbentu.

Wyznaczenie powierzchni właściwej opiera się na rozwiązaniu równania liniowego BET:

$$\frac{1}{W \left( \frac{p}{p^0} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left( \frac{p}{p^0} \right) \quad (1)$$

gdzie stanowi wartość funkcji względem wartości ciśnienia względnego  $p/p^0$ . Rozwiązanie równania BET polega na wyznaczeniu współczynnika kierunkowego funkcji liniowej:

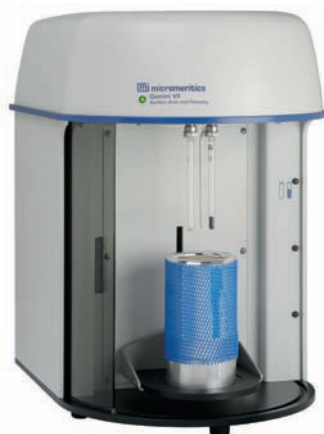
$$a = \text{tg} \alpha = \frac{C-1}{W_m C} \quad (2)$$

oraz wyrazu wolnego określonego jako  $\frac{1}{W_m C}$ ; graficznie jako  $\frac{1}{W \left( \frac{p}{p^0} - 1 \right)}$  w funkcji wartości ciśnienia względnego najczęściej w zakresie od 0,05 do  $0,3p^0$ . Uzyskane wartości pozwalają na wyznaczenie powierzchni właściwej  $S_t$  (3), określonej przez:

$$S_t = \left( \frac{1}{\frac{C-1}{W_m C} + \frac{1}{W_m C}} \right) * \frac{N_A}{M} \quad (3)$$

W celu wyznaczenia rozkładu i wielkości porów, w tym zajmowanej objętości i powierzchni porów wykorzystuje się metodę BJH (Barreta, Joynera, Halendy). Metoda ta opiera się na założeniu występowania zjawiska kondensacji kapilarnej w warunkach ciśnienia względnego w zakresie od 0,4 do  $0,99 p/p^0$ , w których to gaz adsorbuje na wewnętrznych ściankach porów, uzyskując stan zbliżony do ciekłego. Wzrost ciśnienia

adsorbentu powoduje stopniowe wypełnianie porów aż do ich całkowitego zapełnienia, co w zakresie badania powierzchni całego adsorbentu jest możliwe do zidentyfiko-



Rys. 1. Zdjęcie aparatury do badań własności powierzchniowych Gemini VII 2390t firmy Micromeritics

wania na podstawie kształtu izoterm adsorpcji. Charakter uzyskanej izoterm pozwala na określenie rozkładu wielkości porów, jak również zajmowanej objętości i powierzchni w wybranym zakresie wielkości. Uzyskanym wynikiem badania własności powierzchniowych z wykorzystaniem metody BJH jest graficzny rozkład wielkości porów wraz z wartościami przyrostowymi oraz skumulowanymi.

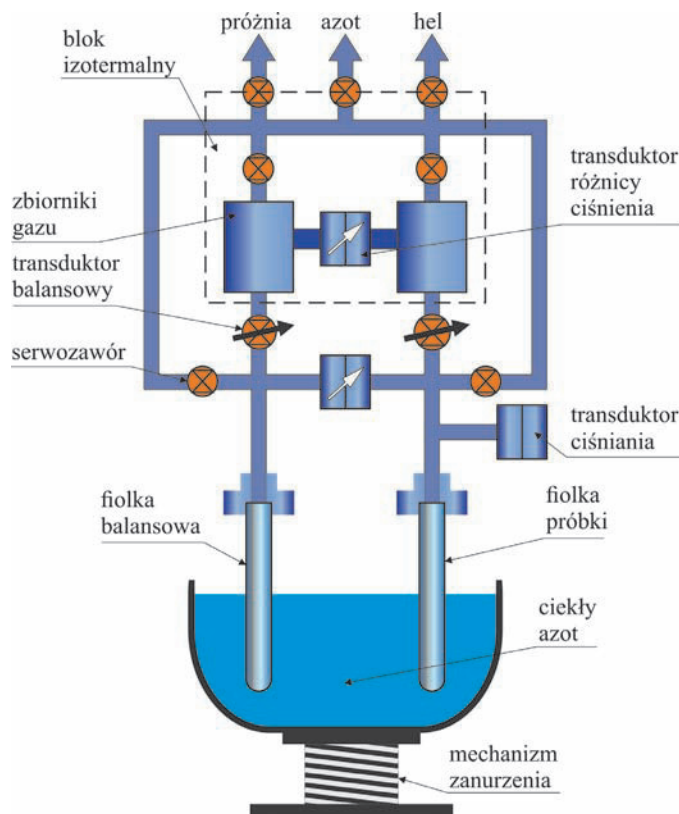
Analiza własności powierzchniowych metodą adsorpcji/desorpcji w temperaturze 77 K wykonywana jest na próbkach materiałów o masie od 0,1 do 0,3 g. W zależności od spodziewanej zdolności adsorpcyjnej (powierzchni właściwej) należy dobrać od-

powiednią ilość badanego materiału. Dla próbek o znacznej spodziewanej adsorpcji należy ograniczyć ilość materiału, z uwagi na długi czas pomiaru i straty ciekłego azotu, utrzymując stałą, niską temperaturę 77 K. Z kolei ilość materiału o spodziewanej niskiej adsorpcji powinna wynosić co najmniej 0,3 g.

**Badania metodą BET/BJH**

Badania wykonano z wykorzystaniem stanowiska do preparatyki oraz analizy własności powierzchniowych, w skład którego wchodzi aparatura Gemini VII 2390t (Rys. 1) wraz z aparaturą do odgazowania wstępnego VacPrep 061 firmy Micromeritics. Badania wykonano z wykorzystaniem gazów:  $N_2$  (adsorbtyw),  $He_2$  o czystości powyżej 99,999% (pomiar objętości) oraz  $4 \text{ dm}^3$  ciekłego azotu.

Badania własności powierzchniowych wykonano na materiale nanostrukturalnym  $SiO_2$  w postaci proszku o masie 0,1 g. Odpowiednią ilość materiału w postaci proszku umieszczono w czystej, osuszonej fiolce ze szkła kwarcowego o ustalonej masie, długości 10 cm i średnicy 8 mm. Próbkę w fiolce została poddana wstępnemu odgazowaniu w temperaturze ok.  $80^\circ\text{C}$  w czasie 4 h oraz końcowo w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  przez około 1 h, w warunkach obniżonego ciśnienia 1 mbar. Dobór parametrów odgazowania wstępnego uwzględniał m.in. odporność na działanie podwyższonej temperatury, w tym podatność na zmiany struktury porów. Po zakończeniu odgazowania próbka

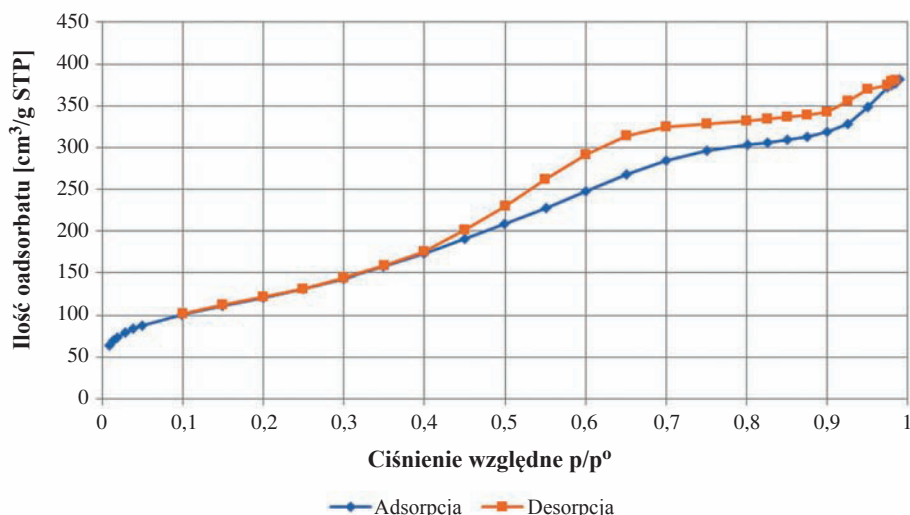


Rys. 2. Schemat ideowy budowy aparatury do badań własności powierzchniowych Gemini VII 2390t firmy Micromeritics

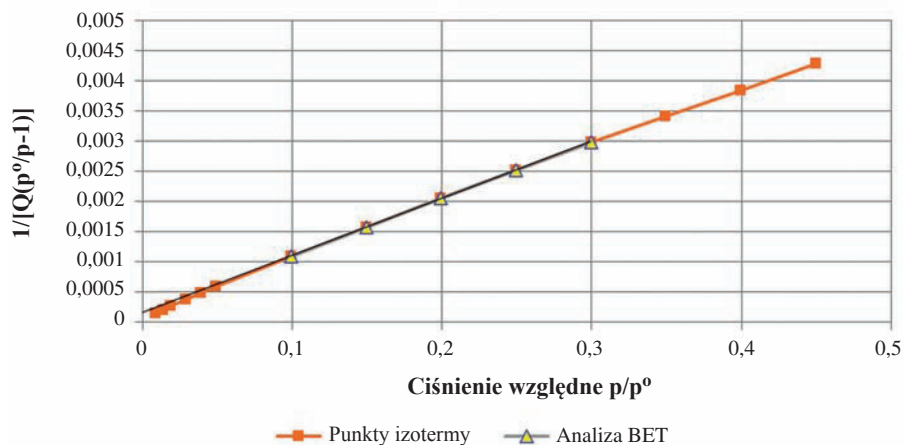


wraz z fiolką wypełniona została azotem  $N_2$  i ponownie ważona, co pozwoliło ustalić rzeczywistą masę 0,1132 g próbki bez zanieczyszczeń np. wilgoci.

Fiolka z wstępnie odgazowaną próbką oraz fiolka balansowa (pusta) zostały szczelnie zamontowane w porcie transduktora aparatury Gemini VII 2390t (Rys. 2) – odpowiednio próbki i balansowego, a następnie zanurzone w ciekłym azocie o temperaturze 77 K. Pomiar adsorpcji gazu na badanym materiale polegał na stopniowym wypełnianiu objętości dwóch fiolek jednakową ilością gazu przez serwozawór dwóch zbiorników  $N_2$  w zakresie ciśnienia względnego od 0,01 do 0,99  $p/p^0$ . Po wypełnieniu fiolek określoną ilością adsorbtywu powstała różnica ciśnienia, spowodowana adsorpcją gazu na powierzchni badanego materiału i analizowana za pomocą transduktora balansowego, na podstawie odczytu którego, serwozawór balansowy wyrównywał ciśnienie między fiolkami. Do analizy metodą BET/BJH oraz do sterowaniem aparatury wykorzystano oprogramowanie komputerowe firmy Micromeritics, przeliczające wartości odczytu transduktora dla każdego etapu wypełniania gazem na objętość adsorbantu. W wyniku analizy została wyrysowana krzywa ilości adsorbantu w zależności od ciśnienia względnego  $p/p^0$  (rys. 3). Uzyskana krzywa izotermy została następnie poddana analizie metodą BET (rys. 4, tablica 1) oraz BJH.



Rys. 3. Izoterma adsorpcji/desorpcji materiału nanostrukturalnego poddanego analizie w temperaturze 77 K



Rys. 4. Wykres analizy BET materiału nanostrukturalnego  $SiO_2$  uzyskany metodą niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji

Tabela 1. Wyniki analizy BET materiału nanostrukturalnego  $SiO_2$

|   |                    |                    |    |
|---|--------------------|--------------------|----|
| <b>BET Powierzchnia właściwa (<math>m^2/g</math>)</b> | <b>451,9439652</b> | <b>3,379281006</b> | +- |
| <b>współczynnik C</b>                                 | <b>60,36833049</b> |                    |    |
| <b><math>W_m</math> (<math>cm^3/g</math> STP)</b>     | <b>103,8188184</b> |                    |    |
| Współczynnik kierunkowy ( $g/cm^3$ STP)               | 0,009472609        | 0,000065           | +- |
| Przesunięcie ( $g/cm^3$ STP)                          | 0,000159557        | 3,16719E-05        | +- |
| Współczynnik korelacji                                | 0,999930064        |                    |    |
| Powierzchnia jednostkowa ( $nm^2$ )                   | 0,162              | Azot $N_2$         |    |

**Wyniki badań i ich omówienie**

W rezultacie badań własności powierzchniowych uzyskano wykresy adsorpcji/desorpcji (izotermy) w zakresie ciśnień względnych od 0,012 do 0,99  $p/p^0$ . Na podstawie postaci

geometrycznej otrzymanych wykresów izoterm można określić przybliżony udział i postać porów w nanostrukturalnym materiale.

Uzyskana izoterma odpowiada typowi IV(a) oraz częściowo VI według klasyfikacji IUPAC.

Kształt izotermy w zakresie niskiego ciśnienia względnego do 0,05  $p/p^0$  odznacza się nagłym wzrostem, co jest najprawdopodobniej spowodowane udziałem mikroporów o wielkości poniżej 2 nm. W zakresie ciśnienia

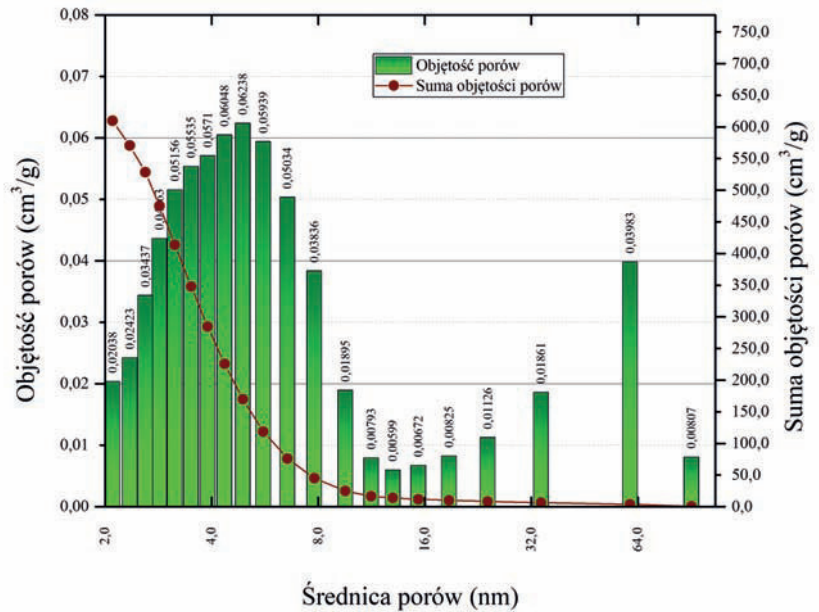


od 0,1 do 0,4  $p/p^0$  izoterma odznacza się równomiernym wzrostem, charakterystycznym dla zjawiska tworzenia się wielowarstwy adsorbentu, bądź powolnym wypełnianiem mezoporów. Powyżej ciśnienia względnego 0,4  $p/p^0$  krzywa adsorpcji wykazuje nieznaczne przegięcie dla wartości ok. 0,75 oraz 0,95  $p/p^0$ , co stanowi o uporządkowanym rozkładzie wielkości porów, charakterystycznym dla nanomateriałów strukturalnych. Krzywa desorpcji odznacza się podobną postacią geometryczną do krzywej adsorpcji, jednocześnie tworząc histerezę w zakresie 0,4 do 0,99 ciśnienia względnego  $p/p^0$ , co świadczy o występowaniu zjawiska kondensacji kapilarnej, najprawdopodobniej w strukturze mezoporowatej i makroporowatej. Natomiast kształt uzyskanej pętli histerezy świadczy o występowaniu porów o geometrii zbliżonej do cylindrycznej i różnej formie w przekroju poprzecznym.

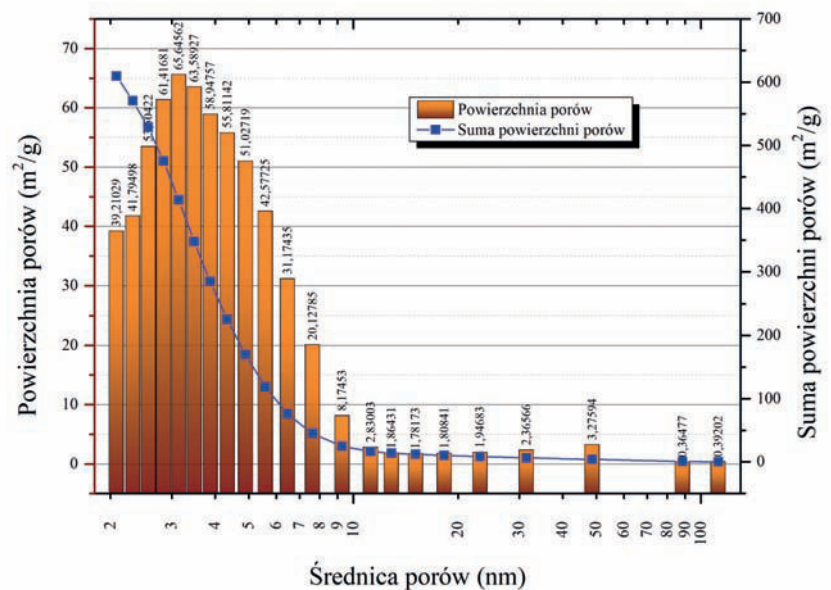
Analiza izotermi BET wykazała, że materiał nanostrukturalny posiada znacznie rozwiniętą powierzchnię właściwą, przekraczającą 450  $m^2/g$ . Wyniki analizy BJH rozkładu i wielkości porów (rys. 5) dla adsorpcji jednoznacznie wskazują, że największą objętość struktury porowatej stanowią mezopory o objętości od 2 nm do 6 nm oraz nieznaczna ilość mezoporów o objętości 50 nm. Z kolei rozkład powierzchni porów (rys. 6) względem ich średnic wskazuje, iż wyłącznie pory o średnicy do 10 nm stanowią o znacznym rozwinięciu porowatej struktury materiału. Wyniki badań BJH jednoznacznie potwierdzają, że materiał wykazuje strukturę mezoporowatą o przeważającym udziale porów o wielkości ok. 5 nm.

**Literatura**

[1] Lowell S., Shields E.J., Thomas A.M., Thommes M.: Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Springer Netherlands, 2004.  
 [2] Schüth F., Sing K.S.W., Weitkamp J.: Handbook of Porous Solids, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.



Rys. 5. Wykres analizy BJH rozkładu skumulowanej oraz przyrostowej wartości objętości porów w zależności od ich średnic dla materiału nanostrukturalnego SiO<sub>2</sub>



Rys. 6. Wykres analizy BJH rozkładu skumulowanej oraz przyrostowej wartości powierzchni porów w zależności od ich średnic dla materiału nanostrukturalnego SiO<sub>2</sub>

[3] Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J.: Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH, Weinheim, 1997.  
 [4] Sing K.: The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 187, 3-9.  
 [5] Gregg S.J., Sing S.W.: Adsorption, surface area, and porosity, 1982.

[6] Condon J.B.: Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption, 2006.  
 [7] Lowell S., Shields J.E.: Powder Surface Area and Porosity, 2013.

\* Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, Gliwice