

УДК 544.732.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И АНАЛИЗА ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ МЕЗОПОР

К. Н. Халугарова, студент магистратуры, кафедра МНЭ, СПбГЭТУ ЛЭТИ; kamilya_kh@mail.ru

В работе рассматриваются сорбционные методы исследования пористых материалов и наноструктур применительно к наноматериалам различного функционального назначения. Описываются особенности применения метода тепловой десорбции азота и капиллярной конденсации для определения удельной поверхности и анализа распределения мезопор по размерам. Особое внимание уделено оценке фрактальной размерности внутренней поверхности мезопор на основе сорбционных данных. Целью работы являются изучение сорбционных методов для исследования параметров пористой структуры и анализ фрактальной размерности мезопор в пористых материалах и структурах.

Ключевые слова: сорбционные методы, капиллярная конденсация, пористые материалы, наноструктуры, гидроксипатит кальция, тепловая десорбция азота, адсорбция, десорбция, удельная поверхность, фрактальная размерность.

DOI: 10.21667/1995-4565-2018-66-4-2-49-54

Введение

В настоящее время пористые материалы представляют большой интерес для науки, благодаря своим сорбционным свойствам, и активно применяются в широких сферах науки в качестве материалов для медицины, газовой сенсорики, катализаторов, оптики и электроники. Для успешного и качественного применения пористых материалов в вышеперечисленных областях важным критерием является контролирование их параметров и свойств. Одним из распространенных методов для исследования свойств поверхности пористых материалов является метод тепловой десорбции азота [1], с помощью которого исследуются процессы адсорбции и десорбции и имеется возможность не только определить величину удельной поверхности, но и получить распределение пор по размерам. Также имеется возможность контролировать параметры пористых материалов и на более раннем этапе – при получении материалов. В данной работе исследуется мезопористый материал – гидроксипатит кальция (ГАП). Интерес к его изучению объясняется его биосовместимостью с организмом человека. Естественный ГАП составляет почти 96 % эмали человека и около 50 % от общей массы кости. Синтетический ГАП используется в качестве материала для замещения дефектов и регенерации костной ткани в хирургии, а также в качестве зубопротезного материала в стоматологии.

Теоретическая часть

Согласно определению IUPAC пористые тела делятся на микропористые (диаметр пор менее 2 нм), мезопористые (в пределах от 2 до 50 нм) и макропористые (более 50 нм) [3]. Известным методом получения пористых материалов является золь-гель синтез [4, 5], позволяющий получать материалы более высокой пористости. В таких порах имеет место явление капиллярной конденсации: при относительном парциальном давлении (P/P_0 , где P – парциальное давление адсорбата, P_0 – давление насыщенного пара адсорбата) в пределах 0,4-1 объем пор заполняется жидкой фазой адсорбата. При капиллярной конденсации на стенках пор возникает тонкий слой – адсорбционная пленка.

При десорбции в процессе капиллярной конденсации образуются вогнутые мениски адсорбированной фазы – возникает гистерезис на сорбционной изотерме (рисунок 1). Поры представляются в форме цилиндра, а мениск конденсата – полусферический, так как краевой угол смачивания стенки поры приравнивается к нулю. Равновесное давление менисков P можно представить уравнением Кельвина [1]:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma V_L}{r_m RT},$$

где P/P_0 – это относительное парциальное давление пара, которое устанавливается в равновесии с мениском радиуса r_m ; γ – поверхностное

натяжение жидкого адсорбата; V_L – молярный объем жидкого адсорбата; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

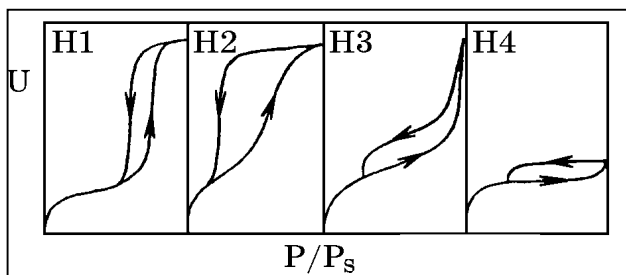


Рисунок 1 – Типы петель гистерезиса капиллярной конденсации согласно классификации IUPAC [2]

Процессы адсорбции/десорбции лежат в основе метода тепловой десорбции азота. Метод основан на охлаждении исследуемого образца до температуры жидкого азота (77 К) для процесса адсорбции и нагревании до температуры десорбции (примерно на 100 градусов выше) для процесса десорбции. Одним из приборов, реализующих данный метод исследования, является прибор Сорби MS [6]. С помощью данного прибора можно исследовать различные по параметрам пористые материалы и структуры, а именно проводить измерения полной удельной поверхности по методу Брунауэра – Эметта – Теллера (БЭТ), получать информацию о распределении пор по размерам и исследовать процессы капиллярной конденсации в мезопорах, строить изотермы адсорбции-десорбции инертных газов в диапазоне относительных парциальных давлений от 6 до 97 %.

Уравнение теории БЭТ в линейной форме имеет вид [2]:

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P/P_0}{V_m C P_0},$$

где P – парциальное давление адсорбата, P_0 – давление насыщенного пара адсорбата при температуре кипения жидкого азота, V_m – удельная ёмкость моно слоя, т.е. количество газа-адсорбата в см³ (приведенного к нормальной температуре $T = 20$ °С и барометрическому давлению $P = 760$ мм рт.ст.) на грамм образца, которое поглотилось бы образцом при монослойном покрытии всей поверхности молекулами газа-адсорбата; C – безразмерная энергетическая константа, зависящая от теплоты адсорбции и температуры (для газа-адсорбата азота $C = 100$); V – объём адсорбированного газа на грамм образца.

В статье [7] данным методом исследованы явления адсорбции газа и капиллярной конденсации в порошках пористого кремния с различ-

ным уровнем легирования кремниевой подложки n-типа проводимости в различных условиях.

Сравнение удельной площади поверхности S в образцах различных серий [n-Si (111) с 1,0 и 0,3 Ом·см] показало, что S в порошках por-Si, полученных в тех же условиях, но в кремнии с меньшим удельным сопротивлением, почти в два раза выше S образцов в кремнии с большим удельным сопротивлением: 104 и 201 м²/г соответственно.

В работе [8] было рассмотрено применение метода тепловой десорбции азота для исследования удельной поверхности пористых материалов и наноструктур в системах SiO₂-SnO₂ и SiO₂-CoO. Для исследования зависимости удельной поверхности от концентрации были выбраны материалы золь-гель системы SiO₂-SnO₂ с различным содержанием диоксида олова (0...100 %), полученные при прочих одинаковых условиях синтеза (рН среды, температурно-временные режимы сушки и термообработки, тип растворителя).

На рисунке 2 приведена зависимость удельной поверхности нанокompозитов золь-гель системы SiO₂-SnO₂, отожженных при 600 °С, от содержания фазы SnO₂.

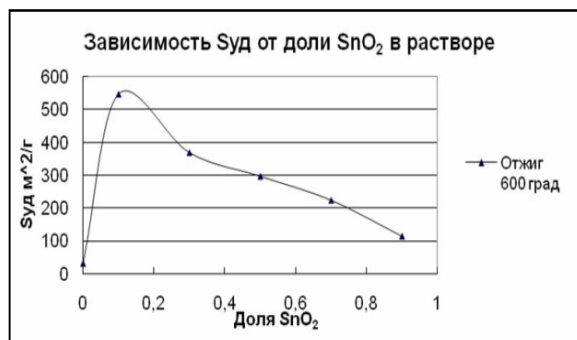


Рисунок 2 – График зависимости удельной площади поверхности от доли SnO₂ в растворе [8]

Анализ значений удельной поверхности показал, что увеличение содержания олова в гетерогенной двухфазной системе приводит к образованию однофазных агрегатов диоксида олова, размер которых увеличивается в процессе термообработки гелей.

В статье [9] были исследованы газочувствительные нанокompозиты на основе систем диоксид металла – оксид кремния, полученные методом самосборки в процессе золь-гель синтеза. Исследования площади поверхности также проводились на приборе Сорби MS. Анализ поверхности образцов показал, что материалы с высокой удельной поверхностью и высокой адсорбционной способностью имеют наибольшее значение газочувствительности.

Фрактальный анализ может описывать геометрические и структурные свойства твердой поверхности. Количественная оценка фрактальной геометрии описывается с использованием фрактальной размерности D_s , которая может выступать коэффициентом шероховатости поверхности или неравномерности структуры твердого тела. Фрактальная размерность может принимать значения от 2 до 3, значению 3 соответствует полностью шероховатая или неравномерная поверхность, а значению 2 – идеально гладкая поверхность [10].

В данной работе для анализа поверхностной фрактальной размерности использовался метод Неймарка – Киселева, в котором учитывалась толщина адсорбционной пленки, образующейся на внутренней поверхности пор. Толщина адсорбционной пленки определялась с помощью уравнения де Бура. Ниже представлены основные уравнения вычисления фрактальной размерности для исследования шероховатости поверхности мезопор в образцах гидроксиапатита кальция (ГАП) [11].

$$D_s = \frac{\ln\left(\frac{RT}{\sigma} Y\right)}{\ln X},$$

$$r_c = r_k + t = \frac{-2\sigma V_l}{RT \ln \frac{P}{P_0}} + \left[\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{P}{P_0}} \right]^{1/2},$$

$$\text{где } X = \frac{(\Delta V(\frac{P}{P_0}))^{1/3}}{r_c}, \quad Y = \frac{\int_{N(\frac{P}{P_0})}^{N_0} \ln \frac{P}{P_0} dN(\frac{P}{P_0})}{r_c^2}, \quad D_s -$$

фрактальная размерность, R – универсальная газовая постоянная, T – температура кипения азота (77 К), σ – поверхностное натяжение в газожидкостном взаимодействии, P/P_0 – относительное парциальное давление, V_l – молярный жидкостный объем адсорбированной фазы, r_c – радиус искривления границы, $\Delta V(P/P_0)$ – разница объемов в насыщении и при относительном давлении, $N(P/P_0)$ – количество газа при относительном давлении, N_0 – количество газа, адсорбированного в предельном значении ($P/P_0=1$).

Экспериментальные исследования

Исследуемые образцы ГАП синтезировались методом гидрохимического осаждения. Исходными прекурсорами являлись растворы нитрата кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и гидроортофосфата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), растворы получались с

помощью магнитной мешалки. К раствору гидроортофосфата аммония добавляли раствор нитрата кальция, реакция проходила в термостате при температуре 60 °С. Полученный осадок фильтровали с помощью бумажного фильтра, затем сушили в тонком слое при комнатной температуре в течение двух суток. Для получения серии образцов порошки подвергали термической обработке в муфельной печи при температурах 150 °С, 300 °С, 600 °С, 900 °С.

С помощью прибора Сорби MS были построены полные изотермы адсорбции, определены значения удельной поверхности и проведена оценка радиусов пор исследуемых образцов. На рисунках 3, 4 представлены полные изотермы адсорбции для образцов, прошедших термообработку при 300 и 600 °С соответственно.

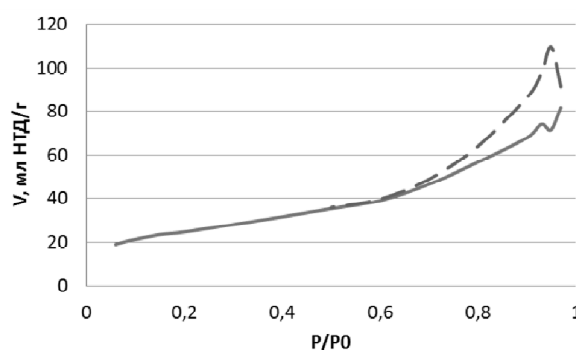


Рисунок 3 – Полная изотерма адсорбции для образца с термообработкой при 300 °С

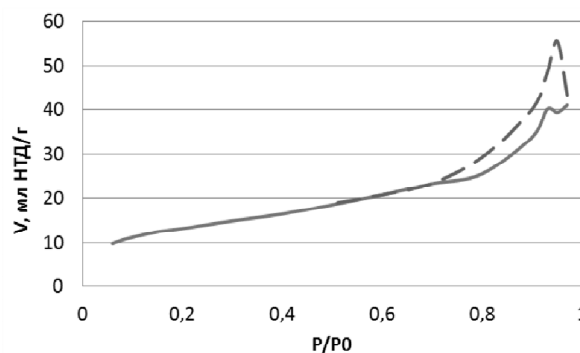


Рисунок 4 – Полная изотерма адсорбции для образца с термообработкой при 600 °С

На рисунках 3 и 4 сплошной линией обозначены линии адсорбции, пунктиром – линии десорбции.

Данный тип петли гистерезиса соответствует типу H3 по определению IUPAC, характерному для мезопористых структур с цилиндрическими порами с плоскопараллельными стенками. Далее в рамках этой модели был проведен анализ распределения мезопор по размерам.

В таблице 1 приведены значения удельной поверхности исследуемых образцов.

Таблица 1 – Значения удельной поверхности

T, °C	S _{уд} , м ² /г
Без термообработки	54
150	80
300	89
600	48
900	7

На рисунках 5, 6 для примера представлены гистограммы распределения пор по размерам для образцов, отожженных при 150 °C и 900 °C.

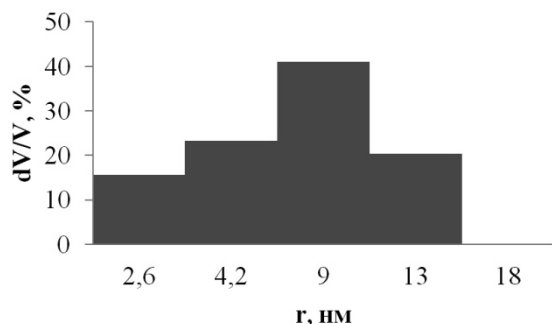


Рисунок 5 – Гистограмма распределения пор для образца при 150 °C

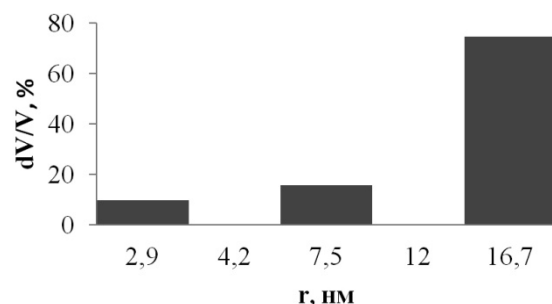
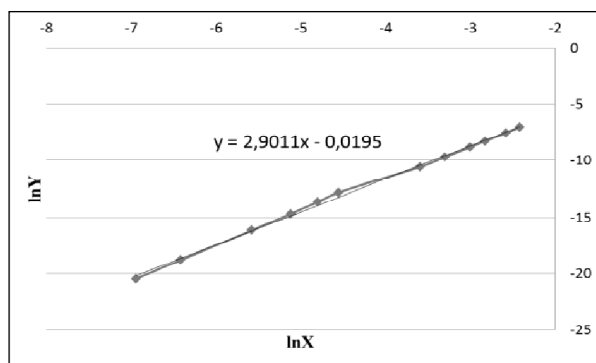


Рисунок 6 – Гистограмма распределения пор для образца при 900 °C

В качестве примера вычисления величины фрактальной размерности рассмотрим образец, прошедший термообработку при температуре 300 °C).

Согласно уравнению для вычисления фрактальной размерности строилась зависимость $\ln Y$ от $\ln X$ (рисунок 7).

Рисунок 7 – Зависимость $\ln Y$ от $\ln X$ для образца при 300 °C

Преобразовав уравнение для вычисления фрактальной размерности, можно получить зависимость:

$$\ln Y = D_s \cdot \ln X - \ln \frac{RT}{\sigma}$$

Соответственно по уравнению линии среднего значения (оно представлено на рисунке 7) можно определить величину фрактальной размерности. Для образца, прошедшего термообработку при 300 °C, она имеет значение 2,9.

Рассчитанные значения фрактальной размерности D_s для исследуемых образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения фрактальной размерности для образцов

T, °C	Фрактальная размерность D_s
Без термообработки	2,87
150	2,96
300	2,9
600	2,88
900	2,77

Значения фрактальной размерности лежат в диапазоне от 2 до 3. Это означает, что выбранный метод позволяет проводить адекватную оценку поверхностной фрактальной размерности для образцов гидроксиапатита кальция. Чем выше поверхностная фрактальная размерность D_s , тем более развита поверхность изучаемого объекта. Заметное изменение величины D_s после проведения термообработки образцов при температуре 900 °C коррелирует с уменьшением удельной поверхности и исчезновением системы пор со средним радиусом 4,2 и 12 нм при указанной температуре.

Заключение

В данной статье были рассмотрены сорбционные методы и их применение для исследования параметров пористых материалов и структур, а также был проведен анализ фрактальной размерности мезопор в пористом материале – гидроксиапатите кальция.

При анализе полученных сорбционных данных выяснилось, что удельная поверхность, как и фрактальная размерность, существенно зависит от температуры термообработки.

Убывание удельной поверхности при температуре 900 °C, вероятнее всего обусловлено, коалесценцией пор, что согласуется с гистограммой распределения пор по размерам (рисунок 9) и исчезновением системы пор со средним радиусом 4,2 и 12 нм при спекании частиц. Относительно небольшая удельная поверхность образ-

ца без термообработки объясняется наличием влаги, которая была удалена во всех остальных образцах.

Заметное изменение фрактальной размерности наблюдается после термообработки образцов при температуре 900°C, что объясняется тем, что после увеличения температуры термообработки значительная доля пор увеличивается в размере, что приводит к уменьшению удельной поверхности.

Библиографический список

1. Гаврилов В. Ю. Физико-химические основы адсорбционного анализа дисперсных и пористых материалов: учеб. пособие. – Новосибирск: Издательство НХТК, 2007.

2. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: Иностранная литература, 1948. 781 p.

3. IUPAC Manual of Symbols and Terminology // Pure and Applied Chemistry. 1972, Vol. 31, 578 p.

4. Пермяков Н. В., Абрашова Е. В., Мараева Е. В. Получение пористых наноструктур на основе оксидов металлов системы ZnO-SnO₂-SiO₂ золь-гель методом // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. 2018. Т. 9. № 2. С. 28-31.

5. Левицкий В. С., Леньшин А. С., Максимов А. И., Мараева Е. В., Мошников В. А. Особенности формирования пористых структур на основе диоксида кремния и оксидов металлов золь-гель-

методами // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2012. № 4. С. 48-53.

6. Maraeva E. V., Bobkov A. A., Moshnikov V. A., Averin I. A. Thermal desorption of inert gases in metal-oxide nanomaterials. Smart Nanocomposites. 2017. Vol. 8, no. 1, pp. 73-77.

7. Belorus A. O., Maraeva E. V., Spivak Y. M., Moshnikov V. A. The study of porous silicon powders by capillary condensation. Journal of Physics: Conference Series. 2015. Vol. 586. 012017 p.

8. Левицкий В. С., Леньшин А. С., Максимов А. И., Мараева Е. В., Мошников В. А. Особенности формирования металлооксидных пористых структур в золь-гель системах SiO₂-ScO₂ и SiO₂-CoO // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 5. С. 725-733.

9. Gracheva I. E. et al. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes. Journal of non-crystalline solids. 2012. Vol. 358, no. 2, pp. 433-439.

10. Liu X., Xiong J., Liang L. Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich Yanchang formation shale in central China by nitrogen adsorption/desorption analysis. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2015. Vol. 22, pp. 62-72.

11. Sandoval-Díaz L. E. et al. Fractal analysis at mesopore scale of modified USY zeolites by nitrogen adsorption: A classical thermodynamic approach. Microporous and Mesoporous Materials. 2017. Vol. 237, pp. 260-267.

UDC 544.732.2

STUDY OF POROUS MATERIALS AND SORPTION METHODS FOR DETERMINING THE PARAMETERS OF POROUS STRUCTURE AND FRACTAL MESOPORES DIMENSION ANALYSIS

K. N. Khalugarova, Master's Degree Student, Department of Micro-and Nanoelectronics, Saint-Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint-Petersburg; kamilya_kh@mail.ru

The paper deals with sorption methods for the study of porous materials and nanostructures applied to nanomaterials for various functional purposes. Features of application of nitrogen thermal desorption method and capillary condensation for determination of specific surface area and the analysis of mesopores distribution on the sizes are described. Special attention is paid to the estimation of fractal dimension of inner surface of mesopores on the basis of sorption data. The aim of the work is to study the applying of sorption methods for investigation of porous structure parameters and the analysis of fractal dimension of mesopores in porous materials and structures.

Key words: sorption methods, capillary condensation, porous materials, nanostructures, calcium hydroxyapatite, nitrogen thermal desorption, adsorption, desorption, specific surface area, fractal dimension.

DOI: 10.21667/1995-4565-2018-66-4-2-49-54

References

1. Gavrilo V. Ju. Fiziko-himicheskie osnovy adsorbcionnogo analiza dispersnyh i poristyh materialov: Uchebnoe posobie. Novosibirsk: Izdatel'stvo NHTK. 2007. (in Russian).

2. Brunaujer S. Adsorbicija gazov i parov. M.: Inostrannaja literatura. 1948, 781 p. (in Russian).

3. IUPAC Manual of Symbols and Terminology. Pure and Applied Chemistry. 1972, vol. 31, pp. 578.

4. Permyakov N. V., Abrashova E. V., Maraeva E. V. Poluchenie poristykh nanostruktur na osnove

oksidov metallov sistemy ZnO-SnO₂-SiO₂ zol'-gel' metodom. Nanomaterialy i nanostruktury – XXI vek. 2018, vol. 9, no. 2, pp. 28-31 (in Russian).

5. **Levickij V. S., Len'shin A. S., Maksimov A. I., Maraeva E. V., Moshnikov V. A.** Osobennosti formirovaniya poristyh struktur na osnove dioksida kremniya i oksidov metallov zol'-gel'-metodami. Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Materialy ehlektronnoj tekhniki. 2012, no 4, pp. 48-53. (in Russian).

6. **Maraeva E. V., Bobkov A. A., Moshnikov V. A., Averin I. A.** Thermal desorption of inert gases in metal-oxide nanomaterials. Smart Nanocomposites. 2017. Vol. 8, no. 1, pp. 73-77.

7. **Belorus A. O., Maraeva E. V., Spivak Y. M., Moshnikov V. A.** The study of porous silicon powders by capillary condensation. Journal of Physics: Conference Series. 2015. Vol. 586. 012017 p.

8. **Levickij V. S., Len'shin A. S., Maksimov A. I.,**

Maraeva E. V., Moshnikov V. A. Osobennosti formirovaniya metalloksidnyh poristyh struktur v zol'-gel' sistemah SiO₂-ScO₂ i SiO₂-CoO. Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2012, vol. 12, no 5, pp. 725-733 (in Russian).

9. **Gracheva I. E. et al.** Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes. Journal of non-crystalline solids. 2012. Vol. 358, no. 2, pp. 433-439.

10. **Liu X., Xiong J., Liang L.** Investigation of pore structure and fractal characteristics of organic-rich Yanchang formation shale in central China by nitrogen adsorption/desorption analysis. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2015. Vol. 22, pp. 62-72.

11. **Sandoval-Díaz L. E. et al.** Fractal analysis at mesopore scale of modified USY zeolites by nitrogen adsorption: A classical thermodynamic approach. Microporous and Mesoporous Materials. 2017. Vol. 237, pp. 260-267.