

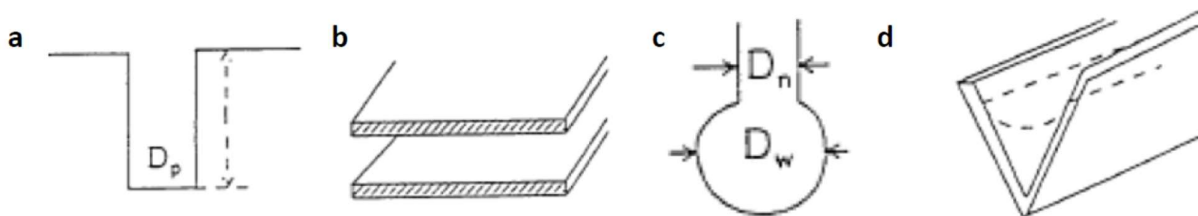
Stanovení texturních vlastností fyzisorpcí dusíku – [TV]

(Michal Dudák, Dan Trunov)

1. Úvod

Pod texturními vlastnostmi porézních látek se skrývá popis složité porézní struktury. Fyzisorpce dusíku je jedna z nejrozšířenějších metod charakterizace porézních látek, kterou lze stanovit například měrný povrch, distribuci velikosti pórů a objem pórů. Mezi porézní látky se řadí například katalyzátory a adsorbenty používané v chemickém průmyslu, cihly a izolace ve stavebnictví či některé nerosty. V chemických technologiích závisí mnoho dějů na velikosti aktivního povrchu – aktivita katalyzátorů, sorpční kapacita adsorbentů atd. Stanovení měrného povrchu je proto důležité. Snahou bývá připravit materiály s co největším měrným povrchem, což vede k menším velikostem pórů, které se mohou stát překážkou transportu. Toto je jeden z optimalizačních problémů, který řeší materiály s hierarchickou porézní strukturou.

Pór je z hlediska velikosti i tvaru relativní pojem – označuje drobný otvor na povrchu předmětu. Dále se budeme zabývat zejména póry velikosti 0,4 až 100 nm, které lze charakterizovat právě dusíkovou adsorpcí. Větší póry až do velikosti 60 μm se stanovují například rtuťovou porozimetrií. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) póry klasifikuje podle velikosti na makropóry větší než 50 nm, mesopóry od 2 do 50 nm a mikropóry menší než 2 nm. Velká rozmanitost tvaru pórů, kterou lze sledovat pomocí elektronové mikroskopie, se pro účely dusíkové adsorpce nahrazuje různými modely pórů (obr. 1).



Obr. 1: Modely pórů: a) válcové, b) štěrbinové, c) baňkovité (ink-bottle), d) klínové

2. Teorie

2.1. Měření izoterem

Dusíková adsorpce měří ustálené adsorbované množství molekul jako funkci tlaku adsorbátu při konstantní teplotě, kterou je normální bod varu dusíku, tj. 77 K. Ve výsledcích se nejčastěji uvádí relativní tlak, který je podílem aktuálního tlaku p a tlaku nasycených par p_0 za podmínek měření. Komerční přístroje se neomezují jen na měření fyzisorpce dusíku, též se lze setkat s argonem či dalšími adsorbáty. Adsorpční izotermy pro různé pevné látky a plyny lze nalézt v literatuře. IUPAC rozlišuje šest typů těchto izoterem (obr. 2):

Typ I: Čistě mikroporézní adsorbent (zeolity, aktivní uhlí apod.).

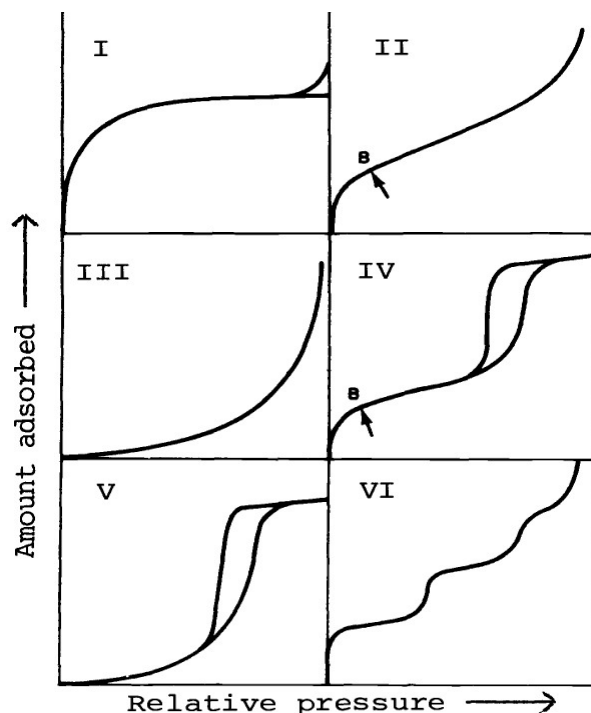
Typ II: Neporézní, případně čistě makroporézní adsorbenty.

Typ III: Neporézní adsorbenty, u kterých je velmi slabá interakce adsorbát - adsorbent. Adsorbenty poskytující tento typ izoterem jsou poměrně vzácné.

Typ IV: Mesoporézní adsorbent. Tyto izotermy se vyskytují velmi často. Stoupá-li počáteční část izotermy velmi ostře, může se jednat o adsorbent obsahující současně mesopóry a mikropóry.

Typ V: Mesoporézní adsorbent vyskytující se poměrně zřídka. Platí zde to, co bylo řečeno u typu III.

Typ VI. Řídký případ, kdy adsorpce probíhá v několika oddělených krocích v různých intervalech tlaku adsorbátu.



Obr. 1: Typové tvary izoterem podle IUPAC

Na izotermách lze sledovat různé druhy hysterezních smyček, které jsou způsobeny rozdílným mechanismem adsorpce a desorpce. Jedno z možných vysvětlení je, že užší póry ústící do širších či uzavřených pórů tvoří překážku postupné adsorpci a kondenzaci, ale při desorpci se kapalina nemůže z větších pórů volně odpařit, protože je blokována kondenzátem v úzkých pórech. Ten se odpaří až při nižší tlaku spolu s objemem většího póru za ním a tak dojde k náhlému poklesu desorpční větve.

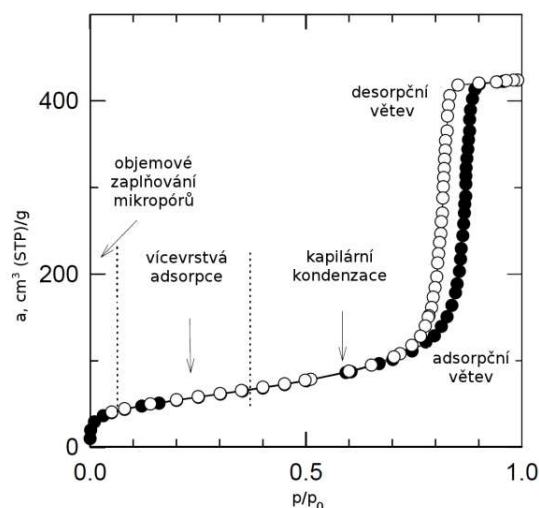
2.2. Mechanismy zaplňování pórů

Rozeznávají se tři typy mechanismů zaplňování pórů (obr. 3):

- objemové zaplňování mikropórů ($p/p_0 < 0,05$),
- jedno- a vícevrstvá adsorpce (p/p_0 mezi 0,05 a 0,35),
- kapilární kondenzace ($p/p_0 > 0,35$).

Pro popis těchto mechanismů se používají různé matematické modely, nejběžnější jsou Kelvinova rovnice (1), která popisuje závislosti tlaku nasycených par na zakřivení póru v oblasti kapilární kondenzace, a BET model vícevrstvé adsorpce.

$$r_K = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (1)$$



Obr. 2: Mechanismy zaplňování pórů

zde r_K je Kelvinův poloměr mesopóru, γ je povrchové napětí dusíku při bodu varu, V_m je molární objem kapalného dusíku, R je univerzální plynová konstanta a T je teplota varu dusíku (77 K).

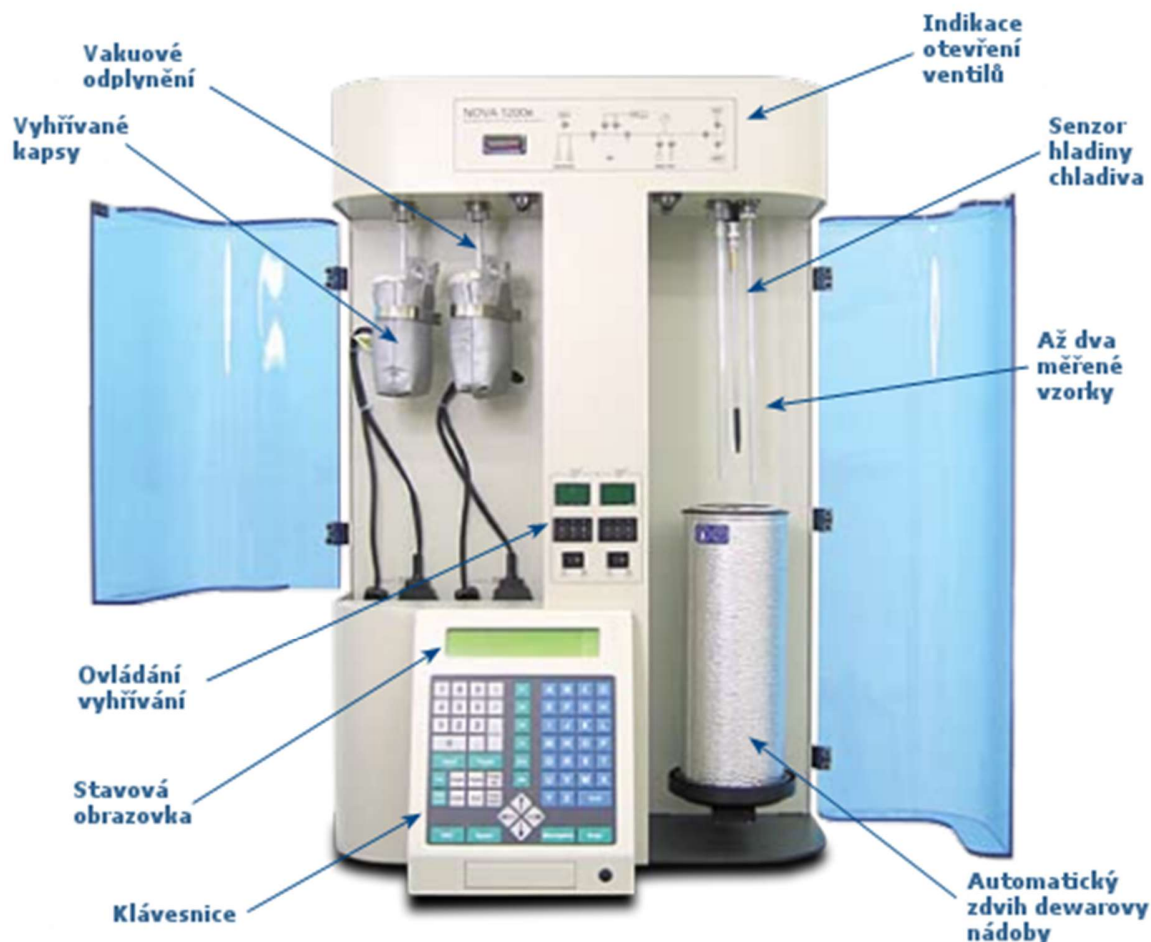
3. Cíl práce

1. S využitím předpřipraveného měřicího programu naměřte izotermu v rozsahu (p/p_0 mezi 0,05 a 0,35) a vyhodnoťte distribuci velikosti pórů dodaného porézního materiálu.
2. Stanovte měrný povrch mesopórů (S_{BET}), měrný povrch mesopórů (single point), celkový povrch vzorku (S_t) a objem mikropórů pomocí metody t-plot.
3. Připravte vzorek na měření pro další skupinu.
4. Nastudujte si podrobnosti k použitým metodám v dodaných materiálech.
5. Vyhodnocení výsledků proveďte pod dohledem instruktora a získané hodnoty запиšte do protokolu o měření. V případě zájmu si zažádejte instruktora o elektronický report.

4. Popis zařízení

Přístroj se skládá z degasovací stanice pro odplynění vzorků (vlevo) a měřicí stanice (vpravo), viz obr. 4. K přístroji je připojena vakuová pumpa, tlaková nádoba s dusíkem a počítač pro ovládání. Pro udržování stálé teploty vzorku se používá kapalný dusík, kterým je třeba naplnit měřicí dewarovu nádobu.

Adsorbované množství se stanovuje tlakovou metodou, při které je dusík dávkován propojením měřicí cely s nádobou (obě o známém objemu), která je naplněna dusíkem na daný tlak. Objem nadávkovaného dusíku se dopočte ze stavové rovnice po vyrovnání tlaku. Délka měření pak záleží především na nastavení ustalování, množství měřených bodů, množství vzorku, objemu pórů a použitém adsorbátu.



Obr. 3: Součásti přístroje Quantachrome NOVA 2200

5. Postup práce

Před měřením je třeba z povrchu vzorku odstranit adsorbované plyny, protože však odplynění vzorku trvá typicky několik hodin až den, dostanete vzorek již odplyněný. Samotné měření trvá asi 3 hodiny, proto budete měření spouštět ihned po příchodu a přezkoušení, ve zbylém čase budete blíže seznámeni s přístrojem a použitými metodami, připravíte vzorek další skupině a naučíte se pracovat s obslužnou a vyhodnocovací aplikací NOVWin, tak abyste po skončení měření byli schopni rychle vyhodnotit data a odevzdat protokol.

Navážený vzorek (typicky 2-50 m²/g) se v měřicí cele **bez tyčinky** připojí na degasovací port, zasune se do vyhřívání kapsy a po prvotní několikaminutové evakuaci se vzorek postupně zahřívá až na teplotu 250 °C (umístění ovládání je na obr. 4), aby byly pomalu odstraněny všechny adsorbované plyny a nedošlo k úletu vzorku v důsledku náhlého odstranění velkého objemu

plynů. Po celou dobu evakuace a zahřívání až po dosažení cílové teploty je třeba měřící celou sledovat a v případě úletu vzorku vypnout ohřev a několik minut setrvat před dalším opatrným zahříváním. Poté se měřící cela sejme, případný ulpělý prášek na stěně cely, který je výš než 2 cm nad jejím dnem, se sesune kartáčkem a zváží se hmotnost suchého prášku. Při přenášení a manipulaci s celou je třeba se snažit zredukovat možnou readsorpci plynů na povrchu vzorku.

Ovládání degasovací stanice probíhá pouze na klávesnici a displeji samotného přístroje. Z hlavní obrazovky přístroje se k němu dostanete následovně – (3) Control panel → (2) Degas station. V případě právě probíhajícího měření je třeba zmáčknout „Backspace“ nebo „P“, přístroj následně oznámí, že menu zpřístupní po doměření aktuálního bodu. Následný postup provedete pod dohledem instruktora nebo podle návodu v anglickém jazyce, který bude u přístroje či v počítači.

Přístroj v laboratoři umožňuje měření objemu vzorku a měřící cely **s tyčinkou** neadsorbujícím se heliem před samotným měřením, ale pro urychlení měření se bude využívat předem kalibrovaného objemu jednotlivých párů měřící cela-tyčinka a objemu vzorku spočítaného ze známé hmotnosti suchého prášku a skeletální hustoty (hustota skeletu pevné látky bez pórů, která se stanovuje pyknometricky pomocí helia). Tyčinka slouží při měření ke snížení objemu měřící cely a urychlení měření.

Po připojení cely na měřící port již veškeré ovládání probíhá na počítači. Po spuštění aplikace NOVWin se zvolí Operation → New Analysis a v otevřeném okně se načte ze souboru (Load Preset) uvedeného v protokolu předem připravený program měření a doplní se známé údaje o vzorku. Je třeba si dát pozor na umístění vzorku na stanici A nebo B a tomu odpovídající list s daty. Po vyplnění je třeba naplnit měřící dewarovu nádobu a těsně před spuštěním ji umístit na zdvih pod vzorkem. O zbytek se postará přístroj.

6. Zpracování výsledků

Na základě naměřených dat a modelů popsaných dále lze stanovit následující vlastnosti porézní látky: celkový objem pórů, distribuci velikosti pórů, měrný povrch mesopórů a objem mikropórů.

Celkový objem pórů je veličina, kterou lze získat přímým převodem z naměřených dat – objemu adsorbovaného plynu za standardních podmínek.

Pro výpočet **distribuce velikosti pórů** existuje mnoho modelů pro různé tvary modelových pórů i rozsahy relativních tlaků. Nejčastěji se lze setkat s BJH metodou (Barrett-Joyner-Hallenda) odvozenou pro dlouhé válcové neprotínající se makro- a mesopóry. Ačkoli existuje několik látek s tímto typem pórů, běžně se tento modelový systém pórů používá i pro ostatní materiály. BJH počítá velikost póru jako součet Kelvinova průměru póru (1) a statistické tloušťky adsorbované vrstvy, která se po vyprázdnění póru zmenšuje se snižujícím se tlakem. U vzorků s hysterezí vyvstává otázka, zda se má použít adsorpční či desorpční větev. Obecně se doporučuje desorpční větev, ale v jistých případech to nemusí platit.

Ke stanovení **měrného povrchu mesopórů** u vzorků bez mikropórů (typ izotermy II a IV) se nejčastěji používá vícebodová BET metoda (Brunauer, Emmet, Teller, 1938). Ta v oblasti relativního tlaku pro jedno- a vícevrstvou adsorpci dusíku (rel. tlak 0,05 až 0,35 pro většinu

neporézních materiálů, nižší pro pevné látky s mikropóry) prokládá linearizovanou BET rovnicí (2) přímkou.

$$\frac{1}{W(\frac{p_0}{p}-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2)$$

zde W značí celkové adsorbované množství, W_m je adsorbované množství v monovrstvě a C je konstanta. Z adsorbovaného množství v monovrstvě a průřezu molekuly se spočítá měrný povrch, který je typicky v desítkách až stovkách metrů čtverečných na gram. Hodnota konstanty C může indikovat přítomnost mikropórů, pokud je záporná či větší než tisíc. Pro mikroporézní vzorky se typicky používají srovnávací metody t-plot a α -s plot.

Objem mikropórů a vnější povrch materiálu se stanovuje pomocí t-plot metody s různými modely pro statistickou tloušťku adsorbovaného filmu – doporučovaná je deBoerova rovnice:

$$t(\text{\AA}) = \sqrt{\frac{13,99}{\log\left(\frac{p_0}{p}\right)+0,034}} \quad (3)$$

Podobně jako při stanovení měrného povrchu pomocí BET metody se vynáší u t-plotu lineární závislost objemu adsorbovaného plynu proti statistické tloušťce t , směrnice přímky pak odpovídá celkovému povrchu vzorku S_t ($V_{\text{ads}} = S_t t$). Pro tuto metodu se oproti BET metodě použijí i body při vyšším relativním tlaku, ovšem celkový (vnější) povrch materiálu se pro nemikroporézní vzorky rovná měrnému povrchu S_{BET} . U mikroporézních vzorků je S_{BET} větší, průsečík přímky s osou y je kladný a po převodu na objem kapaliny získáme objem mikropórů. Mohou nastat i složitější případy, ale těmi se zde nebudeme zabývat.

Obdobně jako t-plot funguje empirická metoda α -s plot, u které se porovnává standardní izoterma pro stejný neporézní materiál s naměřenou izotermou. Do grafu se vynáší adsorbované množství proti α_s normalizovanému objemu a prokládá se lineární závislostí. U t-plotu sloužila hodnota S_{BET} jako normalizační konstanta, v tomto případě je nahrazena naadsorbovaným množstvím při libovolně zvoleném relativním tlaku, nejčastěji používaná hodnota je 0,4. Obě metody mají svá úskalí, ale obě metody lze použít pro stanovení objemu mikropórů.

7. Bezpečnostní pokyny

Při této úloze vám hrozí malé riziko popálení od vyhřívané kapsy či horké měřicí cely a významné riziko popálení při manipulaci s kapalným dusíkem. Proto je potřeba důsledně plnit pokyny instruktora a při plnění dewarovy nádoby použít ochranné brýle. Skleněné měřicí cely a tyčinky jsou drahé a křehké, proto s nimi zacházejte opatrně, abyste je nepoškodili. To se týká zejména tyčinek, které je třeba kontrolovaně zasouvat do měřicí cely.

8. Kontrolní otázky

1. Jaké veličiny a jak velké póry lze stanovit pomocí fyzisorpce dusíku?
2. Jak se dělí póry podle IUPAC?
3. Jakými mechanismy se póry zaplňují?

4. S jakými modelovými předpoklady je vyhodnocena distribuce velikosti pórů BJH metodou?
5. Jak se stanoví měrný povrch u mesoporézního a mikroporézního vzorku?
6. Jaké jsou smysluplné velikosti měrného povrchu?
7. Jak se postupuje po odplynění vzorku před spuštěním měření?
8. Jaká bezpečnostní rizika jsou spojena s touto úlohou.