



# AU-DELÀ DE LA SURFACE

APPROCHES D'ADSORPTION DE POINTE  
POUR LA CARACTÉRISATION DES  
MATÉRIAUX POREUX PAR MICROTRAC

## SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b>	3
<b>1. Isothermes d'adsorption : définition et informations obtenues</b>	4
1a) Comment interpréter une isotherme ?	5
1b) Données obtenues à partir des isothermes d'adsorption	7
1c) Résumé	8
1d) Références	9
<b>2. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET à partir d'une isotherme de type IV</b>	10
2a) Informations générales	10
2b) Calcul de la surface BET	12
2c) Analyseurs d'adsorption de gaz	14
2d) Résumé	16
<b>3. La méthode BET pour les matériaux microporeux</b>	17
3a) Application des critères de Rouquerol pour valider la surface spécifique BET à partir d'une isotherme de type I	17
3b) Analyse logicielle	18
3c) Résumé	19
<b>4. Amélioration de la reproductibilité de la surface spécifique BET par AFSMTM (Advanced Free Space Measurement)</b>	20
<b>5. Reproductibilité de la mesure de la distribution de la taille des pores par AFSM™</b>	22
<b>6. Évaluation des surfaces spécifiques faibles par adsorption de krypton</b>	24
<b>7. Études de cas en caractérisation des matériaux poreux</b>	26
7a) Comportement d'adsorption des molécules de N <sub>2</sub> et Ar sur des zéolites de type Y à différents rapports SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26
7b) Étude de la structure microporeuse d'une zéolite MFI mésoporeuse par la méthode SF	29
7c) Étude de l'hydrophilicité des nanotubes de carbone (CNT) par adsorption de vapeur d'eau et d'azote	31
7d) Étude de matériaux à pores cylindriques (zéolites et silices mésoporeuses) par NLDFT et GCMC	32
7e) Caractérisation de la structure poreuse d'une fibre de carbone microporeuse par GCMC	37
7f) Caractérisation de la distribution de la taille des pores de la zéolite de type A par la méthode de la sonde moléculaire	39
<b>8. Conclusion</b>	41
8a) Normes industrielles	41

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

La caractérisation des matériaux poreux est essentielle dans de nombreux domaines scientifiques et industriels, notamment le stockage d'énergie, la catalyse, la séparation des gaz, la pharmacie, l'électronique et l'ingénierie avancée des matériaux. Beaucoup de ces matériaux — tels que les carbones, catalyseurs, céramiques, adsorbants et électrodes utilisés dans les batteries et les piles à combustible — possèdent des structures poreuses complexes et de vastes surfaces internes qui influencent fortement la performance. Des méthodes analytiques fiables sont donc nécessaires pour quantifier leurs propriétés structurelles.

Parmi les techniques de caractérisation disponibles, l'analyse par **adsorption** gazeuse est l'un des outils les plus utilisés et puissants pour étudier les matériaux poreux. Cette méthode repose sur l'**adsorption**, dans laquelle les molécules de gaz interagissent et s'accumulent à la surface d'un solide. En mesurant la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression à température constante, on obtient un **isotherme d'adsorption**. L'analyse de ces isothermes fournit des informations clés, notamment la **surface spécifique**, le volume des pores, la distribution de la taille des pores et les mécanismes d'**adsorption**.

Plusieurs approches analytiques ont été développées pour interpréter les isothermes d'**adsorption** et extraire des paramètres structurels significatifs. L'une des plus largement utilisées est la théorie de Brunauer–Emmett–Teller (BET), qui détermine la **surface spécifique** à partir des données d'**adsorption** gazeuse. La **méthode BET** est une technique standard tant en recherche qu'en contrôle qualité industriel grâce à sa robustesse et sa simplicité. Cependant, une application précise nécessite une évaluation minutieuse de l'isotherme et une sélection appropriée de la plage de pression utilisée pour l'analyse.

Dans les matériaux contenant des **micropores**, l'analyse BET conventionnelle peut fournir des valeurs de surface inexactes car le remplissage des **micropores** peut se produire dans la même plage de pression que la formation de la monocouche. Pour répondre à cette limitation, des approches de validation telles que les **critères de Rouquerol** garantissent que la région d'ajustement BET sélectionnée produit des résultats physiquement significatifs. Ces critères sont particulièrement importants pour les isothermes de type I, caractéristiques des matériaux microporeux.

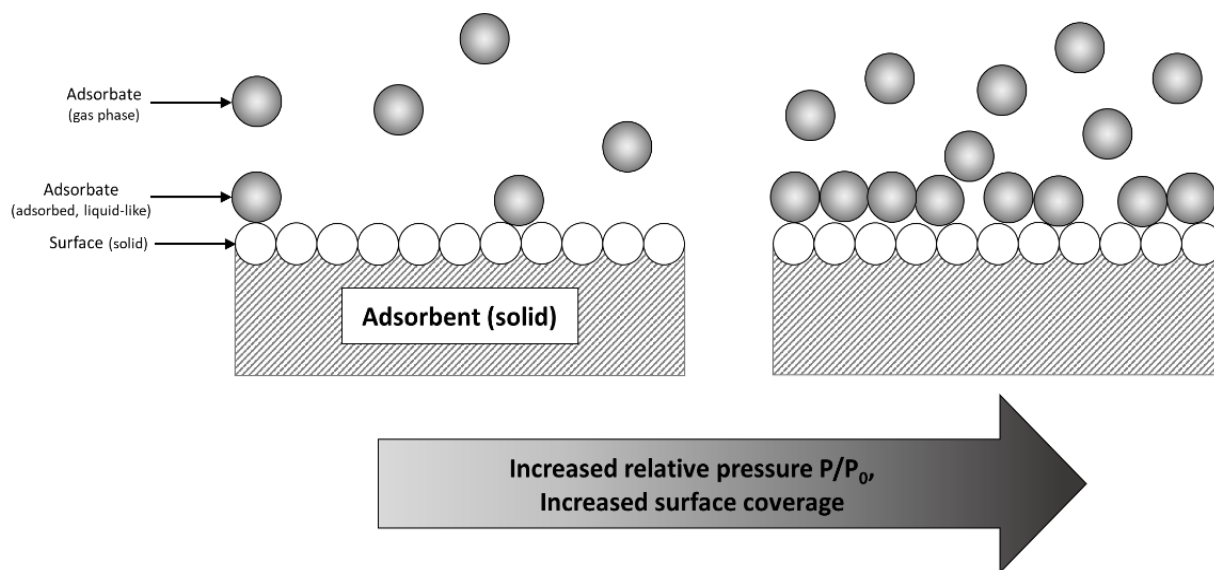
Au-delà de l'interprétation par isothermes, les améliorations des techniques de mesure jouent également un rôle crucial dans l'obtention de données fiables et reproductibles. Des méthodologies avancées telles que la mesure avancée de l'espace libre (**AFSM™**) améliorent la précision et la reproductibilité, notamment pour la distribution de la taille des pores et la détermination de la **surface spécifique**. Pour les matériaux à très faible surface, l'**adsorption** au krypton à 77 K offre une meilleure sensibilité par rapport à l'**adsorption** conventionnelle à l'azote.

Ce document présente un aperçu des concepts clés et méthodologies utilisés dans l'analyse d'**adsorption** gazeuse pour la caractérisation des matériaux poreux, incluant les isothermes d'**adsorption**, la **méthode BET**, les **critères de Rouquerol** et les techniques avancées de mesure. Suite à cette présentation, plusieurs études de cas démontrent l'application de ces techniques à des matériaux tels que les zéolites, les nanotubes de carbone, la silice mésoporeuse et les fibres de carbone, illustrant comment les mesures d'**adsorption** peuvent être utilisées pour étudier la structure des pores, les propriétés de surface et le comportement d'**adsorption** dans des scénarios pratiques.

# 1. ISOTHERMES D'ADSORPTION : DÉFINITION ET INFORMATIONS OBTENUES

L'**adsorption** est un phénomène naturel omniprésent mais peu compris, qui a d'importantes applications industrielles dans les séparations, la catalyse et le stockage du gaz. Les mesures d'**adsorption** sont également largement utilisées pour caractériser les propriétés des matériaux destinés au développement et à la fabrication de batteries, piles à combustible, carbones, catalyseurs, produits pharmaceutiques, cosmétiques, céramiques, semi-conducteurs, **adsorbants** pour séparations et autres produits contenant des solides poreux.

Les **adsorbants** sont généralement des solides très poreux avec des surfaces pouvant atteindre plusieurs milliers de mètres carrés (comparables à un terrain de football international !) par gramme d'**adsorbant**. L'**adsorption** se produit lorsque les molécules d'adsorbé recouvrent les surfaces et remplissent les pores d'un **adsorbant**. Les molécules d'adsorbé passent d'une phase gazeuse ou liquide en vrac (parfois appelée *phase adsorptive*, bien que nous évitions ce terme car il peut être confondu avec un adjectif) vers la *phase adsorbée*, c'est-à-dire la ou les couches de molécules d'**adsorbate** qui recouvrent la surface de l'**adsorbant** et remplissent ses pores.



**Figure 1 :** Illustration représentant les différentes phases interagissant entre elles tout au long du processus d'adsorption.

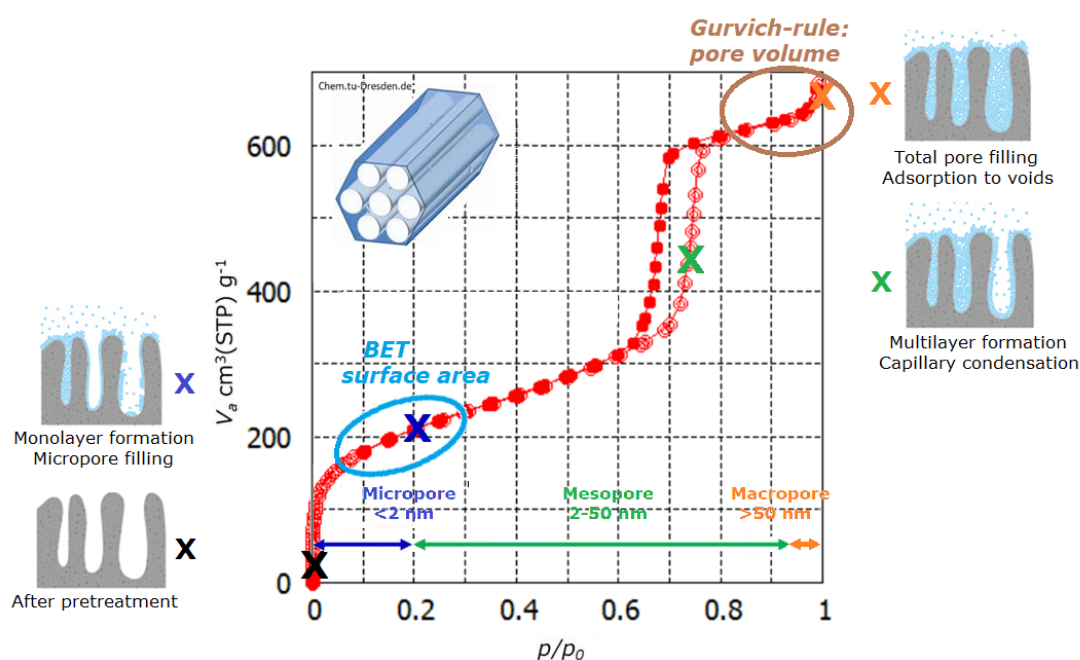
Le charbon de bois (carbone) est un **adsorbant** largement connu qui est utilisé depuis des milliers d'années pour purifier l'eau en éliminant les contaminants tels que les métaux lourds et les composés organiques, qui sont adsorbés dans les pores du charbon de bois. Les zéolites sont une autre classe courante d'**adsorbants** utilisés dans les séparations (par exemple, pour assécher les flux de gaz en **adsorbant** de l'eau) et la catalyse (dans laquelle les molécules d'**adsorbants** réagissent avec des ions ou des groupes fonctionnels dans les pores zéolitiques). Les cadres métal-organiques (MOF) constituent une nouvelle classe passionnante d'**adsorbants** dont les structures peuvent être optimisées précisément pour des applications individuelles. Parce que la variété des MOF est pratiquement infinie, le criblage à haut débit des MOF est récemment devenu l'une des applications les plus marquantes de la mesure d'**adsorption**.

La quantité adsorbée dépend de la température et de la pression (pour les gaz) ou de la concentration (pour les liquides) en phase globale. En pratique, l'**adsorption** est généralement mesurée en variant la pression du gaz à température constante. Une petite quantité de gaz est injectée dans l'échantillon, et la quantité adsorbée est calculée à partir des variations de pression du gaz. La relation résultante entre la masse adsorbée et la pression de phase gazeuse à température constante est appelée **isotherme d'adsorption**.

Les molécules d'**adsorbats** sont attirées de la phase gazeuse vers les atomes formant la surface de l'**adsorbant** solide. En raison de ces forces attractives, les molécules d'**adsorbate** remplissent d'abord les plus petits pores dans lesquels elles peuvent s'insérer. À mesure que la pression en phase gazeuse augmente, les molécules d'adsorbate recouvrent la surface et s'entassent dans de plus grands pores. Si les pores sont suffisamment volumineux, les molécules d'adsorbate peuvent former un liquide à l'intérieur du pore (« condensation capillaire »). L'**isotherme d'adsorption** peut donc être utilisée pour caractériser la surface et la taille des pores d'un solide. Cela se fait le plus souvent en mesurant les isothermes d'**adsorption** d'azote à 77 K (la température d'ébullition de l'azote liquide à pression atmosphérique), mais d'autres gaz comme l'argon, le krypton et le dioxyde de carbone sont parfois utilisés.

### 1a) Comment interpréter une isotherme ?

Les isothermes d'**adsorption** fournissent toujours la quantité adsorbée par rapport à la pression. Cependant, selon les conditions d'analyse et l'application, deux isothermes peuvent avoir des axes différents. L'isotherme le plus courant que vous rencontrerez probablement sera un isotherme  $N_2$  à 77 K. Ces isothermes affichent généralement l'axe de la « pression » en termes de **pression relative** ( $P/P_0$ ;  $P$  = pression d'équilibre et  $P_0$  = pression de vapeur de saturation). Cela fournit une unité sans dimension le long du bas où « 0 » représente un vide complet et « 1 » représente la pression de saturation de l'adsorbé à la température d'**adsorption**. Un exemple de cela peut être vu à la **Figure 2**. Cependant, dans d'autres études, il est courant que l'axe de la « pression » soit en termes de pression absolue, comme lors de la détermination de la capacité de stockage du  $CH_4$  ou du  $CO_2$  dans un matériau.

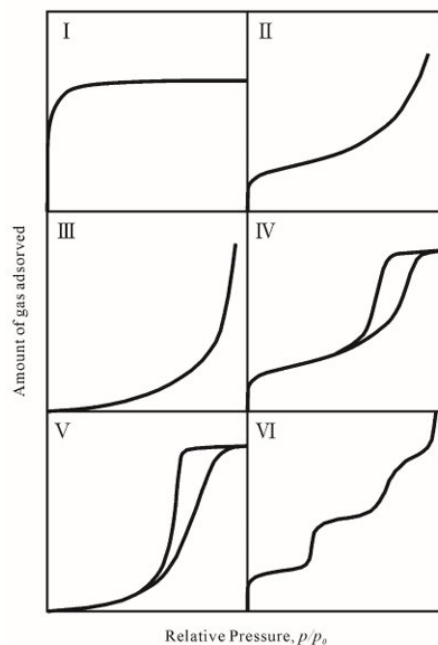


**Figure 2 :** Sorption d'azote de la silice mésoporeuse SBA-15 à 77 K avec des notations illustrant les différentes étapes du processus d'adsorption.

Tout comme l'axe de pression, l'axe adsorbé de la grandeur peut s'exprimer de plusieurs façons, mais il est généralement exprimé en  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  ou  $\text{mmol g}^{-1}$ . La première est courante pour des mesures spécifiques de **surface spécifiques**, tandis que la seconde est plus fréquente pour déterminer la capacité totale de stockage d'un **adsorbant**, comme dans la littérature sur la capture du carbone.

Les données d'un isotherme peuvent prendre plusieurs formes, selon la nature de l'**adsorbant**, de l'**adsorbate** et des conditions d'analyse. Comme mentionné plus haut, l'isotherme le plus courant utilise l'**adsorbate**  $\text{N}_2$  et effectue l'analyse à son point d'ébullition, 77 K. Ces isothermes commencent près d'une pression de « 0 ». À l'approche de pressions relatives dans la plage de 0,05 à 0,3, une courbe dans l'isotherme peut généralement être observée. **Figure 2**. Cela est dû à la formation d'une monocouche à la surface de l'**adsorbant** et à la complétion du remplissage **micropore** (pores de 2 nm de largeur ou moins). À partir de là, une **adsorption** multicouche se produit, et une légère augmentation peut être observée parallèlement à la pression croissante. Toute augmentation brusque de la quantité adsorbée à la **pression relative** d'environ 0,2 à 0,95 est due au remplissage de tout **mésopore** présent dans le matériau (pores de 2 à 50 nm de largeur). De 0,95 à 1, on observe le remplissage des **macropores** (pores de plus de 50 nm de largeur) ; cette région peut également être difficile à collecter en raison de la proximité de la pression de saturation ( $P/P_0 = 1$ ).

Certains motifs ont été identifiés dans l'isotherme  $\text{N}_2$  à 77 K. L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) a reconnu plusieurs de ces « formes » isothermes, bien qu'elles aient continué à être en discussion et en révision depuis leur inclusion initiale. Fig. 3. Les isothermes les plus couramment produites sont I, II et IV, qui sont les formes associées respectivement aux matériaux **microporeux**, non poreux et **mésoporeux**. De plus, tout comme les matériaux peuvent contenir à la fois des **mésopores** et des **micropores**, certaines combinaisons de ces classes sont possibles, comme un type I + IV.



**Figure 3 :** IUPAC a spécifié des catégories pour les différentes formes des isothermes d'adsorption.

## 1b) Données obtenues à partir des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'**adsorption** fournissent des informations sur la relation adsorbé-adsorbé et peuvent également fournir une **surface spécifique**, une distribution de la taille des pores et un **volume de pores**, selon les conditions d'analyse. Il est également possible d'obtenir un certain aperçu pour savoir si un processus d'**adsorption** est basé sur la physisorption (sans liaison covalente, réversible) ou sur la chimisorption (la liaison se produit, est irréversible). La **surface spécifique** est généralement déterminée par la **méthode BET** (nommée d'après Brunauer-Emmett-Teller) pour la physisorption, tandis que la surface de Langmuir est préférée pour les processus de chimisorption (par exemple, la catalyse) où elle peut fournir une « surface active ». Selon les recommandations de l'IUPAC, la **surface spécifique** de la BET peut être calculée de  $P/P_0 = 0,05$  à  $0,30$ .<sup>1</sup> Cependant, les matériaux **microporeux** peuvent affecter cette plage, et des pressions relatives plus faibles peuvent être utilisées avec les soins appropriés, en utilisant les critères dits de Rouquerol.<sup>2</sup> Ces sujets sont suffisamment importants pour être abordés dans leurs propres notes de candidature sur notre site web.

Les distributions de la taille des pores (PSD) sont un autre élément critique de l'analyse des matériaux. Comme les **micropores** et les **mésopores** se comportent différemment, ils sont presque toujours considérés séparément et traités selon différentes méthodes et modèles. Traditionnellement, principalement des méthodes empiriques et théoriques ont été utilisées pour obtenir des PSD. Si des matériaux **mésoporeux** sont attendus, des graphiques BJH, DH, CI et INNES peuvent être utilisés. Pour les matériaux **microporeux**, les t-plots, les graphiques  $\alpha$ -s, les graphiques HK, SF, CY et MP sont plus appropriés. Encore une fois, ces sujets sont suffisamment importants pour l'utilisateur d'**adsorption** typique pour qu'il reçoive ses propres notes de candidature.

Ces dernières années, les méthodes de calcul sont devenues de plus en plus courantes pour déterminer la PSD d'un matériau. Celles-ci utilisent généralement la **NLDFT** (Théorie du Fonctionnel de la Densité Non Localisée) ou la **GCMC** (Grand Canonical Monte Carlo). La méthode **NLDFT / GCMC** peut analyser des **micropores** aux **mésopores** en tant que théorie unifiée, ce qui est un avantage par rapport à d'autres théories d'analyse de la taille des pores. Cependant, ces modèles sont fortement contraints par le « noyau » computationnel utilisé. Pour avoir confiance dans votre raccordement, le grain doit représenter très fidèlement la surface du matériau. Ainsi, il est encore très courant de voir des méthodes non computationnelles utilisées seules ou en conjonction avec ces méthodes plus modernes.

Enfin, le volume des pores peut être analysé. Souvent, des méthodes de distribution par taille de pores peuvent être utilisées pour fournir des informations sur les volumes de pores associés. Cependant, la façon la plus simple d'obtenir la porosité totale d'un matériau à partir d'un isotherme à l'azote est d'utiliser la règle de Gurvich (équation 1).<sup>4,5</sup> On suppose que le plateau horizontal d'un isotherme représente la région où le remplissage des pores est complet.

$$V_{total} = \frac{V_{STP} M p}{\rho R T} = V_{STP} \times 1.547 \times 10^{-3} \quad \text{Équation 1}$$

$V_{total}$	=	Volume total des pores
$V_a$	=	Volume adsorbé d'azote
$M$	=	masse molaire de la molécule d'azote
$p$	=	pression au STP
$\rho$	=	Densité de l'azote liquide
$R$	=	constante de gaz
$T$	=	température au STP

En utilisant cela pour le matériau SBA-15 montré à la **Figure 2**, en utilisant le volume total des pores à  $P/P_0 = 0,95$  ( $V_a = 650 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), il est déterminé qu'il est d'environ  $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  pour le SBA-15 montré à la **Figure 2**.

### 1c) Résumé

Comprendre les bases de l'**adsorption** est la première étape pour pleinement utiliser l'**adsorption** dans votre recherche ou votre travail. Chez MICROTRAC, nous sommes spécialisés dans l'**adsorption** et l'instrumentation permettant des mesures de haute qualité. Si vous n'êtes pas sûr de l'application ou de la manière dont cette technologie pourrait aider vos besoins en recherche ou dans l'industrie, veuillez nous contacter.

## 1d) Références

1. Hommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Oliver, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, et K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1051–1069
2. J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *étalon. Surf. Sci. Catal.* 2007, 160, 49–56
3. L. Gurvich, *J. Phys. Chem. Soc. Russ.* 1915, 47, 805
4. J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption par poudres et solides poreux*, Academic Press, Londres, 1999.
5. C. Lippens, B. G. Linsen et J. H. de Boer, *J. Catal.*, 1964, 3, 32–37 et J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel et T. J. Osinga, *J. Colloid Interface Sci.*, 1966, 21, 405–414

## 2. DÉTERMINATION DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE PAR LA MÉTHODE BET À PARTIR D'UNE ISOTHERME DE TYPE IV

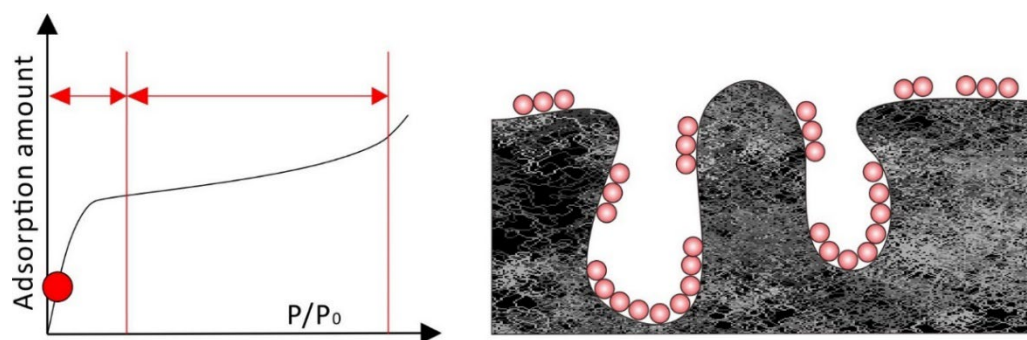
L'évaluation de la surface est une méthode importante dans la boîte à outils de nombreux secteurs de recherche et industriels liés aux batteries, carbones, catalyseurs, médicaments et cosmétiques, **adsorbants** et séparations, céramiques, semi-conducteurs et bien d'autres. (**Fig. 1**). Comme expliqué plus en détail dans la note d'application sur la **surface spécifique**, ces mesures sont basées sur le phénomène d'**adsorption**. Cette note d'application se concentre sur une méthode d'utilisation des données d'**adsorption** pour déterminer des surfaces spécifiques, à savoir la **méthode BET**.



**Figure 1 :** Exemples de nombreuses applications pour déterminer la surface BET.

### 2a) Informations générales

La méthode Brunauer-Emmett-Teller (**méthode BET**, ISO 9277) est la méthode la plus courante pour l'évaluation de surfaces spécifiques. La **méthode BET** peut déterminer la **surface spécifique** des solides **macro-poreux**, **mésoporeux** et non poreux (c'est-à-dire les isothermes de type II et IV) en mesurant la quantité de gaz adsorbé. Cela se fait généralement avec  $N_2$  à son point d'ébullition (77 K), en utilisant la plage de **pression relative** de  $P/P_0 = 0,05 - 0,30$ , selon la recommandation de l'IUPAC. Il est également possible d'évaluer les isothermes de type I en utilisant la **méthode BET** ; cependant, puisque les **micropores** peuvent interférer avec la validité de cette méthode, les critères dits de Rouquerol doivent être pris en compte.

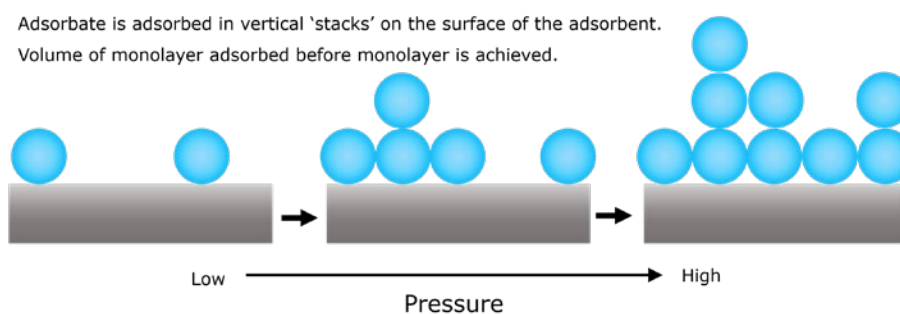


**Figure 2 :** Isothermes et représentations graphiques représentant l'adsorption avant (a) et l'achèvement de la première monocouche (b). Notez que la deuxième et la troisième couche sont produites dans certaines régions avant l'achèvement de la première monocouche.

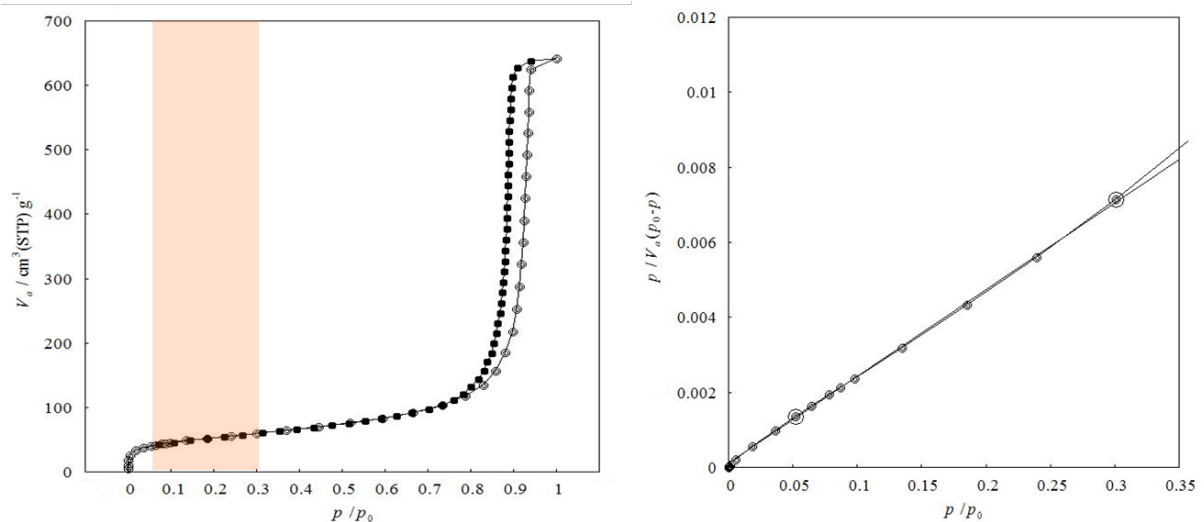
Des pressions relatives dans la plage  $P/P_0 = 0,05 - 0,30$  sont utilisées dans ces conditions pour déterminer les surfaces de la BET, car c'est la région où une monocouche de gaz se forme à la surface. **Figure 2.** Il est important de noter qu'une véritable monocouche n'est jamais atteinte ; il y aura toujours une formation multicouche avant la complétion de la monocouche dans tout processus de physisorption. L'hypothèse d'une monocouche parfaite a servi de base à la précédente de l'**équation BET**, l'équation de Langmuir. Cette distinction a conduit Brunauer, Emmett et Teller à produire un modèle différent qui décrit mieux le processus d'**adsorption** durant la région entourant l'achèvement de la première monocouche. C'est la considération clé qui a conduit au succès de BET par rapport au modèle de Langmuir.

La théorie BET repose sur trois hypothèses ;

1. L'énergie de surface est uniforme
2. Il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées
3. L'énergie d'adsorption au-dessus de la seconde couche est égale à l'énergie de condensation



Lors du choix de la région appropriée de l'isotherme  $N_2$ , il est conventionnel d'utiliser la plage de **pression relative** de  $P/P_0 = 0,05 - 0,3$ . Cette méthode est choisie car cette région tend à refléter le point où l'azote complètera la monocouche initiale. Utiliser des régions après  $P/P_0 = 0,3$  est généralement invalide, car vous ne s'adsorbent plus sur la surface, mais sur des couches d'adsorbé déjà adsorbées. Avant d'atteindre  $P/P_0 = 0,05$ , vous n'êtes généralement pas assez proche de votre monocouche pour que le modèle BET soit appliqué. De plus, dans le cas des matériaux **microporeux**, il y aura probablement un certain remplissage des pores dans cette région.



**Figure 3 :** Un exemple d'isotherme (a) et le graphique BET respectif (b) pour un matériau mésoporeux avec une surface spécifique BET de  $\sim 187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Il convient de noter que la théorie BET présente des défauts notables. Les défauts les plus importants sont que les **micropores** sont ignorés, les surfaces **adsorbantes** sont considérées comme énergétiquement homogènes, et que les interactions latérales (**adsorbate-adsorbate**) ne sont pas prises en compte. En particulier, les **micropores** sont considérés comme très problématiques lorsqu'on recherche des surfaces précises. Ainsi, lors du rapport des surfaces des matériaux **microporeux**, il faut en tenir compte et rapporter ces surfaces comme des « surfaces caractéristiques BET ». Récemment, de nombreux travaux ont été consacrés à la sélection correcte des pressions relatives utilisées et à la validation de ces surfaces rapportées, par exemple, les critères dits de Rouquerol.

## 2b) Calcul de la surface BET

L'équation BET (éq. 1) est utilisée pour convertir le graphique isotherme en un « graphique BET » (**Figure 5**). La région appropriée de ce graphique est ensuite utilisée pour déterminer l'interception et la pente de la BET (équations 2 et 3). Ces éléments sont à leur tour utilisés pour déterminer le volume monocouche (équation 4). Enfin, les propriétés de votre **adsorbate** peuvent être utilisées conjointement avec le volume monocouche pour déterminer la surface BET et la **surface spécifique** BET (éq. 5 et 6).

$$\frac{1}{W_{ads}[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Équation 1}$$

$$i = \frac{1}{W_{mono} C} \quad \text{Équation 2 – Interception de tracé BET}$$

$$s = \frac{C-1}{W_{mono} C} \quad \text{Équation 3 – Pente du graphique BET}$$

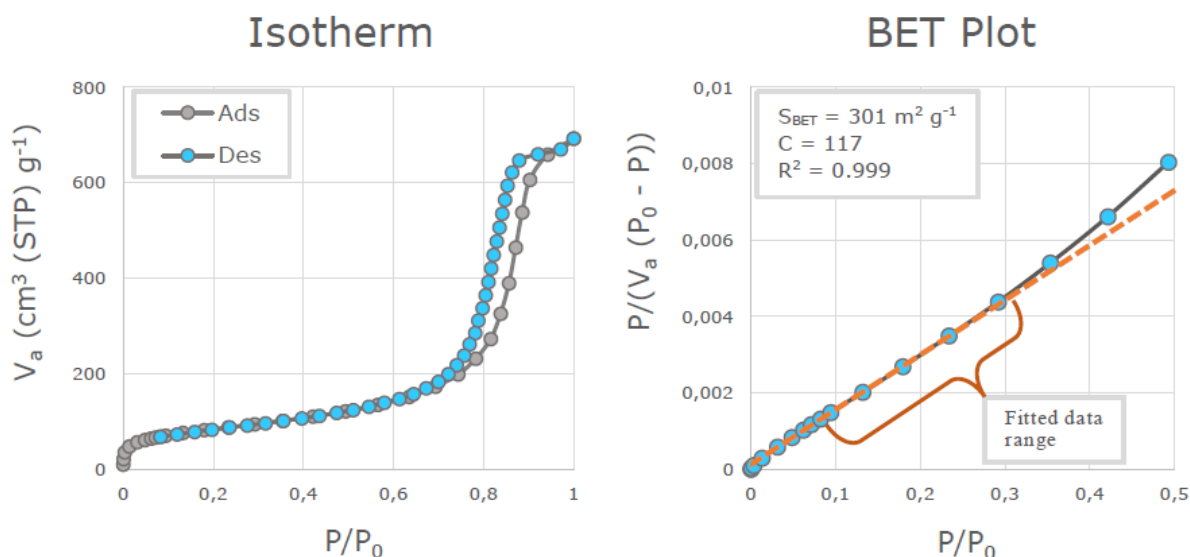
$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad \text{Équation 4 – Volume monocouche}$$

$$S_t = \frac{W_m \times N_A \times A_{CS}}{M} \quad \text{Équation 5 – Surface BET}$$

$$S = \frac{S_t}{w} \quad \text{Équation 6 – Surface spécifique BET}$$

\*\*\*Où C est la constante BET,  $N_A$  est la constante d'Avogadro,  $W_m$  est le poids de la monocouche, M est le poids moléculaire de l'**adsorbate**,  $A_{CS}$  est la surface de la section transversale de l'**adsorbate**, et w est le poids de l'échantillon.

Un exemple de cela se trouve dans le calcul de la surface de Develosil 100, un matériau **mésoporeux** avec une isothermie de type IV. **Figure 4a**. Tout d'abord, les données sont replotées à l'aide de l'**équation BET**. **Figure 4b**. Ensuite, on sélectionne la plage de **pression relative**, en essayant d'obtenir un coefficient de corrélation de  $R \geq 0,99$ . Dans ce cas, toute la plage de **pression relative**  $P/P_0 = 0,05 - 0,30$  a été utilisée, et un coefficient de corrélation de 0,998 a été obtenu. Il a également été vérifié que la valeur « C » était positive, une exigence pour des surfaces BET valides. Comme tout semble en bon état, la **surface spécifique** BET de  $296 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  est acceptée.



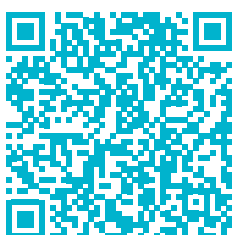
**Figure 4 :** Isotherme de sorption d'azote de Develosil 100 à 77 K activé sous vide à température ambiante pendant 15 h (à gauche) et graphique BET de Develosil 100 (à droite).

### 2c) Analyseurs d'adsorption de gaz

L'instrumentation moderne rend ces mesures tout à fait réalisables pour tous types de besoins de recherche et industriels. La gamme de produits **BEL** de MICROTRAC comprend une série de mesures de débit manométriques/volumétriques et dynamiques. Ces systèmes sont capables de collecter des données automatiquement et efficacement.

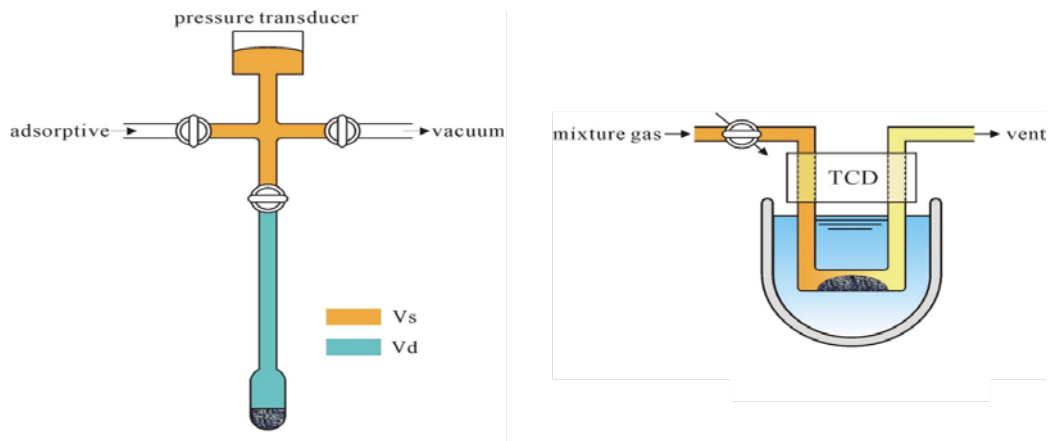


**Figure 5 :** Une sélection d'analyseurs d'adsorption de gaz de MICROTRAC, capables de collecter des mesures de haute qualité (de gauche à droite : **BELSORP MAX G**, **BELSORP MAX X**, **BELSORP MINI X**, **BELSORP MR1**).



Toutes les informations sur nos instruments sur  
[www.microtrac.com](http://www.microtrac.com)

Les systèmes manométriques (parfois appelés volumétriques) sont le type de système généralement utilisé pour collecter des isothermes afin de déterminer la surface **BET**. Les systèmes manométriques réduisent d'abord la pression, suivis d'une repressurisation progressive du système à des pressions fixées par l'utilisateur. Les systèmes d'écoulement dynamique peuvent être utilisés pour collecter des surfaces BET à point unique, une méthode de contrôle qualité qui est abordée dans sa propre note d'application disponible sur [www.microtrac.com](http://www.microtrac.com).



**Figure 6** : Deux types de systèmes capables de collecter des données d'adsorption, y compris les méthodes manométriques/volumétriques (a) et dynamiques (b).

Les systèmes manométriques présentent également des variations considérables. En général, les surfaces BET ne nécessitent que d'atteindre  $P/P_0 = 10^{-2}$ . La plupart des instruments, comme le **BELSORP MINI X**, peuvent atteindre  $P/P_0 = 10^{-4}$  et sont donc parfaitement adaptés à la détermination du type d'isotherme et à la recherche de la **surface spécifique** du matériau. Pour une compréhension plus approfondie de la structure des **micropores**, certains instruments, tels que le **BELSORP MAX G** et le **BELSORP MAX X**, peuvent collecter des isothermes jusqu'à  $P/P_0 < 10^{-8}$ .

## 2d) Résumé

La collecte des surfaces BET est un outil d'importance industrielle et académique. Bien que le modèle BET présente des défauts, son utilité et sa large applicabilité ont contribué à son omniprésence dans l'analyse des matériaux.

Si vous n'êtes pas sûr de l'application ou de la manière dont cette technologie pourrait aider vos besoins en recherche ou dans l'industrie, veuillez nous contacter.

## 3. LA MÉTHODE BET POUR LES MATÉRIAUX MICRO-POREUX

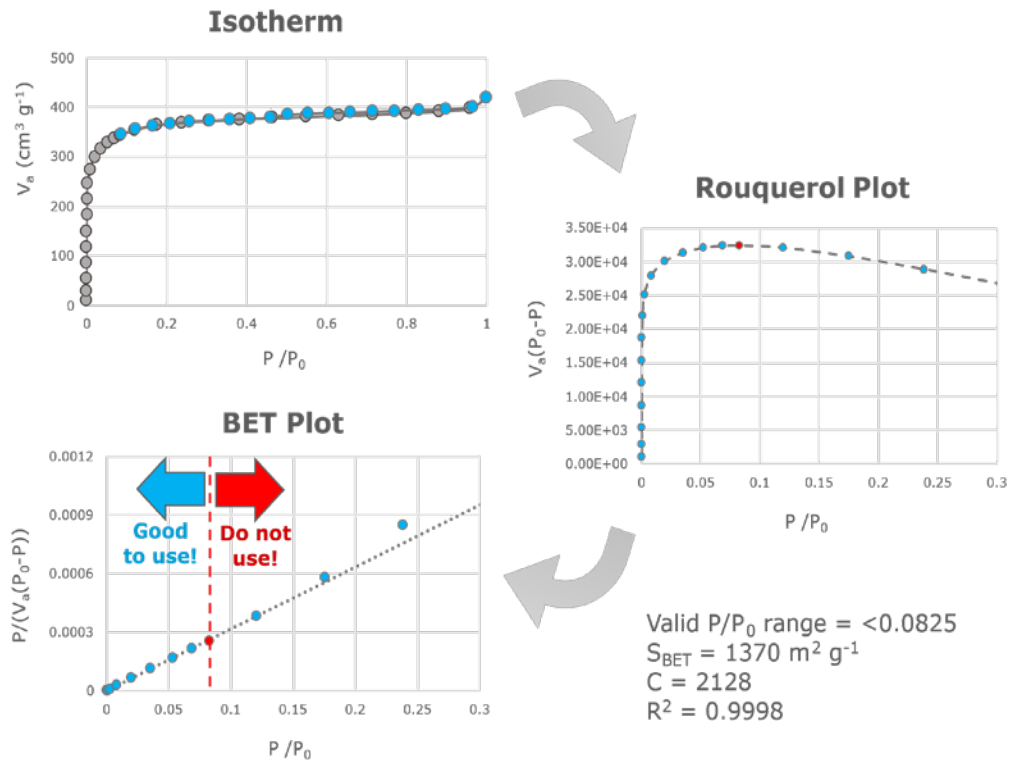
### 3a) Application des critères de Rouquerol pour valider la surface spécifique BET à partir d'une isotherme de type I

La méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) est la méthode la plus courante pour l'évaluation de surfaces spécifiques. Elle s'applique aux isothermes de sorption de type II et type IV, et l'évaluation est réalisée dans la plage de **pression relative**  $P/P_0$  de 0,05 à 0,30 comme recommandé par l'IUPAC.<sup>1</sup> Cette plage est utilisée car, pour simplifier à l'extrême, c'est autour de ces pressions que la complétion de la monocouche se produit. Cependant, la présence de **micropores** peut interférer avec l'isotherme dans la même région et faire en sorte que les valeurs rapportées ne représentent pas la véritable surface d'un matériau.

Par conséquent, Rouquerol *et al.* ont étendu la **méthode BET** pour les isothermes de type I en développant les critères dits de Rouquerol. En partie, ces critères stipulent que la constante de mise « C » doit être positive, que la plage  $P/P_0$  sélectionnée doit être limitée à l'endroit où le terme  $n(1 - P/P_0)$  augmente continuellement avec  $P/P_0$ , et que la valeur  $P/P_0$  correspondant à la capacité monocouche doit se situer dans la plage sélectionnée.

#### Application des critères de Rouquerol

Pour appliquer ces critères facilement, on utilise le « Rouquerol-Plot ». Le maximum de ce graphique (point de mesure marqué en bleu) offre une limite supérieure très facile à reconnaître pour la plage  $P/P_0$  acceptable pour déterminer la surface BET. Les pressions relatives au-delà de ce point ne doivent pas être utilisées. Habituellement, le charbon actif et la zéolite avec des **micropores** délivrent des isothermes d'**adsorption** de type I. Dans la **Figure 1** suivante, la mesure de la sorption d'azote (en haut à gauche) du charbon actif est montrée. Les données sont ensuite utilisées pour produire un **graphique de Rouquerol**, où une limite supérieure peut être facilement identifiée (à droite). Enfin, le graphique BET correspondant est présenté et montre la limite supérieure pour le matériau correspondant (en bas à gauche).



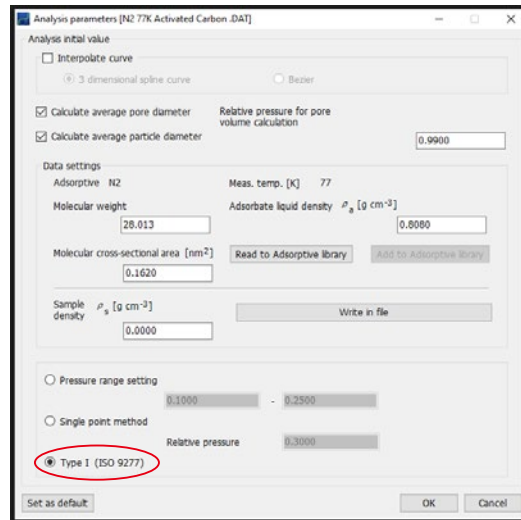
**Figure 1 :** Diagramme de Rouquerol (à gauche) et diagramme BET du charbon activé dans la plage de pression relative selon Rouquerol et al. (à droite).

### 3b) Analyse logicielle

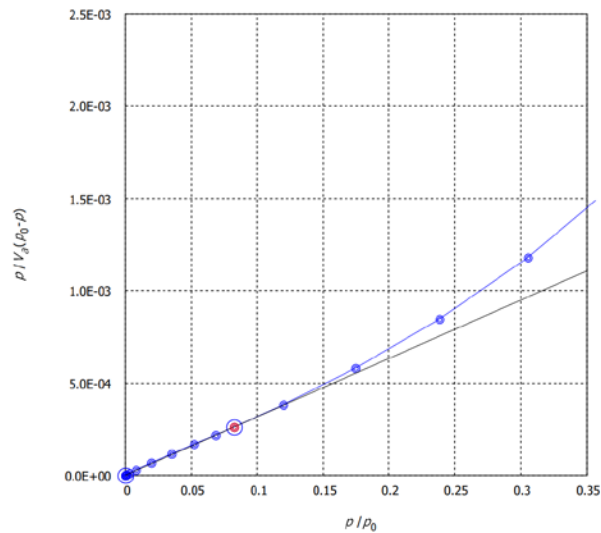
Notre logiciel d'analyse, **BELMASTER**, peut déterminer automatiquement la limite supérieure selon le **graphique de Rouquerol**, permettant ainsi à chacun de déterminer facilement la plage BET correcte pour les matériaux de type I.

Pour utiliser cette fonction, suivez ces étapes :

1. Sélectionnez l'isotherme à analyser
2. Cliquez sur « Analyse » → « Meilleure intrigue ». »
3. Sélectionnez le graphique BET généré
4. Cliquez sur « Paramètres » → « Paramètres d'analyse paramètres ». »
5. Sélectionnez Type I (ISO 9277), puis « OK ».



La limite de plage de la mise sera indiquée dans une couleur qui ressort, quelle que soit la couleur de données sélectionnée.



### 3c) Résumé

Lorsqu'il s'agit d'analyser les **micropores**, il faut faire preuve d'une grande prudence. Heureusement, des méthodes telles que les **critères de Rouquerol** existent pour aider à valider les données. La **méthode BET** est très largement utilisée, et malheureusement, le **graphique de Rouquerol** n'est pas aussi largement reconnu. J'espère que ce document vous a donné une porte d'entrée sur l'utilité de cette méthode.

Si vous n'êtes pas sûr de l'application ou de la manière dont cette technologie pourrait aider vos besoins en recherche ou dans l'industrie, veuillez nous contacter.

## 4. AMÉLIORATION DE LA REPRODUCTIBILITÉ DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE BET PAR AFSM™ (ADVANCED FREE SPACE MEASUREMENT)

L'isotherme de sorption des gaz (isos « égal » et thermē « chaleur ») est mesurée à une température spécifique. Couramment, des réfrigérants liquides (par exemple, azote liquide, LN<sub>2</sub> court) sont utilisés pour maintenir la température constante, 77 K dans le cas de l'azote (point d'ébullition). L'azote liquide dans le récipient Dewar se vaporise lors de la mesure d'**adsorption**, et le niveau du liquide diminue progressivement.

Dans le système volumétrique, la quantité adsorbée est calculée à partir du changement de pression avant et après l'**adsorption** en se basant sur l'équation du gaz idéal. Une certaine quantité de gaz à pression  $p_i$  est remplie dans un collecteur de volume  $V_s$  connu. La valve vers le port d'échantillonnage est ouverte, et la pression après avoir atteint l'équilibre  $p_e$  est mesurée.

$$N = n_1 - n_2 = [(p_i - p_e) V_s - p_e V_d] / RT$$

$N$  = quantité adsorbée de substance  
 $n_1$  = quantité de gaz à la pression  $P_i$   
 $n_2$  = quantité de gaz à la pression  $P_e$   
 $p_i$  = pression initiale (avant adsorption)  
 $P_e$  = pression d'équilibre (après adsorption)  
 $V_s$  = volume géométrique de la variété  
 $V_d$  = volume mort  
 $R$  = constante universelle de gaz 8,314 J/mol K  
 $T$  = température

À partir de la différence de pression  $p_i$  et  $p_e$  et du volume mort  $V_d$ , la quantité adsorbée peut être calculée. Le volume mort dans la cellule d'échantillonnage varie progressivement en même temps que ce niveau de réfrigérant. Cependant, il existe deux options pour prendre en compte le volume mort lors de la mesure. Le volume mort est déterminé au début ou à la fin de la mesure et tente de rester constant pendant toute la mesure.

Notre AFSM™ brevetée (**Advanced Free Space Measurement**) détermine simultanément un volume mort initial de la cellule d'échantillonnage et un volume mort initial d'une cellule de référence.<sup>1</sup>

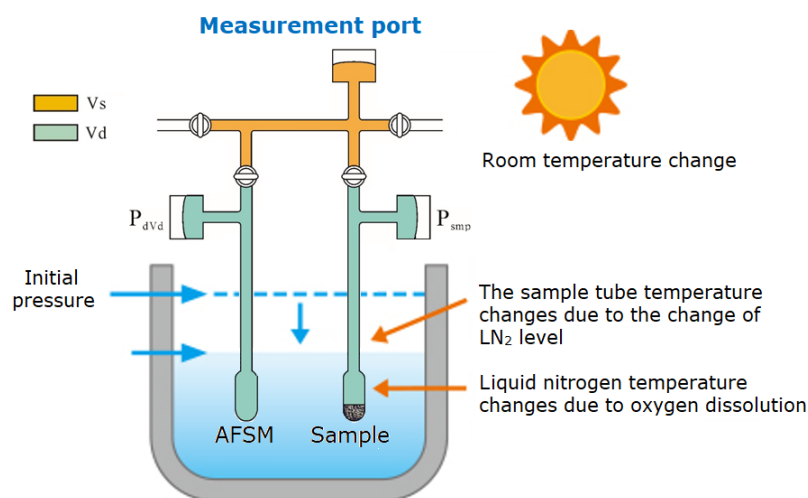


Figure 1 : Mesure de l'isotherme d'adsorption utilisant LN<sub>2</sub> et LAr par AFSM™

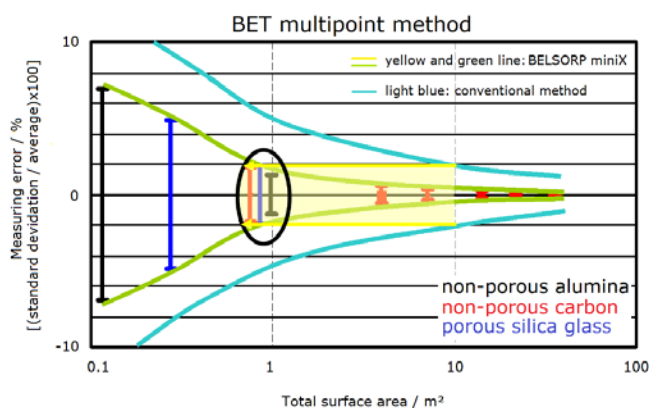
Puisque le changement du volume mort dans la cellule d'échantillon et de référence est égal, le changement du volume mort est suivi en continu via la cellule de référence. Ainsi, l'**AFSM**<sup>TM</sup> permet de calculer la quantité adsorbée en fonction du volume mort mesuré à tout moment pendant la mesure, sans maintenir le niveau de liquide du réfrigérant constant pendant toute la mesure (voir **Figure 1**). Les variations de température ambiante lors de la mesure et les variations de la température de l'azote liquide dues à la dissolution d'oxygène peuvent être prises en compte, permettant une évaluation précise et hautement reproductible de la quantité d'**adsorption**. La variation du volume mort dans la cellule de l'échantillon est exprimée par l'équation suivante :

$$dVd = [1 - (p_f/p_e)] * V_{d,ref}$$

$$V_{d,sample} = V_{d,ini} - dVd$$

DVD	= Changement d'espace libre
$V_{d,ref}$	= volume mort de la cellule de référence
$V_{d,échantillon}$	= volume mort de la cellule d'échantillon
$V_{d,ini}$	= volume mort initial de la cellule échantillon

La **Figure 2** montre un graphique avec la surface totale sur l'axe horizontal et la reproductibilité sur l'axe vertical pour trois matériaux exemplaires avec des surfaces différentes.



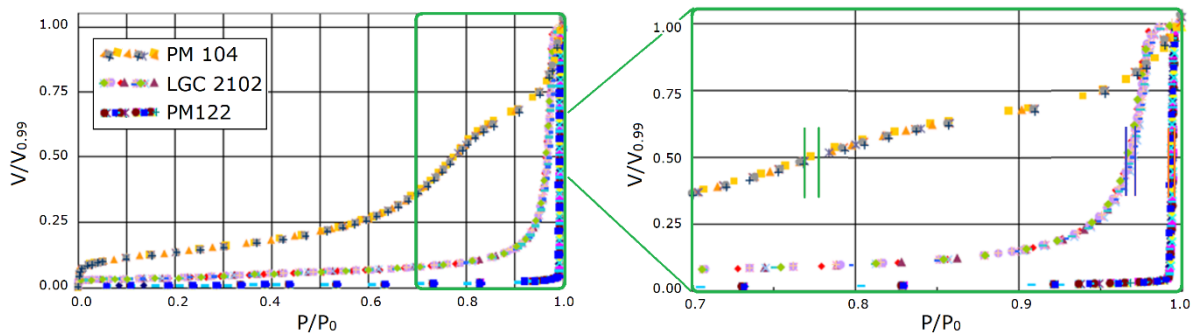
**Figure 2 :** Reproductibilité de la surface de la BET de l'alumine non poreuse, du carbone non poreux et de la silice poreuse.

La comparaison entre la méthode conventionnelle (maintien de la VD constante ; bleu clair) et l'**AFSM**<sup>TM</sup> (mesure continue de la VD ; vert) montre que l'**AFSM**<sup>TM</sup> est plus reproductible sur toute la plage de surface, en particulier pour des surfaces BET plus petites. Avec l'**AFSM**<sup>TM</sup>, il est possible de mesurer de faibles surfaces totales jusqu'à 1 m<sup>2</sup> avec une reproductibilité de ±2 %, tandis que les méthodes conventionnelles sont limitées à 10 m<sup>2</sup> avec une reproductibilité similaire. En résumé, la sensibilité est multipliée par 10 grâce à l'**AFSM**<sup>TM</sup>.

## 5. REPRODUCTIBILITÉ DE LA MESURE DE LA DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES PAR AFSM™

Le breveté **Advanced Free Space Measurement (AFSM™** ; Brevet américain : 6.595.036) est une méthode très précise pour la détermination du volume mort, qui ne nécessite pas de maintenir constant le niveau de réfrigérant liquide. Avec l'**AFSM™**, il est possible de mesurer continuellement le changement d'espace libre, en tenant compte du changement du niveau de réfrigérant liquide, du changement de température ambiante lors de la mesure de sorption, et du changement de température du réfrigérant dû à la dissolution d'oxygène. Ainsi, la distribution de la taille des pores ainsi que la **surface spécifique** peuvent être évaluées avec la plus grande précision (voir Note d'application n° 4 **AFSM™** : Amélioration de la reproductibilité de la **surface spécifique** du BET par **AFSM™**).

La **Figure 1** montre jusqu'à cinq isothermes de sorption d'azote d'alumine **mésoporeuse** (BAM-PM-104), de noir de carbone (LGC2102) et de verre poreux (BAM-PM-122) à 77 K (à gauche), incluant une section élargie de la plage de **pression relative** concernée (à droite).



**Figure 1** : Isothermes de sorption d'azote à 77 K et reproductibilité de PM104, LGC2102 et PM122 (à gauche) et section élargie de la plage de pression relative concernée (à droite).

Il est démontré que les isothermes de sorption d'azote sont très reproductibles avec de petits écarts grâce à la technique **AFSM™**. Comme montré à la **Figure 1**, l'absorption de gaz de chaque matériau se produit à différentes pressions relatives, tandis que l'augmentation la plus forte de l'absorption de gaz est marquée (marquage à la **Figure 1**, à droite). Par conséquent, les trois matériaux ont une distribution différente de la taille des pores, respectivement un rayon moyen de pores.

La **Figure 2** montre la reproductibilité du calcul de la distribution de la taille des pores des matériaux mentionnés plus haut avec un rayon moyen de pore différent. Le calcul de la distribution de la taille des pores est basé sur la compensation du rayon du ménisque  $r_c$  et de l'épaisseur  $t$  à l'aide de l'équation de Kelvin à 77 K (voir équations 1 et 2).

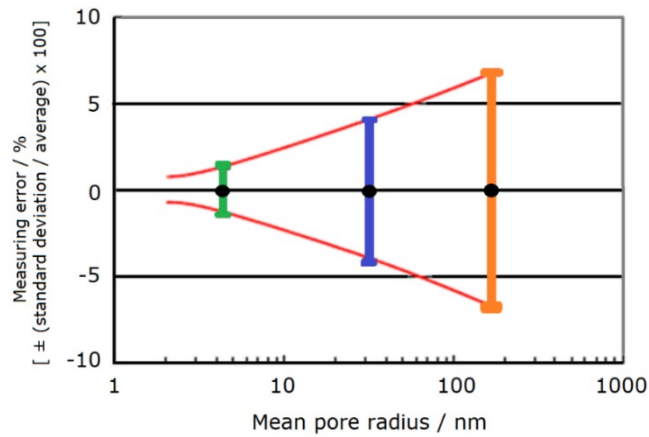
Équation Kelvin à 77 K :

$$r_c = \frac{-0.416}{\log(p/p_0)} \quad (1)$$

$$\rightarrow r_p = r_c + t \quad (2)$$

La **Figure 2** souligne que le calcul de la distribution de la taille des pores est hautement reproductible. L'augmentation la plus élevée de captation de PM 122 se situe à une **pression relative** de  $\sim 0,995$ , ce qui correspond à un rayon de pores de  $\sim 195$  nm (diamètre : 390 nm ; cf. **Figure 2**, orange). Bien que ce diamètre de pore soit proche de la résolution maximale (diamètre de 500 nm), l'erreur de mesure est d'environ 6 %.

Dans le cas de PM 104, les plus petits pores de nos exemples, l'augmentation la plus élevée de l'absorption d'azote est d'environ 0,76 **pression relative**, ce qui correspond à un rayon de pore de  $\sim 4$  nm. Une erreur de mesure d'environ 1 % (voir marquage vert, **Figure 2**) est obtenue. Par conséquent, plus les pores sont petits, plus la déviation/l'erreur de mesure est faible.



**Figure 2** : Reproductibilité de la distribution de la taille des pores de PM 104 (vert), LGC 2102 (bleu) et BAM PM 122 (orange) – correspondante à la **Figure 1**, à droite.

En résumé, la technique **AFSM**<sup>TM</sup> de la série **BELSORP** délivre des isothermes avec une grande précision. En conséquence, le calcul de la distribution de la taille des pores présente des erreurs de mesure plus faibles que d'autres techniques courantes.

## 6. ÉVALUATION DES SURFACES SPÉCIFIQUES FAIBLES PAR ADSORPTION DE KRYPTON

La caractérisation des matériaux à faible **surface spécifique**, tels que les matériaux métalliques non poreux, les substrats en verre et les films, avec des gaz traditionnels comme l'azote (77 K) et l'argon (77 K ou 87 K) est insuffisante en raison des limites de détection. Alternativement, l'**adsorption** du gaz krypton peut être utilisée à température d'azote liquide pour déterminer la **surface spécifique** au BET.

Normalement, la quantité adsorbée à une certaine **pression relative** (pression d'équilibre  $p$ /pression vapeur de saturation  $p_0$ ) est calculée à l'aide de l'équation simplifiée suivante :

**(Quantité d'adsorption) = (Quantité d'adsorbate introduite) - (Quantité d'adsorbé restante sans adsorption)**

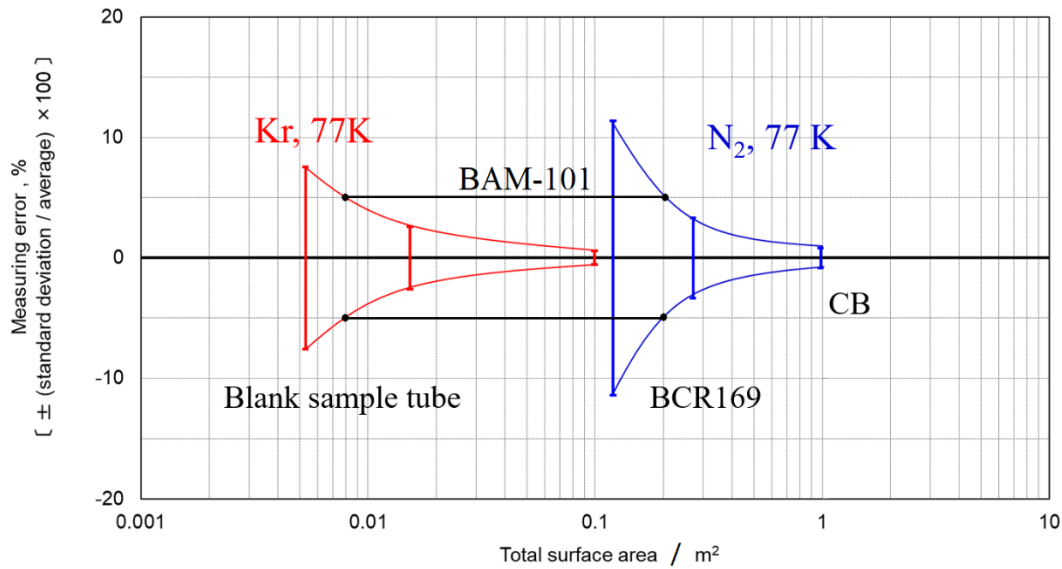
En cas de faibles surfaces spécifiques, le nombre de molécules d'azote non adsorbées dans le volume vide de la cellule peut être élevé par rapport au nombre de molécules adsorbées à la surface. Le point final de la **pression relative** couramment utilisé pour l'évaluation de la **surface spécifique** BET pour  $N_2$  et Kr à 77 K est de 0,3 ( $N_2$  :  $\sim 30400$  Pa /  $101325$  Pa et Kr :  $\sim 100$  Pa /  $331$  Pa ; cf. Tableau 1). S'il existe un matériau qui adsorbe 50 Pa à une **pression relative** de 0,3, la pression absolue de  $N_2$  varie légèrement de 30450 Pa à une pression d'équilibre de 30400 Pa. Le taux de variation est inférieur à 0,2 %. En revanche, un changement de pression de 150 Pa à 100 Pa entraîne un taux de variation de 33,3 %. Dans les matériaux à faible **surface spécifique**, le taux de variation de pression est crucial. Par conséquent, l'utilisation de gaz Kr à faible pression de vapeur de saturation augmente considérablement la précision des mesures. Cependant, pour mesurer une faible **surface spécifique** avec du gaz Kr, il faut utiliser des équipements à faible fuite et dégazage, des transducteurs de pression à 1 torr et des pompes à haute vide (optionnels dans **BELSORP MAX, MAX X et MAX G**).

Gaz	Température d'adsorption /K	Pression de vapeur de saturation /Pa	Aire de section transversale /nm <sup>2</sup>	Portée /m <sup>2</sup>
$N_2$	77	101325	0.162	1 ou plus
Ar	77	26664	0.166	0,1~10
Kr*	77	331	0.202	0,01~1
Xe	77	0.23	0.232	environ 1 cm <sup>2</sup>
CO <sub>2</sub>	298	6,45x106	0.216	Charbon et charbon actif

\*Kr est solide à 77 K. La pression de vapeur saturée est calculée à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron pour un fluide sur-refroidi.

**Tableau 1 :** Température d'adsorption, pression de vapeur de saturation, surface de la section transversale d'adsorption, et zone d'application des différents gaz.

La **Figure 1** montre la surface totale d'un tube d'échantillon vierge, d' $\alpha$ -alumine BAM-PM101, d' $\alpha$ -alumine BCR169 et du noir de carbone (#3845 ; CB) sur l'axe horizontal et la reproductibilité sur l'axe vertical. Les mesures sont effectuées sur **BELSORP MAX X** à l'aide d'un tube d'échantillonnage de haute précision.



**Figure 1:** Reproductibilité de la sorption Kr à 77 K avec **BELSORP MAX X**

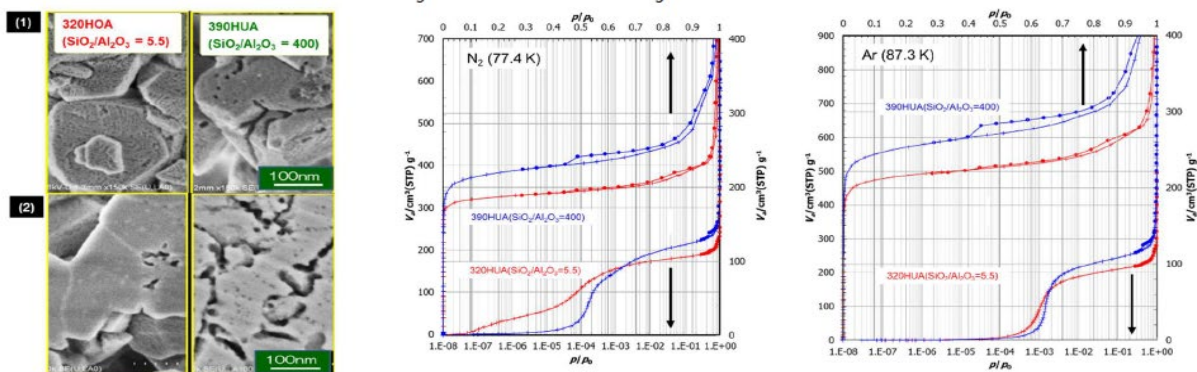
Si des mesures de sorption avec une erreur de mesure inférieure à 5 % sont souhaitées, des mesures d'**adsorption** N<sub>2</sub> peuvent être effectuées en commençant par des surfaces totales de 0,2 m<sup>2</sup> ou plus. Cependant, les mesures de sorption de krypton avec le max. Une erreur de mesure de 5 % peut être obtenue dans la plage totale de surface à partir de 0,008 m<sup>2</sup>. Les résultats sont cohérents avec le Tableau 1.

## 7. ÉTUDES DE CAS EN CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX POREUX

### 7a) Comportement d'adsorption des molécules de $N_2$ et Ar sur des zéolites de type Y à différents rapports $SiO_2/Al_2O_3$

Les surfaces et la répartition de la taille des pores des solides poreux et non poreux sont fréquemment déduites à partir des mesures d'**adsorption** d'azote. L'**adsorption** à l'azote est la méthode privilégiée en raison de sa sensibilité, de sa précision et de son faible coût. Cependant, dans certains cas, les isothermes d'**adsorption** d'azote peuvent fournir des estimations trompeuses de la distribution de la taille des pores. Dans de tels cas, des gaz inertes comme l'argon sont généralement utilisés à la place. Dans cette note d'application, nous examinons les différences entre les isothermes d'**adsorption** de  $N_2$  à 77,4 K et d'Ar à 87,4 K dans les zéolites de type Y.

L'azote moléculaire,  $N_2$ , qui possède un moment quadripolaire, est fortement adsorbé sur les sites cationiques Al dans les zéolites, tandis que l'argon non polaire n'interagit pas aussi fortement avec ces sites d'**adsorption**. Les isothermes tracées à la **Figure 1** (milieu et droite) ci-dessous sont représentées en termes de quantité adsorbée (donnée en unités de volume de gaz à STP) par rapport à la **pression relative**. La **pression relative** est le rapport entre la pression de mesure réelle ( $p$ ) et la pression de vapeur de saturation ( $p0$ ) de la phase gazeuse à la température de mesure. Telles qu'elles sont synthétisées, les zéolites de type Y (FAU) ont une forte teneur en aluminium et une faible stabilité hydrothermale. Avant que ces matériaux puissent être utilisés comme catalyseurs industriels, ils sont généralement convertis en zéolites ultra-stables en Y (USY) à faible teneur en aluminium par vapeur à haute température. Le processus de dé-alumination préserve les structures microporiques des zéolites tout en augmentant leurs rapports Si/Al et en créant des **mésopores** et **macropores**. Les images de surface FE-SEM dans la **Figure 1** (gauche (1)) et les images en coupe transversale après le traitement BIB (faisceau ionique large) dans la **Figure 1** (gauche (2)) montrent cela pour des échantillons de zéolite de type Y 320HOA ( $SiO_2/Al_2O_3=5,5$ ), et son analogue ultra-stable dé-aluminé 390HUA ( $SiO_2/Al_2O_3=400$ ) fourni par Tosoh Corp. La **Figure 1** (milieu et droite) montre les isothermes d'**adsorption** de  $N_2$  et Ar à 77,4 K et 87,3 K, respectivement, sur les deux zéolites. Ces isothermes ont été mesurées à l'aide du **BELSORP MAX** après un prétraitement à 300 °C pendant 8 heures *dans le vide*.



**Figure 1** : Gauche : Image SEM de ZÉOLITE FAU de différents  $SiO_2/Al_2O_3 = 5,5$  et 400 – (1) Image de surface des particules HSZ / (2) Image en coupe transversale – Milieu et droite : Isothermes d'adsorption de zéolite de type Y ( $N_2@77,4K$ ,  $Ar@87,4K$ ).

Les isothermes ont été mesurées de pressions relatives extrêmement basses ( $10^{-8}$ ) jusqu'à une pression de saturation (ambiante). Dans le schéma de classification des isothermes de l'IUPAC, les deux ensembles d'isothermes d'**adsorption** sont classés comme Type I+IV. Les isothermes de type I sont caractéristiques des solides purement **microporeux**. Dans les **micropores** (diamètre des pores  $< 2$  nm), les molécules adsorbées interagissent fortement avec les atomes des parois des pores en raison de leur proximité physique (jusqu'à environ deux ou trois fois le diamètre moléculaire), ce qui donne la forme classique des isothermes de Langmuir. Les parties à basse pression des isothermes dans la **Figure 1** (milieu et droite) montrent ce type de comportement. À des pressions plus élevées, les **micropores** sont presque remplis, et les molécules d'**adsorbats** commencent à recouvrir les surfaces des **mésopores** ( $2 \text{ nm} < \text{diamètre des pores} < 50 \text{ nm}$ ) et des **macropores** (diamètre  $\geq 50 \text{ nm}$ ). D'autres augmentations de pression entraînent une **adsorption** ou une condensation en plusieurs couches au sein des **mésopores** et des **macropores**. La condensation/formation multicouche ne peut pas se produire dans les **micropores** en raison de contraintes spatiales. Les isothermes de la **Figure 1** montrent à la fois les branches d'**adsorption** (pression croissante) et de désorption (pression décroissante) ; lorsque les branches d'**adsorption** et de désorption d'une isotherme ne coïncident pas, c'est-à-dire lorsqu'il y a *une hystérésis* dans l'isotherme, cela indique une condensation au sein des **mésopores** et **macropores**. Les forces attractives entre les molécules de sorbate et les parois des pores favorisent la phase condensée par rapport à la phase gazeuse. En conséquence, les branches de désorption des boucles d'hystérésis dans la **Figure 1** se trouvent au-dessus des branches d'**adsorption**.

Les graphiques isothermes  $N_2$  inférieurs (à l'échelle logarithmique) de la **Figure 1** (milieu et droite) montrent des différences significatives dans les charges  $N_2$  des deux zéolites à basse **pression relative**. La charge de  $N_2$  dans les plus petits **micropores** (correspondant aux pressions les plus basses) de 320HUA est augmentée par rapport à la charge de  $N_2$  dans son analogue dé-aluminé 390HUA en raison des interactions attractives entre les quadrupôles  $N_2$  et les centres cationiques  $Al^+$  dans 320HUA. Cet effet n'est pas observé pour l'Ar non polaire. La **Figure 2** (gauche) montre que le  $N_2$  est fortement adsorbé dans les **micropores** de 320HOA ( $SiO_2/Al_2O_3 = 5,5$ ) même à très basse pression (de l'ordre de  $10^{-8}$ ). L'**adsorption** de l'azote dans les **micropores** du 390HUA dé-aluminé ( $SiO_2/Al_2O_3 = 400$ ) commence à des pressions relatives beaucoup plus élevées car le nombre de sites cationiques pouvant interagir avec les quadrupôles  $N_2$  est bien inférieur à celui du 320HOA. L'augmentation de la charge de  $N_2$  à 320HOA due aux interactions quadrupôle-cation persiste tout au long de la plage de pression de remplissage **micropore**, jusqu'à ce que les isothermes coïncident à une valeur aussi proche de 1.

La **Figure 2** (droite) montre que pour l'**adsorption** d'Ar à 87,4 K, en revanche, la différence est faible entre 320HOA et 390HUA. Le remplissage du **micropore** commence à environ  $p/p_0=10^{-3}$  dans les deux zéolites, et les charges en Ar sont similaires sur toute la plage de pression de remplissage du **micropore**.

L'**adsorption** d'argon peut donc être utilisée pour caractériser la structure des **micropores**, indépendamment de la présence ou non de sites d'**adsorption** cationique. Si des sites cationiques sont présents, ils interagissent fortement avec les quadrupôles dans l'azote moléculaire et augmentent la charge d'azote dans la plage de pression de remplissage des **micropores**.

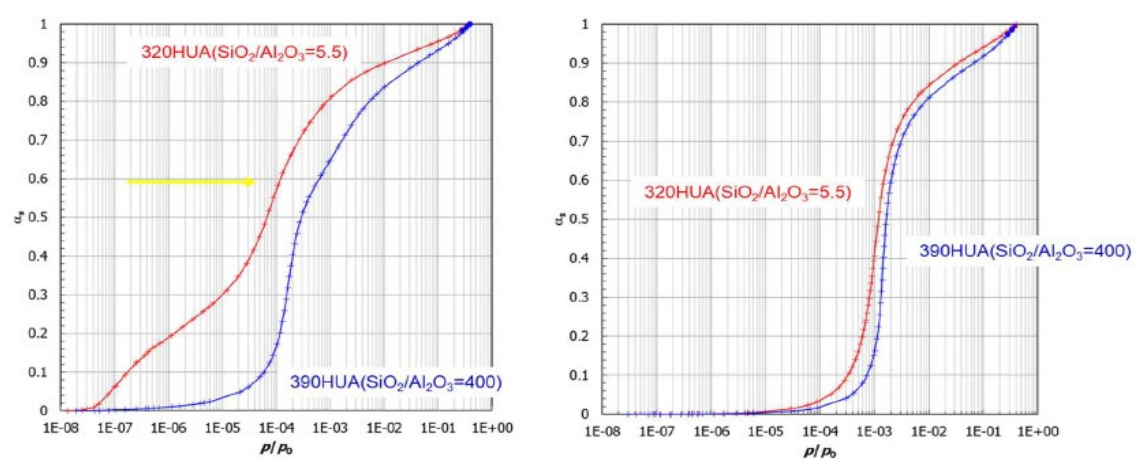


Figure 2 : Forte adsorption de  $\text{N}_2$  sur le cation Al

## 7b) Étude de la structure microporeuse d'une zéolite MFI mésoporeuse par la méthode SF

La méthode **Saito-Foley** (SF) suppose un **micropore en forme de cylindre**, et l'équation 1 relie la taille des pores et la **pression relative** qui peuvent être appliquées à la zéolite MFI en étendant la méthode HK.

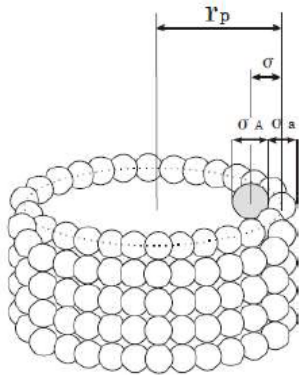


Image for cylinder type pore model

$$\ln(p/p_0) = \frac{3\pi L N_s A_s + N_a A_a}{4RT \sigma^4} \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{1}{k+1} \left( 1 - \frac{\sigma}{r_p} \right)^{2k} \left( \frac{21}{32} \alpha_k \left( \frac{\sigma}{r_p} \right)^{10} - \beta_k \left( \frac{\sigma}{r_p} \right)^4 \right) \right] \quad (\text{Eq. 1})$$

$$A_s = \frac{6 m c^2 \alpha_s \alpha_a}{\chi_s + \chi_a}$$

$$A_a = \frac{3}{2} m c^2 \alpha_s \alpha_a$$

$$\alpha_k^{0.5} = \frac{\Gamma(-4.5)}{\Gamma(-4.5-k) \Gamma(k+1)}$$

$$\beta_k^{0.5} = \frac{\Gamma(-1.5)}{\Gamma(-1.5-k) \Gamma(k+1)}$$

$L$ : Avogadro number

$N_s, N_a$ : Number of atoms per unit area of adsorbent

$s$ : adsorbent  $a$ : adsorbate in adsorption state

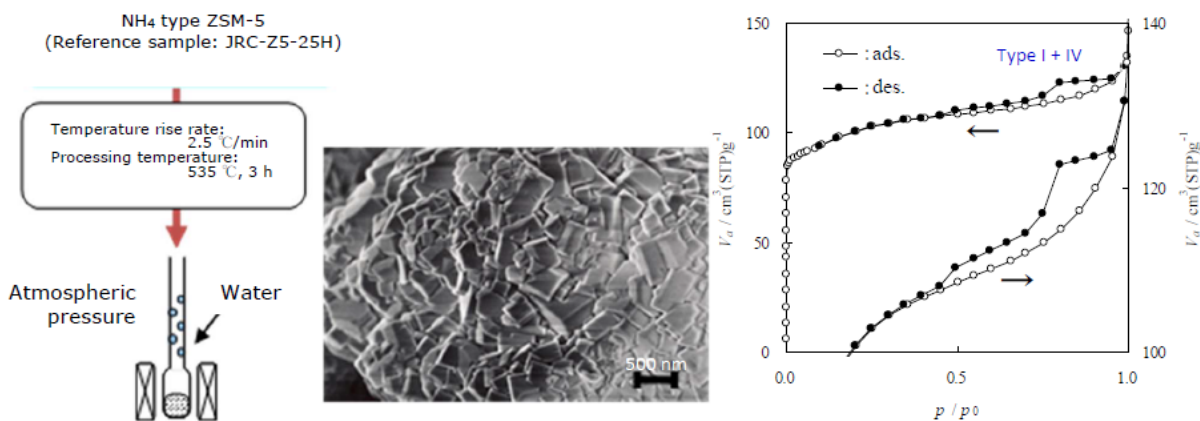
$m$ : mass of electron,  $c$ : speed of light

$\alpha_s, \alpha_a$ : Polarization ratio of adsorbent atoms and adsorbent molecules

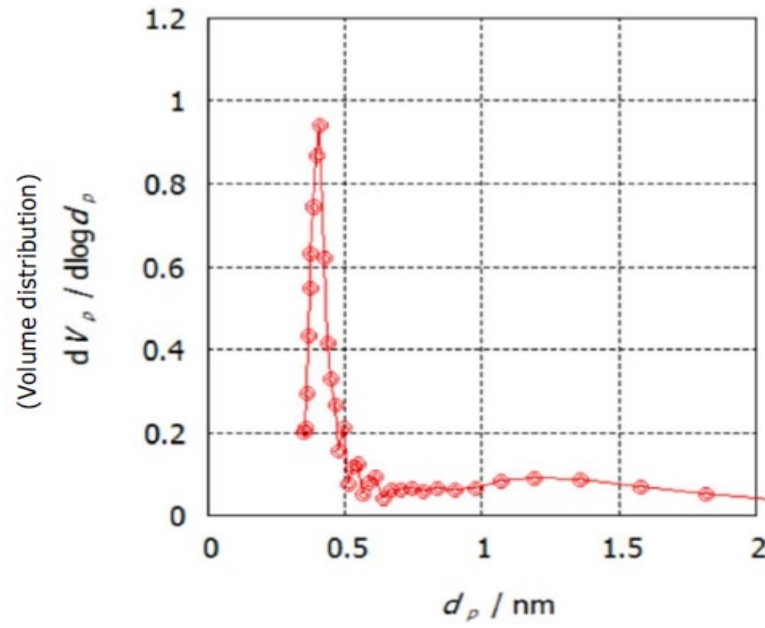
$\chi_s, \chi_a$ : Magnetization ratio of adsorbent atoms and adsorbent molecules

La **Figure 1** montre l'image SEM du ZSM-5 de type H<sup>+</sup>, préparée par traitement thermique du ZSM-5 de type NH<sub>4</sub> (zéolite de type MFI) à 535 °C pendant 3 heures sous pression atmosphérique. L'image montre un agglomérat de particules polyédriques en couches d'environ 200 nm, et l'espace interparticulaire était constitué de pores de type fente. Les isothermes d'**adsorption**/désorption de N<sub>2</sub>@77,4 K de type H<sup>+</sup>-ZSM-5 (**Figure 1**) ont été classées comme Type I+IV, les pores interparticulaires et l'hystérésis fermée à  $p/p_0=0,42$  confirmant qu'elles contenaient des **mésopores** et des **micropores** à l'intérieur des particules.

Le diagramme SF à partir de l'**isotherme d'adsorption** N<sub>2</sub>@77,4 K est montré à la **Figure 2**. Il peut être confirmé que le diamètre et le volume poreux des **micropores** présents dans l'échantillon ZSM-5 étaient respectivement de 0,41 nm et 0,13 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>.



**Figure 1:** N<sub>2</sub>@77,4 Isotherme d'adsorption K pour la zéolite MFI de type H<sup>+</sup>



**Figure 2 :** Distribution de la taille des micropores pour la zéolite IRM H+ par la méthode SF

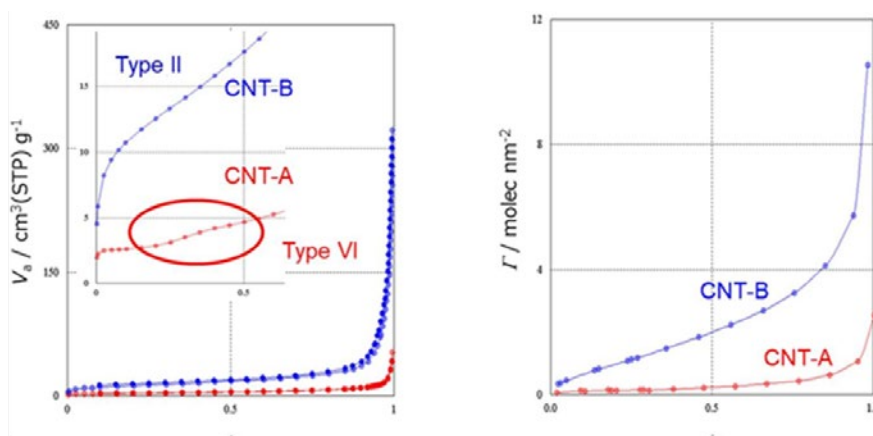
De plus, le résultat de la **méthode SF** peut être référé à la note d'application [B-AD-013](#) (diagramme t) et [B-AD-008](#) (graphique INNES) concernant l'évaluation structurale du même échantillon de zéolite **méso-poreux**.

(Référence) K. Nakai, M. Hakuman, H. Naono, Zeolite, **23** 2 (2006) (en japonais).

### 7c) Étude de l'hydrophilicité des nanotubes de carbone (CNT) par adsorption de vapeur d'eau et d'azote

Alors que les molécules de  $N_2$  peuvent recouvrir uniformément la surface d'un matériau, les molécules d' $H_2O$  adsorbent préférentiellement les sites hydrophiles, ce qui permet d'évaluer l'hydrophilicité du matériau en utilisant les deux **adsorbats**.

Les isothermes d'**adsorption** de  $N_2@77,4$  K des nanotubes de carbone CNT-A et B, illustrées à la **Figure 1**, indiquent qu'ils sont respectivement de type VI et de type II. Les résultats indiquent que le CNT-A présente une surface plus homogène et donc plus stable que celle du CNT-B lorsqu'il est exposé à des conditions similaires. Le graphique BET donne la **surface spécifique** de  $BET(N_2)$  de  $10,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  pour CNT-A et  $44,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  pour CNT-B. De plus, les résultats de l'**isotherme d'adsorption**  $H_2O@298,15$  K sont présentés à la **Figure 2**, où l'axe des y est le nombre de molécules de  $H_2O$  par **surface spécifique** de  $BET(N_2)$  ( $\Gamma = v / 22414 \times 6,022 \times 10^{23} / \text{as} \times 10^{-18}$  (comme la surface  $N_2 / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )). Il peut être confirmé par l'isotherme que le CNT-B possède un plus grand nombre de sites hydrophiles que le CNT-A, ce qui indique qu'il y a environ 10 fois plus de molécules d'eau à une **pression relative** de 0,2. D'après ces résultats, on peut conclure que la surface de CNT-A est homogène, CNT-B est hétérogène, et que CNT-B possède environ 10 fois plus de sites hydrophiles que CNT-A. (Tableau 1)



**Figure 1 :** Isothermes d'adsorption/désorption de CNT-A et -B ( $N_2@77,4$ K) (à gauche) et isothermes d'adsorption/désorption (molécules  $H_2O$  par  $BET(N_2)$ ) de CNT-A et -B ( $H_2O@298,15$ K) (à droite)

Sample name	$S_{BET}(N_2) / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$S_{BET}(H_2O) / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	Surface property	$\Gamma / H_2O \text{ molecules} \cdot \text{nm}^{-2} / p/p_0 \doteq 0.2$
<b>CNT-A</b>	<b>10.4</b>	<b>0.041</b>	Homogeneous Hydrophobic	<b>0.106</b>
<b>CNT-B</b>	<b>44.6</b>	<b>5.8</b>	Heterogeneous Hydrophilic	<b>1.02</b>

**Tableau 1 :** Évaluation de la structure de surface de CNT-A et -B

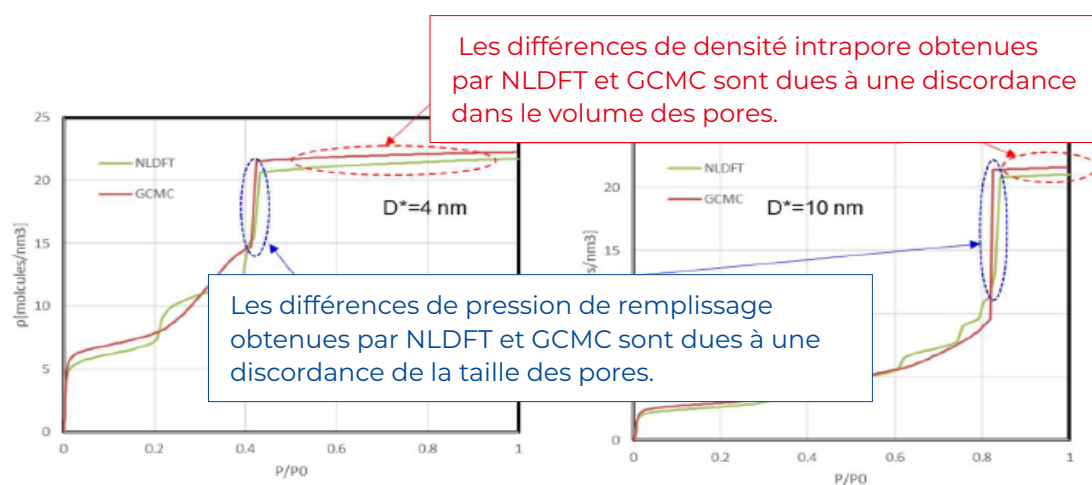
## 7d) Étude de matériaux à pores cylindriques (zéolites et silices mésoporeuses) par NLDFT et GCMC

Par le passé, les méthodes HK (fente), SF (cylindre) et CY (cage) basées sur la théorie du potentiel d'**adsorption** étaient utilisées pour évaluer la structure poreuse de divers matériaux poreux dans la région **micropore** en raison de la différence de structure, tandis que les méthodes INNES (fente) et BJH (cylindre) basées sur la théorie de la condensation capillaire étaient utilisées dans les régions méso- et **macropores**.

En revanche, ces dernières années, des méthodes de simulation informatique telles que la **NLDFT** (non-localized density function theory) et la **GCMC** (grand canonique Monte Carlo) attirent l'attention pour leur capacité à analyser les structures des pores, des **micropores** aux méso- et **macropores**, en utilisant une théorie unifiée. On sait que les pics de taille des pores et les distributions de taille des pores (PSD) obtenus à partir du même **isotherme d'adsorption** diffèrent entre l'analyse classique et l'analyse nouvelle, et même entre les théories nouvelles, car la pression de remplissage obtenue par chaque théorie est différente.

Dans la méthode **NLDFT**, on suppose la forme du pore. De plus, à une température et une pression d'**adsorption** données, des paramètres tels que l'interaction entre les molécules adsorbées, l'interaction entre les atomes constituant l'**adsorbant** et l'interaction entre les molécules adsorbées et les atomes constituant l'**adsorbant** sont déterminés. À partir de cela, la densité d'**adsorption** dans le pore est calculée à l'aide d'une équation approximative basée sur la théorie de la fonction de la densité. La méthode **GCMC** calcule la densité d'**adsorption** à l'aide d'une simulation informatique qui simule le phénomène d'**adsorption** en fixant les mêmes paramètres que ci-dessus, en plaçant les molécules adsorbées dans l'espace poreux virtuel, en répétant le mouvement, la génération et la disparition des molécules adsorbées, et en acceptant les molécules si le potentiel fondamental devient négatif (stable), et en restaurant les molécules si le potentiel fondamental est inverse.

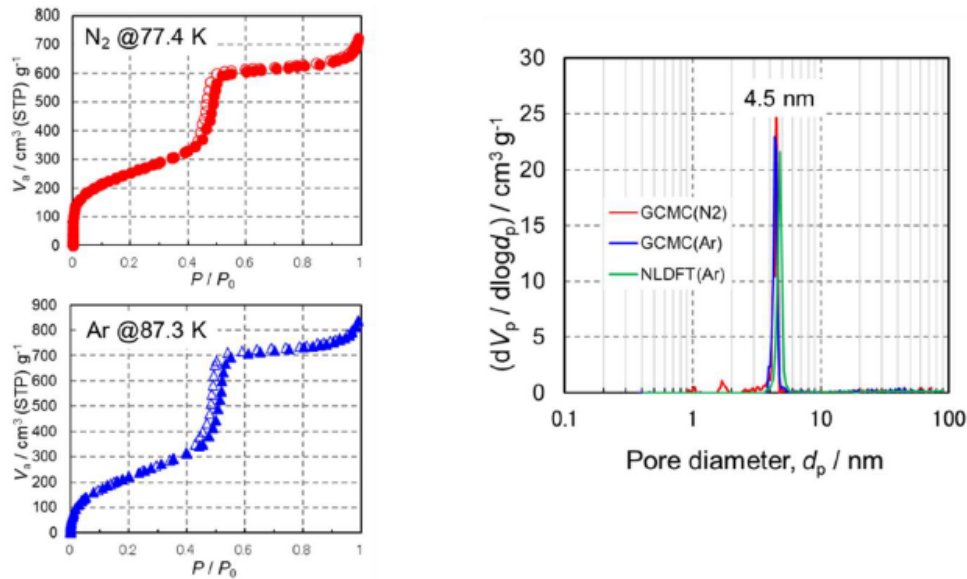
La **Figure 1** illustre une relation entre les densités d'**adsorption** et la **pression relative** pour l'isotherme local de 4 nm (à gauche) et 10 nm (à droite) selon les calculs de la **NLDFT** et du **GCMC**. D'après ces résultats, on peut constater que la méthode **NLDFT** sous-estime la densité de phase adsorbée et surestime la pression de remplissage par rapport à la méthode **GCMC** (**Figure 1**).



**Figure 1** : Isothermes locales de 4 nm et 10 nm par la NLDFT et la GCMC (branche adsorbée Ar@87,3K)

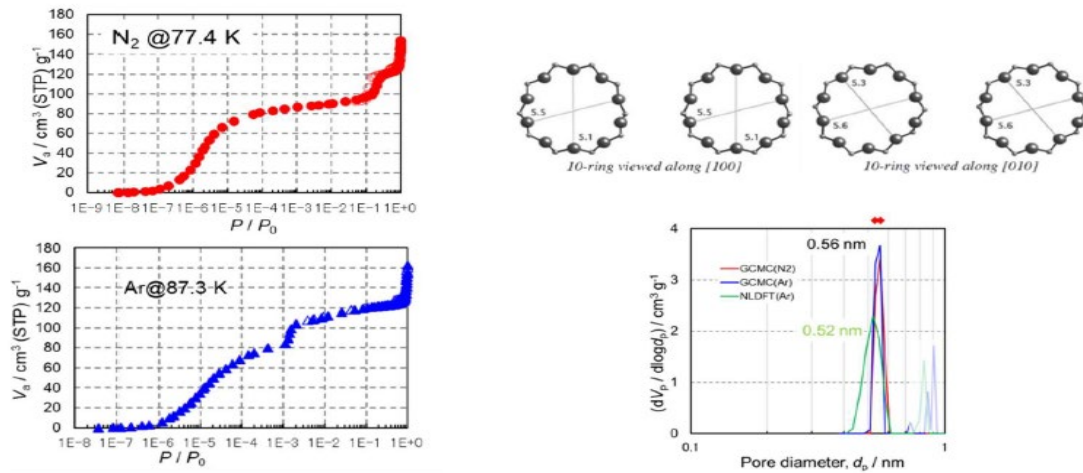
En d'autres termes, la méthode **NLDFT** peut être considérée comme une surestimation du volume des pores et une sous-estimation de la taille des pores.

Cet article discute de la viabilité et de l'applicabilité à la fois de la **NLDFT** et de la méthode **GCMC** pour déterminer la PSD. De plus, l'utilisation continue de  $N_2$  vs Ar comme **adsorbant**, recommandée par l'IUPAC en 2015, est remise en question. Des mesures d'**adsorption** ont été effectuées pour  $N_2$  (77,4 K) et Ar (87,3 K) sur des zéolites de silice **mésoporeuse** MCM41, MFI (anneau à 10 membres) et MTW (anneau à 12 membres) avec des pores cylindriques.



**Figure 2 :** Isothermes d'adsorption de MCM41 ( $N_2$ @77,4K, Ar@87,3K) (à gauche) et PSD de MCM41 ( $N_2$ @77,4K, Ar@87,3K) (à droite).

Les isothermes d'**adsorption**/désorption MCM41 en silice **mésoporeuse**  $N_2$ @77,4 K et Ar@87,3 K (**Figure 2**) sont classées comme de type IVb, indiquant la présence de **mésopores**. La **Figure 2** (droite) montre le PSD du MCM 41 calculé par **GCMC** et la méthode **NLDFT** à partir de l'isotherme Ar@87,3 K, ainsi que le PSD par **GCMC** à partir de l'isotherme  $N_2$ @77,4 K. Cela confirme que tous les résultats de l'analyse de la PSD par les méthodes **GCMC** et **NLDFT** utilisant les isothermes d'**adsorption**  $N_2$ @77,4 K et Ar@87,4 K pour le MCM41 **mésoporeux** sont en bonne concordance.

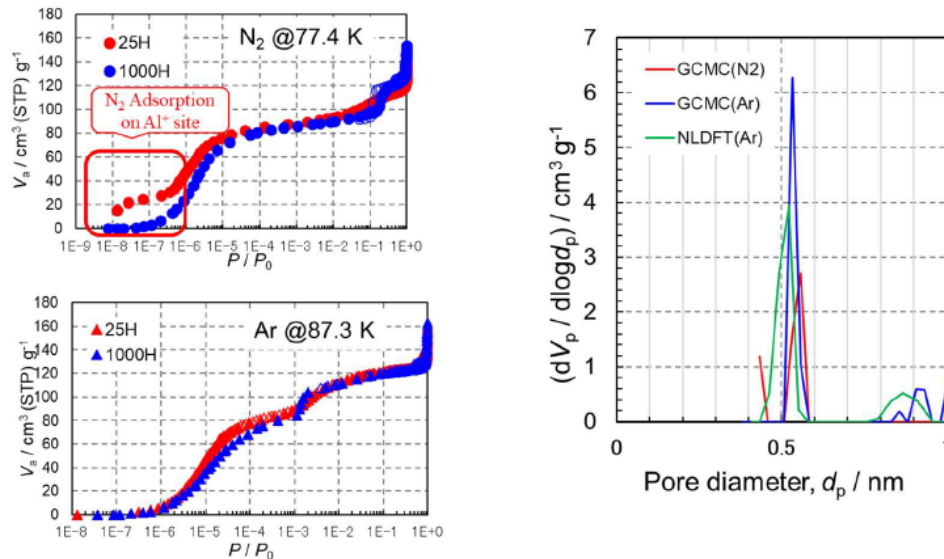


**Figure 3 :** Isothermes d'adsorption pour MFI 1000H (N<sub>2</sub>@77,4K, Ar@87,3K) (gauche) et structures de pores MFI fournies par IZA, ainsi que la distribution de la taille des pores à partir du GCMC et de la NLDFT de MFI 1000H (N<sub>2</sub>@77,4K, Ar@87,3K).

La zéolite **microporeuse** MFI (anneau à 10 membres) 1000H (Si/Al=500) avec N<sub>2</sub>@77,4 K, Ar@87,3 K d'isothermes d'**adsorption**/désorption (**Figure 3**) est classée comme de type I, indiquant la présence de **micropores**. La **Figure 5** montre la PSD pour chaque **adsorbate** N<sub>2</sub>@77.4K et Ar@87.4K, calculée par la méthode **GCMC** et la méthode **NLDFT**. L'analyse de la distribution de la taille des pores par la méthode **GCMC** est en accord avec la taille des pores obtenue à partir de la DRX fournie par l'IZA (International Zeolite Association), illustrée à la Fig. 5. En revanche, la distribution de la taille des pores de la méthode **NLDFT** est large en raison de son problème de noyau, montrant une distribution de taille de pore de 0,4 à 0,5 nm, qui n'existe pas en réalité.

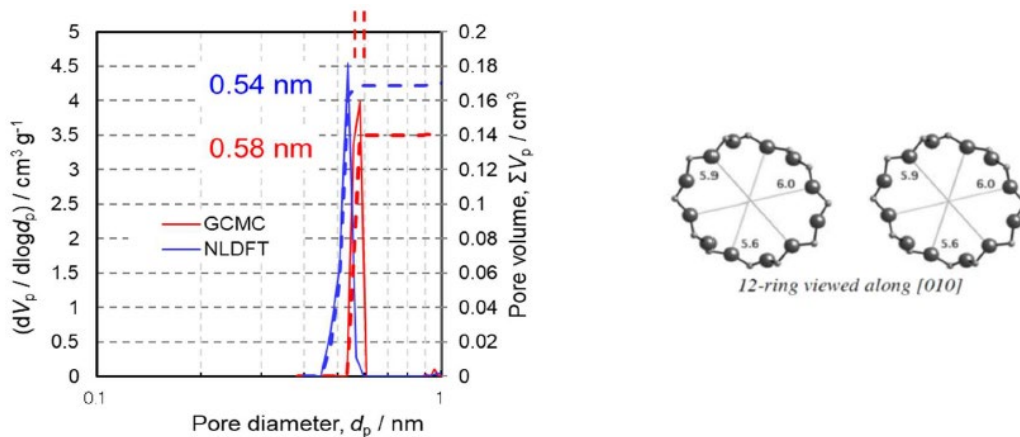
Dans la **Figure 4**, les isothermes d'**adsorption**/désorption pour N<sub>2</sub>@77,4 K et Ar@87,3 K pour l'IMF (25H) de Si/Al = 12,5 ont été comparées à celles pour l'IMF (1000H) de Si/Al = 500. Les isothermes pour 25H montrent une augmentation progressive de la branche d'**adsorption** due à une basse **pression relative** et au remplissage des **micropores** en raison de l'implication du quadrupôle N<sub>2</sub> et d'une forte **adsorption** à la surface du pore zéolite, tandis que pour 1000H, l'**adsorption** augmente rapidement autour de  $p/p_0=1E-6$ , et un remplissage **microporeux** peut être identifié. Pour l'isotherme Ar@87,4 K, puisque Ar est non polaire, le comportement de la quantité d'**adsorbate** augmente autour de  $p/p_0=1E-6$  pour 25H et 1000H, quel que soit l'état de surface. 25H N<sub>2</sub>@77,4 K selon la méthode **GCMC** (**Figure 7**), les molécules de N<sub>2</sub> sont fortement adsorbées sur les sites Al<sup>+</sup> en raison de leur moment quadrupolaire, ce qui donne une petite distribution pseudo-pore autour de 0,4 nm. La distribution de la taille des pores de 25H selon la méthode **NLDFT** par la molécule d'Ar est large, de 0,4 à 0,5 nm, et la même mesure peut être observée pour 1000H.

D'après ce qui précède, on peut conclure que pour les zéolites MFI avec des anneaux à 10 membres, la méthode **GCMC** utilisant le gaz d'**adsorption** N<sub>2</sub> peut être utilisée pour obtenir la distribution de pores appropriée (>0,5 nm) sauf pour le site Al<sup>+</sup>, tandis que la méthode **GCMC** utilisant le gaz d'**adsorption** Ar peut analyser la distribution et le volume appropriés des pores.



**Figure 4** : Isothermes d'adsorption de MFI 25H et 1000H ( $N_2@77,4K$ ,  $Ar@87,3K$ ) (gauche) et distribution des pores (volume des pores) de MFI25H ( $N_2@77,4K$ ,  $Ar@87,3K$ ).

D'après l'analyse de la distribution des pores **GCMC** et **NLDFT** de MTW (ZSM-12, anneau à 12 membres)  $Ar@87,3K$  (**Figure 5**), la distribution de la taille des pores du **GCMC** correspond bien à la structure des pores montrée par l'IZA, tandis que la distribution de la taille des pores de la **NLDFT** est sous-estimée en raison de son problème de grain (**Figure 1**). Le volume porologique de la méthode **NLDFT** a été surestimé à  $0,17 \text{ cm}^3$  comparé à un **volume de pores** idéal de  $0,14 \text{ cm}^3$  de la forme cylindrique de  $0,58 \text{ nm}$ , en supposant un diamètre moléculaire de  $0,34 \text{ nm}$  appelé la molécule d'Ar. Le volume des pores calculé à partir du **GCMC** correspond au volume idéal.



**Figure 5** : Distribution des pores et distribution cumulative du volume poreux des anneaux MTW à 12 membres par les méthodes GCMC et NLDFT [ $\Sigma V_p$ ] ( $Ar@87,3K$ ).

En résumé (Tableau 1), les méthodes **NLDFT** et **GCMC** peuvent être utilisées pour évaluer la distribution de la taille des pores des matériaux à **mésopores** cylindriques, que l'adsorbe soit  $N_2$  ou Ar. Pour les zéolites à **micropores** de même forme, la méthode **GCMC** d'**adsorption** Ar est la meilleure méthode pour analyser la distribution des pores lorsque la taille des pores est supérieure à 0,4 nm (confirmée séparément par une zéolite en anneau à 8 membres ; non présentée dans ce rapport), et la méthode **GCMC** d'**adsorption**  $N_2$  peut également être utilisée pour analyser la distribution de la taille des pores (>0,5 nm), sauf pour la zéolite avec la surface riche en site cationique d'Al. De plus, la méthode **NLDFT** sous-estime la distribution des pores et surestime le volume des pores, quel que soit l'**adsorbant**, lors de l'évaluation de la structure poreuse des zéolites **microporeux**, donc la méthode **GCMC** est recommandée.

	Méthode NLDFT		Méthode GCMC	
	$N_2$	Ar	$N_2$	Ar
Taille des pores > 2 nm ( <b>mésopore</b> )	○	○	○	○
Taille des pores > 0,5 nm (Micropore en anneau à 10 membres)	△	△	○	○
Volume des pores	×	×	○	○
Al * surface riche en sites	△	△	△	○

**Tableau 1 :** Évaluation de la structure des pores par la méthode NLDFT/GCMC et  $N_2$  et Ar pour les matériaux poreux de forme cylindrique.

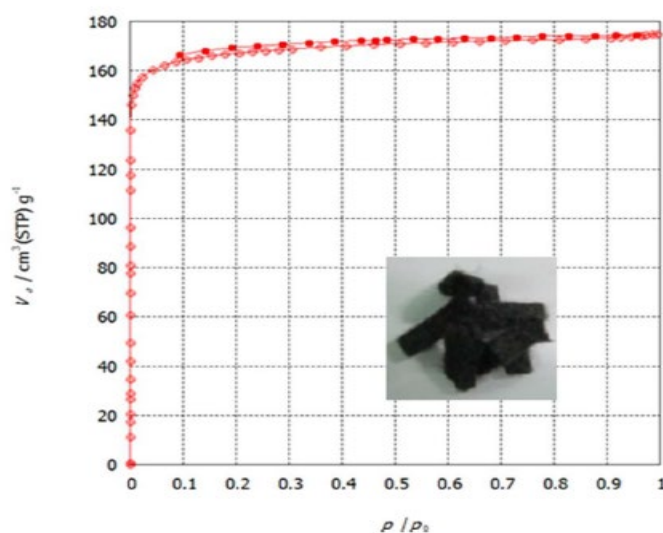
○ (**cercle**) → **Recommandé / fiable** (La méthode donne de bons résultats dans ce cas et fournit des résultats précis)

△ (**triangle**) → **Modéré / acceptable mais limité** (La méthode peut être utilisée, mais avec des restrictions, une précision moindre ou uniquement dans des conditions spécifiques)

× (**croix**) → **Non recommandé** (La méthode donne des résultats médiocres ou peu fiables et ne doit pas être utilisée)

## 7e) Caractérisation de la structure poreuse d'une fibre de carbone microporeuse par GCMC

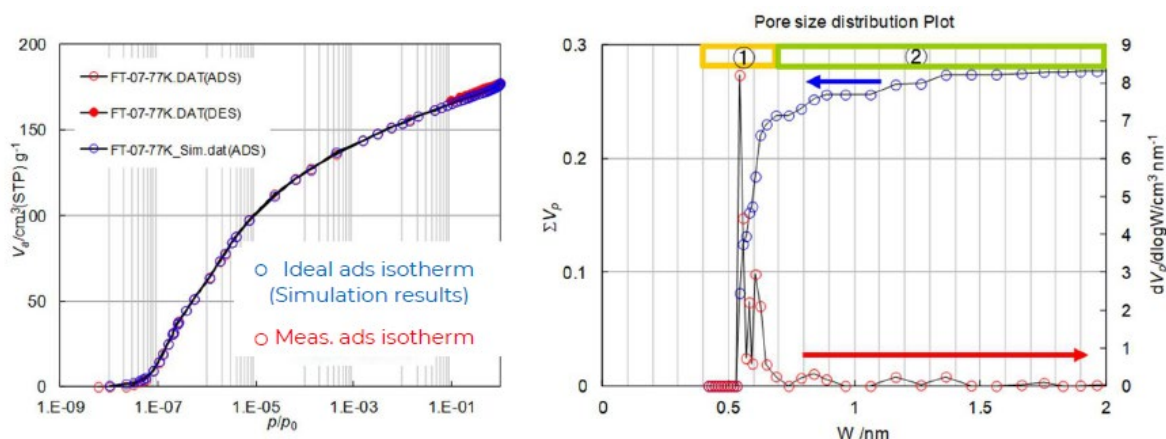
Nous avons démontré plus tôt que la méthode **GCMC** peut être utilisée pour évaluer la taille et le volume des pores avec plus de précision que par la **NLDFT**. C'était le cas pour les pores de type cylindre dans des matériaux tels que les zéolites et les silices **mésoporeuses**. Pour l'étude suivante, la structure poreuse de la fibre de carbone activée (ACF) avec des pores en forme de fente a été évaluée selon la méthode **GCMC**, et la structure des pores a été examinée sur la base de ces résultats.



**Figure 1** : Isotherme d'adsorption de la fibre de charbon activé (ACF) ( $N_2@77,4\text{ K}$ ) – Prétraitement : 573 K, 12 h, vac.

Les isothermes d'**adsorption** d'ACF (KURACTIVE FT-07) à très basses pressions relatives ( $p/p_0=1E-8$ )  $N_2@77,4\text{ K}$  (prétraitement : 300 °C, 12 h) ont été mesurées avec le **BELSORP MAX**, et les résultats sont présentés dans la **Figure 1** (graphique linéaire) et la **Figure 2** (semi-logarithme). D'après la **Figure 1**, l'**isotherme d'adsorption** est classée comme de type la avec des **micropores** bien développées, et comme il n'y a pas d'augmentation de l'**adsorption** après **pression relative** moyenne, on peut dire que la fibre de charbon activé ne possède pas de **mésopores**.

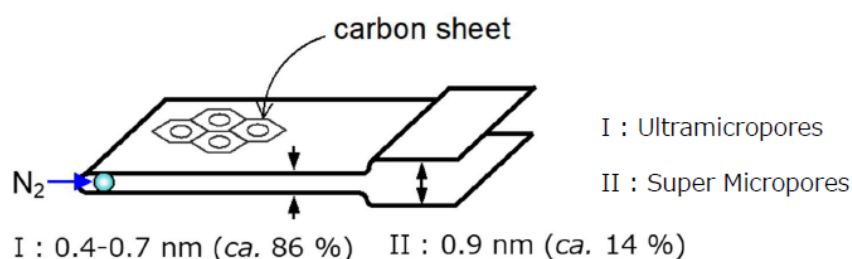
L'**isotherme d'adsorption** mesuré et l'**isotherme d'adsorption** idéale (résultat de simulation) calculés à partir du noyau de fente **GCMC** de carbone  $N_2@77,4\text{K}$  sont respectivement illustrés à la **Figure 2** (gauche). La distribution de la taille des pores et le volume intégré des pores sont illustrés à la **Figure 3**. La distribution de la taille des pores dans la **Figure 2** (droite) est très fiable car la mesure de l'**isotherme d'adsorption** et de l'**isotherme d'adsorption** simulée du charbon actif dans la **Figure 2** est en bon accord. À partir de ces résultats, on peut conclure que ce charbon activé possède des ultramicropores de 0,4 à 0,7 nm pouvant contenir environ 1 à 2 molécules de  $N_2$ , et des supermicropores de 0,7 à 2 nm pouvant contenir respectivement environ 2 à 5 molécules. Les capacités des pores sont respectivement de 0,23  $\text{cm}^3/\text{g}$  (86 %) et 0,04  $\text{cm}^3/\text{g}$  (14 %) (Tableau 1), et on peut en déduire que l'ACF possède une structure poreuse comme illustré à la **Figure 4**. Comme décrit ci-dessus, la méthode **GCMC** peut être utilisée pour prédire plus précisément la structure poreuse du carbone poreux.



**Figure 2 :** Résultat de mesure des isothermes d'adsorption de l'ACF ( $N_2@77,4$  K) et des isothermes d'adsorption idéales calculées à partir de la méthode GCMC (à gauche) – Distribution de la taille des pores (volume des pores) et distribution cumulative du volume des pores ( $\Sigma V_p$ ) pour l'ACF (FT-07) par GCMC (à droite).

	Pore volume / $cm^3$ (liq.) $g^{-1}$	(dw) Pore width / nm	Pore volume ratio / %
Ultra-micropores 1 (1-2 $N_2$ molecules)	0.23	0.4-0.7	86
Super micropores ② (2-5 $N_2$ molecules)	0.04	0.7-2.0	14
Total pore volume (-2 nm)	0.27	-	-

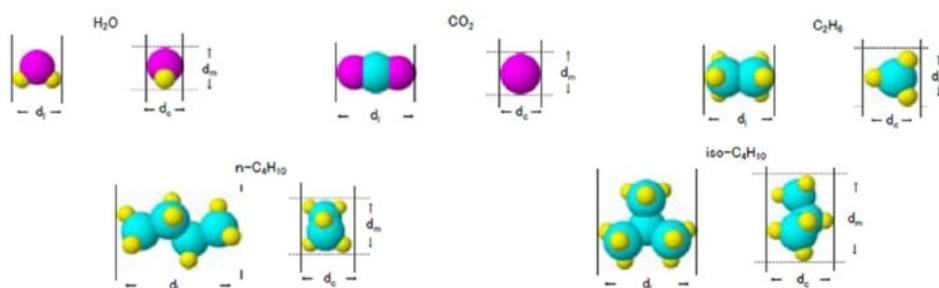
**Tableau 1 :** Comparaison de la capacité micropore ultra et super de l'ACF par la méthode GCMC



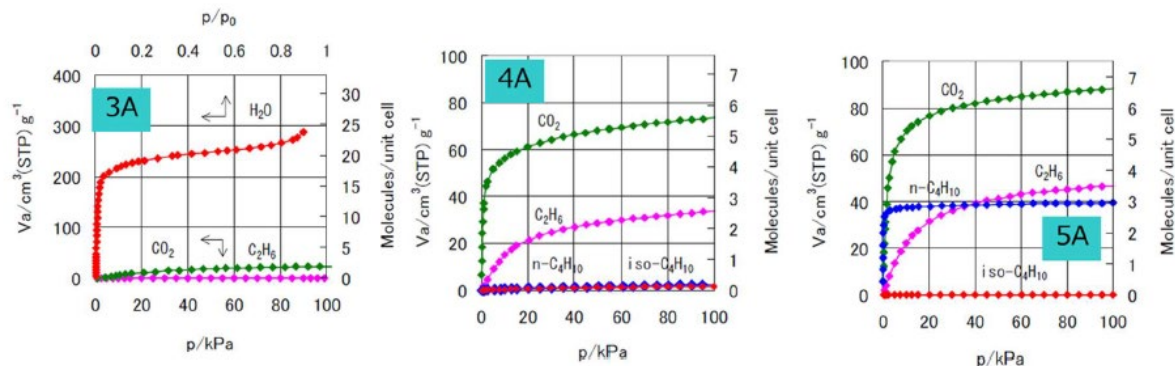
**Figure 3 :** Structure prédite des pores en fente de l'ACF (FT-07) calculée à partir du GCMC.

## 7f) Caractérisation de la distribution de la taille des pores de la zéolite de type A par la méthode de la sonde moléculaire

Une méthode pour évaluer la distribution de la taille des pores des **micropores** dans les zéolites est la méthode de la sonde moléculaire. Cette technique utilise l'effet de tamisage moléculaire des molécules sondes et permet ainsi d'évaluer directement la distribution des pores dans les zéolites. Dans ce document, la distribution poreuse de trois zéolites de type A (3A, 4A et 5A) a été évaluée à l'aide de 5 molécules de sonde différentes ( $H_2O$  : 0,28 nm ( $d_c$ ),  $CO_2$  : 0,31 nm ( $d_m$ ),  $C_4H_{10}$  : 0,40 nm ( $d_m$ ),  $4n-C_4H_{10}$  : 0,45 nm ( $d_m$ ),  $iso-C_4H_{10}$  : 0,58 nm ( $d_m$ ), la taille moléculaire de  $d_c$  et  $d_m$  est définie à la **Figure 1**). Les matériaux ont été caractérisés par une sorption volumétrique dans les conditions suivantes : @298,15 K sont montrées.  $H_2O$ ,  $CO_2$  et  $C_2H_6$  ont été utilisés comme molécules sonde pour la zéolite 3A, et  $CO_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $n-C_4H_{10}$  et  $iso-C_4H_{10}$  ont été utilisés comme molécules sondes pour les zéolites 4A et 5A (voir **Figure 2**).



**Figure 1 :** Taille de la molécule de la sonde  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $n-C_4H_{10}$  et  $iso-C_4H_{10}$ .



**Figure 2 :** Isotherme d'adsorption/désorption de zéolites de type A (@298,15 K) prétraitement : 400 °C, 4 h.

Le volume et la taille des pores de chaque zéolite ont été déterminés à partir de ces isothermes d'**adsorption** en utilisant la méthode de Dubinin-Astakov (DA), comme montré à la **Figure 3**. Une valeur de 0,31 nm a été obtenue comme distribution des pores de pic pour 3A, 0,42 nm comme distribution de pores de pic pour 4A et 0,50 nm comme distribution de pores de pic pour 5A. On peut conclure que la méthode de la sonde moléculaire est une méthode viable pour évaluer la distribution des pores des zéolites 3A, 4A et 5A, car elle permet d'obtenir les calculs directement à partir des isothermes d'**adsorption** de chaque molécule de sonde.

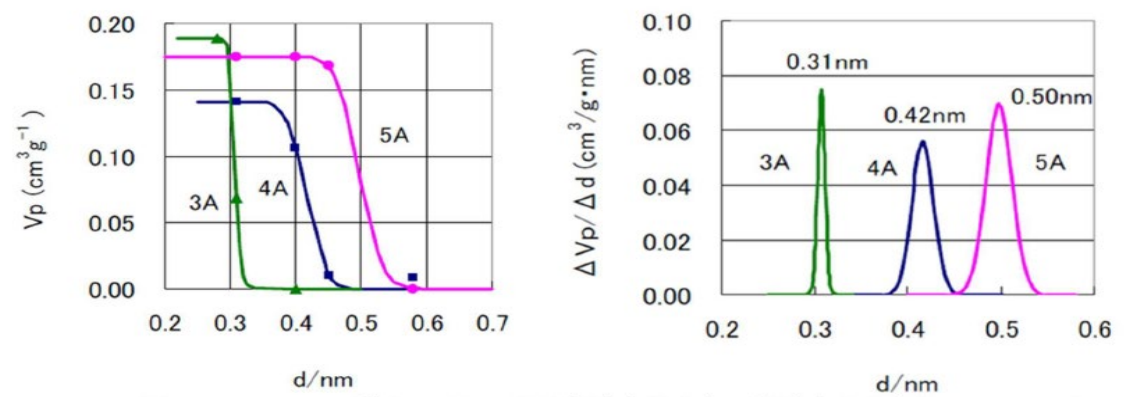


Figure 3 : Distribution cumulative du volume des pores et de la taille des pores des zéolites 3A, 4A et 5A.

## 8. CONCLUSION

L'évaluation complète des matériaux poreux utilisant des techniques avancées d'**adsorption** démontre le rôle crucial de la méthodologie de mesure, de la sélection des **adsorbats** et de l'analyse computationnelle pour obtenir des données précises et reproductibles sur la structure des pores. La technique **AFSM™** fournit des isothermes de sorption d'azote de haute précision, permettant des calculs hautement reproductibles de la **surface spécifique** et de la distribution de la taille des pores, avec des pores plus petits présentant des erreurs de mesure plus faibles. Pour les matériaux à très faible surface, l'**adsorption** par krypton à 77 K améliore significativement la précision des mesures par rapport à l'azote ou à l'argon, soulignant l'importance de choisir l'**adsorbate** approprié pour les caractéristiques du matériau.

Des études de cas sur les nanotubes de carbone, les zéolites, la silice **mésoporeuse** et les fibres de carbone activé confirment que l'hydrophilicité, l'homogénéité de surface et la distribution **micropore-mésopore** peuvent être efficacement caractérisées en combinant les mesures d'**adsorption** traditionnelles avec des méthodes computationnelles modernes. La méthode **NLDFT**, bien qu'utile pour les **mésopores**, tend à sous-estimer le remplissage des **micropores** et à surestimer le volume des pores en raison des limitations des grains. En revanche, les simulations **GCMC** fournissent des distributions et volumes de pores très fiables pour les pores cylindriques et en forme de fente, correspondant étroitement aux données expérimentales et aux paramètres structurels connus. Les méthodes de sonde moléculaire complètent également ces approches, offrant une évaluation directe des tailles de **micropores** dans les zéolites avec une grande précision.

Dans l'ensemble, la combinaison de techniques expérimentales précises, de sélection appropriée des **adsorbats** et de modélisation computationnelle avancée permet une caractérisation détaillée, reproductible et fiable des matériaux poreux. Ces méthodes fournissent ensemble des éclairages sur l'interaction entre la géométrie des pores, la chimie des surfaces et le comportement d'**adsorption**, permettant une meilleure compréhension et utilisation des matériaux poreux dans des applications allant de la catalyse et du stockage de gaz aux technologies de séparation et de capteurs.

### 8a) Normes industrielles

Les produits MICROTRAC ne sont pas seulement de la plus haute qualité, ils répondent également aux normes ASTM, DIN, ISO et USP. Nous prenons grand soin de nous assurer que nos produits répondent à toutes les exigences, afin que vous puissiez avoir confiance pour obtenir le meilleur de vous. Notre engagement envers la qualité et la conformité se reflète dans notre équipe dévouée d'experts en contrôle qualité qui supervise chaque étape du processus de fabrication. Avec nos produits, vous pouvez être assuré que vous obtenez des produits non seulement durables et fiables, mais aussi qui répondent aux normes les plus rigoureuses du secteur.

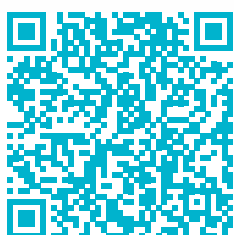
Vous pouvez trouver la liste complète des normes dont nous répondons aux exigences sur notre site web :



<https://www.microtrac.com/fr/produits/normes/>

# ADSORPTION DES GAZ ET VAPEURS

ANALYSE DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE & DE LA POROSITÉ



Toutes les informations sur nos instruments sur  
[www.microtrac.com](http://www.microtrac.com)





# MICROTRAC

a VERDER company

#### Microtrac Inc.

3230 N. Susquehanna Trail  
York, PA 17406 · USA

Phone: +1 888 643 5880  
marketing@microtrac.com

#### Microtrac Retsch GmbH

Retsch-Allee 1-5  
42781 Haan · Germany

Phone: +49 2104 2333 300  
info@microtrac.com

#### MicrotracBEL Corp.

8-2-52 Nanko Higashi, Suminoe-ku  
Osaka 559-0031 · Japan

Phone: +81 6 6655 0360  
info@microtrac-bel.com

#### Microtrac Formulation SAS

5 rue Paule Raymondis  
31200 Toulouse · France

Phone: +33 (0)5 62 89 29 29  
contact.fr@mtf.verder.com

[www.microtrac.com](http://www.microtrac.com)