

## Präzisionsbestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption

### Schlagwörter

Gasadsorption, spezifische Oberfläche, BET-Verfahren

### Prüfgrößen und -objekte

Spezifische Oberfläche von kompakten oder feinteiligen unporösen, makro-, meso- oder mikroporösen Materialien

### Prüfbereich

0,1 m<sup>2</sup>/g bis 1400 m<sup>2</sup>/g

### Ergebnisunsicherheit

von 0,01 m<sup>2</sup>/g bis 24 m<sup>2</sup>/g

### Einsatzgebiete

- 1) Das volumetrisch-statische Multipoint-Verfahren nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) ist ein Standardverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen. Weiterhin dient es als Vergleich zum volumetrisch-dynamischen Verfahren sowie zum Einpunktverfahren, das in der Industrie teilweise noch verwendet wird.
- 2) Entwicklung und Zertifizierung von Referenzmaterialien für die spezifische Oberfläche ("BET standard materials")
- 3) Eignung für Schiedsanalysen ist gegeben

### Prüfmethodik und Gerätetechnik

Das BAM-Verfahren beinhaltet die volumetrisch-statische Messung der Stickstoff- oder Krypton-Adsorptionsisotherme bei 77,3 K einschließlich der Auswertung nach der BET-Theorie im Relativdruckbereich zwischen 0,001 und 0,3 basierend auf der ISO 9277:2010.

Es liegt ein vollständiges Unsicherheitsbudget vor.

Für die Messungen stehen computergesteuerte Sorptionsautomaten modernster Bauart zur Verfügung.

### Qualifikation und Qualitätssicherung

- 1) Entwicklung und Zertifizierung von Referenzmaterialien (entsprechend der BAM-Vorschriften) für die spezifische Oberfläche im Bereich von 0,1 m<sup>2</sup>/g bis 1400 m<sup>2</sup>/g
- 2) Erfolgreiche Bearbeitung des EU-SM&T-Projekts "Certification of Pore Size Reference Materials" (SMT4-CT95-2025, 1996-1998)
- 3) Teilnahme an Ringversuchen von IEA, NIST und BAM

### Ansprechpartner:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Dr. Franziska Emmerling, Telefon +49 30 8104 1133, Fax +49 30 8104 71133, [franziska.emmerling@bam.de](mailto:franziska.emmerling@bam.de)

[Fachbereich 1.3: Strukturanalytik](#)

[Referenzverfahren auf www.rrr.bam.de](http://www.rrr.bam.de)

## Ergänzende Angaben

### Begriffsbestimmung

Die spezifische Oberfläche  $a_{\text{BET}}$  ist der Quotient  $A / m_s$  (Einheit:  $\text{m}^2/\text{g}$ ) aus der absoluten Oberfläche  $A$  eines Feststoffes, die alle zugänglichen inneren Oberflächen (insbesondere Porenwandflächen) enthält, und der Probenmasse  $m_s$ .

### Erweiterte Bezeichnung des Referenzverfahrens

Präzisionsbestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption (Stickstoff, Krypton, Argon) nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren) basierend auf ISO 9277:2010 und den IUPAC-Empfehlungen 1984 mit volumetrisch-statischer Isothermen-Messung im Prüfbereich von  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ . Das Referenzverfahren war ursprünglich nur anwendbar bei Adsorptionsisothermen vom Typ II (disperse, unporöse oder makroporöse Feststoffe) oder Typ IV (mesoporöse Feststoffe mit Porenweiten über  $2 \text{ nm}$ ) der IUPAC-Isothermenklassifikation, wurde aber inzwischen mit der 2010 neu herausgegebenen internationalen Norm ISO 9277 auf mikroporöse Adsorbentien erweitert (Porenweiten unterhalb von  $2 \text{ nm}$ ).

### Messprinzip

Das BET-Verfahren beruht auf der Bestimmung der Menge des Adsorbates oder des verbrauchten Adsorptivs, die erforderlich ist, um die äußere Oberfläche und die zugängliche innere Porenoberfläche eines Feststoffes mit einer vollständigen Adsorbat-Monoschicht zu bedecken. Diese sogenannte Monoschichtkapazität wird aus der Adsorptionsisotherme  $n_a = f(p/p_0)$  mit Hilfe der BET-Gleichung berechnet.

Als Adsorptive werden Gase verwendet, die durch Physisorption mit schwachen Wechselwirkungskräften (Van-der-Waals-Kräfte) an der Feststoffoberfläche adsorbiert und durch Druckerniedrigung schnell desorbiert werden (in der Regel Stickstoff bei seiner Siedetemperatur, d. h.  $77,3 \text{ K}$ ). Ist die absolute Oberfläche so klein, dass die Empfindlichkeit des Messgeräts bei der Verwendung von Stickstoff nicht ausreicht, wird Krypton (ebenfalls bei  $77,3 \text{ K}$ ) eingesetzt.

Zur volumetrisch-statischen Messung der Adsorptionsisotherme wird der zuvor gut getrockneten und durch Ausheizen im Vakuum entgasten Probe in dem auf konstanter Temperatur gehaltenen Probenbehälter schrittweise gasförmiges Adsorptiv zugeführt. Die im Gleichgewicht unter dem Gasdruck des Adsorptivs an der Probe adsorbierte spezifische Gasmenge  $n_a$  (Einheit:  $\text{mol/g}$ ) wird aus der jeweiligen Differenz zwischen dem Dosier- und dem Gleichgewichtsdruck in jedem Dosierschritt ermittelt und gegen den Relativdruck  $p/p_0$  aufgetragen.

Die Auswertung (Mehrpunkt-Variante) erfolgt in einem geeigneten  $p/p_0$ -Intervall (sogenannter BET-Bereich, siehe weiter unten) mittels der linearisierten 2-Parameter-BET-Gleichung

$$y_{\text{BET}} = \frac{p/p_0}{n_a(1-p/p_0)} = \frac{C_{\text{BET}} - 1}{n_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} \cdot (p/p_0) + \frac{1}{n_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} = f(x) = i + kx$$

Über ein lineares Regressionsverfahren werden der Ordinatenabschnitt  $i$  und die Steigung  $k$  bestimmt, aus denen sich die Monoschichtkapazität  $n_{\text{mono}}$  (Einheit  $\text{mmol/g}$ ) nach  $n_{\text{mono}} = 1/(i+k)$  berechnen lässt. Die spezifische Oberfläche ergibt sich daraus schließlich unter Einbeziehung des Platzbedarfs  $\sigma$  für ein Adsorptivmolekül in der Monoschicht zu  $a_{\text{BET}} = n_{\text{mono}} \cdot \sigma \cdot N_A$  wobei  $N_A$  die Avogadro-Konstante ist.

In den IUPAC-Empfehlungen 1984 und der ISO 9277:2010 werden als Werte für den molekularen Platzbedarf für Stickstoff  $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$  und für Krypton  $\sigma = 0,202 \text{ nm}^2$  angegeben.

### Anmerkungen

Falls die Isotherme abweichend von den IUPAC-Empfehlungen 1984 in der konventionellen Form  $V_a = f(p/p_0)$  (spezifisches adsorbiertes Gasvolumen unter Standardbedingungen als Funktion des Relativdrucks) aufgenommen wurde, muss vorher noch eine Umrechnung in die spezifische adsorbierte Stoffmenge gemäß

$n_a = \frac{p_{\text{STD}}}{R \cdot T_{\text{STD}}} \cdot V_a$  erfolgen. Dabei sind  $p_{\text{STD}} = 101325 \text{ Pa}$  (Standarddruck) und  $T_{\text{STD}} = 273,15 \text{ K}$  (Standardtemperatur).  $R = 8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ist die ideale Gaskonstante. Bei gravimetrischer Ermittlung der

Adsorptionsisotherme wird experimentell die spezifische adsorbierte Masse (identisch mit dem adsorbierten Massenanteil  $w_a$ ) als Funktion von  $p/p_0$  ermittelt.

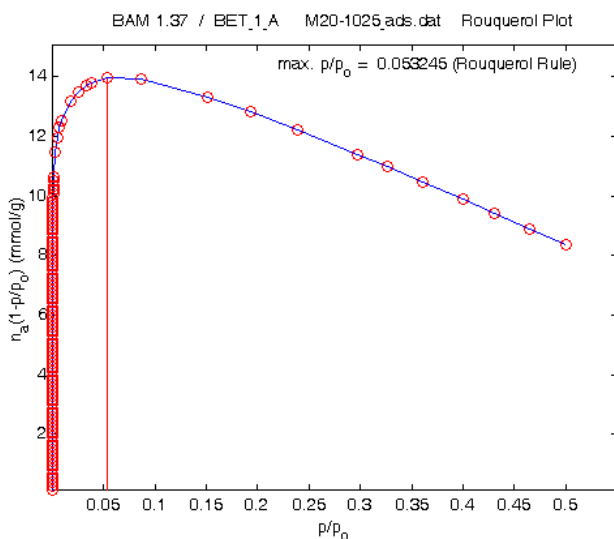
Die Umrechnung von  $w_a$  in die adsorbierte Stoffmenge erfolgt gemäß

$$n_a = \frac{w_a}{M} \quad \text{wobei } M \text{ die molare Masse des adsorbierten Gases ist.}$$

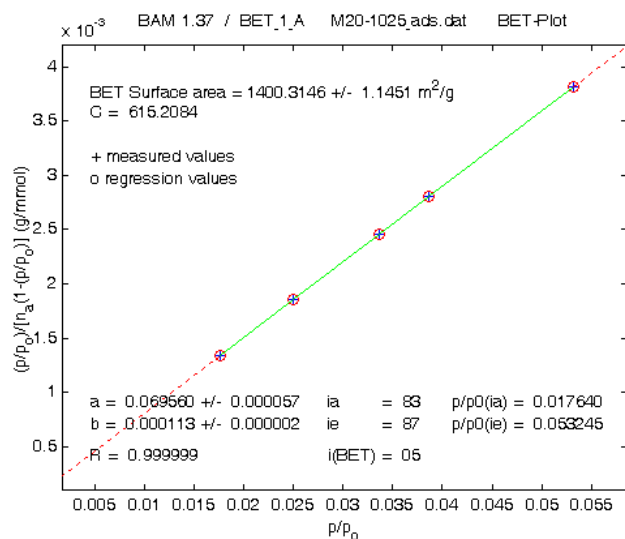
Die hier skizzierte Auswertung ist nur in dem Relativdruckbereich zulässig, in welchem  $y_{\text{BET}}$  als Funktion des Relativdrucks einen linearen Verlauf hat. Dies ist für eine Vielzahl von mesoporösen Materialien im klassischen BET-Bereich von  $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,3$  der Fall. Für mikroporöse Materialien (Porenweiten unterhalb von 2 nm) erhält man in diesem  $p/p_0$ -Auswertebereich keine Gerade für die Auftragung von  $y_{\text{BET}}$  und die BET-Auswertung liefert einen negativen Achsenabschnitt sowie einen aus physikalischen Gründen nicht möglichen negativen  $C_{\text{BET}}$ -Wert. Daher wurde ursprünglich die BET-Gleichung als auf mikroporöse Materialien nicht anwendbar angesehen. In der neuen ISO 9277:2010 (2. Auflage von ISO 9277:1995) werden jetzt aber erstmalig Konsistenzkriterien zur Ermittlung des geeigneten Relativdruckbereichs für eine lineare BET-Anpassung von mikroporösen Materialien beschrieben:

- 1) Der Relativdruckbereich ist so zu wählen, dass  $n_a \cdot (1 - p/p_0)$  einen stetig steigenden Verlauf mit wachsendem  $p/p_0$  aufweist, d. h. die obere Grenze des Auswertebereichs ergibt sich aus dem Maximum von  $n_a \cdot (1 - p/p_0)$ , siehe Abb. 1.
- 2) In diesem Relativdruckbereich muss die gefittete BET-Gerade einen positiven Ordinatenabschnitt aufweisen, um einen positiven Wert für den BET-Parameter  $C_{\text{BET}}$  zu erhalten,
- 3) Der zur berechneten spezifischen Monoschichtkapazität gehörende Relativdruckwert muss innerhalb der nach den Kriterien 1) und 2) identifizierten Relativdruckgrenzen liegen.

Als Richtwert für die untere Grenze des Auswertebereichs ist ein Wert von  $p/p_0 = 0,001$  anzusehen, da unterhalb dieses Relativdruckwertes der Korrelationskoeffizient der BET-Geraden in der Regel wieder schlechter wird. Generell liegt die obere Grenze des BET-Auswertebereiches (Maximum des Rouquerol-Plots) für mikroporöse Adsorbentien immer unterhalb von  $p/p_0 = 0,1$ .



**Abb. 1** Beispiel für die Bestimmung der oberen Grenze des BET-Auswertebereichs eines mikroporösen Kohlenstoff-Materials aus dem Maximum von  $n_a \cdot (1 - p/p_0) = f(p/p_0)$



**Abb. 2** BET-Gerade für die Daten aus Abb.1 (der BET-Bereich ist als durchgehende Linie gezeichnet)

**Literatur**

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. and Siemieniewska, T.  
Reporting physical adsorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. (IUPAC Empfehlungen 1984)  
*Pure & Applied Chemistry*, 57 (1985) 603 – 619

ISO 9277:2010

Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method.  
Zweite Auflage von ISO 9277, ISO, Genf, 2010