

Textura porézních látek

**Učební text pro
doktorské studium**

Petr Schneider

Ústav chemických procesů AV ČR

Praha

2007

OBSAH

Textura
Tvar a rozměr pórů
Klasifikace pórů
Objem pórů, porozita, skutečná a zdánlivá hustota
Fyzikální adsorpce
Mechanismus fyzikální adsorpce
Adsorpční isotermy fyzikální adsorpce
Langmuirova adsorpční isoterma
Isoterma BET
Určování specifického povrchu $S(\text{BET})$
Určení parametrů a_m a C isotermy BET
Omezení při stanovení $S(\text{BET})$
Mikroporézní adsorbenty
Porézní látky s mikropóry a mesopóry
Halseyova rovnice
Rovnice Harkinse a Jury
Rovnice doporučovaná firmou Micromeritics (USA)
Rovnice Leclouxe a Pirarda
Základ porovnávacích metod
Metoda α -plot
Metoda t -plot
Experimentální odstínění mikropórů
Tříparametrová (modifikovaná) isoterma BET
Distribuce velikosti pórů
Kelvinova rovnice
Distribuční křivky pórů
Desorpce dusíku
Metoda Barreta, Joynera a Halendy (BJH)
Distribuce mikropórů
Teorie hustotního funkcionálu – DFT
Jiné adsorbáty
Rtuťová porozimetrie

DODATEK

Lineární regrese
Tlak nasycených par dusíku
Ukázka výpisu vysokotlakového rtuťového porozimetru AutoPore 9200
Ukázka výpisu přístroje pro měření fyzikální adsorpce ASAP2020

Textura

Pojem **textura** je velmi obecný; ve slovníku¹ se dočteme, že textura je označení pro strukturu něčeho složitého. Spojení slov textura a porézní látka tedy naznačuje, že porézní struktura takové látky je velmi složitá. Porézní látky se vyskytují v řadě oblastí; v chemii a chemické technologii jde nejčastěji o porézní katalyzátory, adsorbenty, separační membrány, tabletované léky, některé polymery (pěnový polystyren) aj. Porézní materiály jsou však běžné i ve stavebnictví (cihly, omítky aj.), v geologii (pískovce, opuky) stejně jako v papírenském průmyslu (papír, lepenky), nebo v kožedělství.

V chemii a chemické technologii vyvstává potřeba znalosti porézní struktury nejvíce u katalyzátorů, adsorbentů a poréznych membrán. Aktivita tuhých katalyzátorů a adsorpční kapacita tuhých adsorbentů závisí zpravidla na velikosti jejich aktivního povrchu. Aby byl katalyzátor účinný, nebo aby adsorbent měl dostatečnou adsorpční kapacitu, musí mít specifický povrch v intervalu několika jednotek až stovek m²/g. Dělením (např. drcením) neporézní tuhé látky lze však získat vnější povrch pouze asi 1 m²/g. Proto se používají katalyzátory a adsorbenty s rozvinutou porézní strukturou, u které specifický povrch snadno dosahuje požadované velikosti. V některých případech lze vlastní účinnou látku připravit v porézní formě; jestliže to není možné, rozptyluje (disperguje) se katalyticky účinná hmota ve velmi jemné formě v porézní struktuře jiné látky (např. nosiče katalyzátorů). Protože rychlost katalytické reakce nebo adsorpce závisí (a to často přímo úměrně) na velikosti povrchu katalyzátorů nebo adsorbentů, je třeba mít k dispozici metody, kterými lze tuto velikost určit.

U poréznych katalyzátorů a nosičů se dosahuje vysokého specifického povrchu tím, že se vytvářejí velmi úzké póry. Pro představu uveďme, že kdyby všechny póry tvořily stejně veliké válcové kapiláry, musel by např. u katalyzátoru se specifickým povrchem 200 m²/g a objemem pórů 0,5 cm³/g, být jejich poloměr roven 5 nm (nanometr je délková jednotka, která se běžně užívá při vyjadřování rozměrů pórů²). Dříve se užívala jednotka Angstrom - A. Protože se Angstromy často vyskytují v starší literatuře, uveďme, že 1 nm = 10 A).

Při katalytické reakci musí být reakční směs transportována ke katalyticky aktivnímu povrchu (kterým jsou vlastně stěny pórů) objemem pórů. Dá se očekávat, že transport složek reakční směsi úzkými a dlouhými póry nebude snadný. Je proto třeba vytvářet porézní strukturu katalyzátorů jako kompromis mezi požadavkem velkého specifického povrchu (tj. s velkým počtem pórů dostatečně úzkých) a požadavkem odstranění odporu k transportu hmoty (tj. široké nebo/a krátké póry). Proto je třeba mít k dispozici metody hodnocení porézní struktury.

¹ **tex-ture** (těks/chər) *n.* **1.** A structure of interwoven fibers or other elements. **2.** The basic structure or composition, especially of something complex or fine: *the orderly texture of matter as seen through an electron microscope*. **3.a.** The appearance and feel of a surface: *the smooth texture of soap; the rough texture of plowed fields*. **b.** A rough or grainy surface quality: *Brick walls give a room texture*. **4.** Distinctive or identifying character or characteristics: *“the haunting contours and textures of the physical world”* (Joyce Carol Oates).

American Heritage Dictionary of the English Language, 3rd Edition, 1992

² 1 nm = 10⁻⁹ m = 10⁻⁷ cm = 10 A.; 1 A = 10⁻⁸ cm = 0,1 nm

Tvar a rozměr pórů

Na rozdíl od chemických individuí jsou porézní látky jedinečné. Zatímco např. při přípravě kyseliny octové musíme získat tutéž látku, ať již používáme jakýkoliv způsob přípravy, bude systém pórů v porézní látce záviset i na poměrně drobných detailech postupu jejich vytváření.

Tvar pórů porézní látky je nepříliš dobře definovaný pojem. Protože póry jsou velmi malé, existuje jediná možnost jejich přímého pozorování – elektronová mikroskopie. Musíme si ovšem uvědomit, že čím větší zvětšení elektronový mikroskop má, tím menší plochu s ním pozorujeme. Prozkoumání větší plochy pak vyžaduje neúměrně vysoký počet snímků. Další nepříjemnou vlastností elektronové mikroskopie je, že poskytuje pouze dvourozměrný obraz; přitom to, co zkoumáme, je třírozměrné. V poslední době dochází v této oblasti k pokroku, jsou k dispozici konfokální mikroskopy, které poskytují alespoň částečně obraz zasahující do jisté hloubky.

Jistý obraz o tvaru pórů se však přímým pozorováním získá. Na paměti však je třeba mít, že všechny póry v dané porézní látce nemají stejný tvar a rozměr. Má proto smysl hovořit pouze o jakémsi převládajícím tvaru a rozměru pórů.

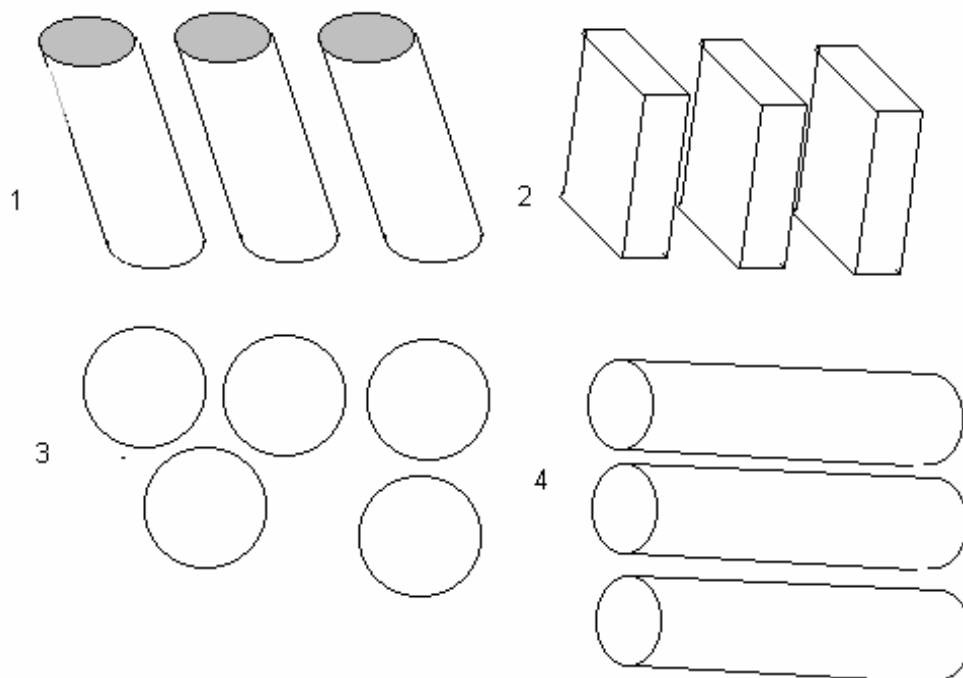
Na rozdíl od skutečného tvaru a rozměru pórů je modelový tvar a rozměr podstatně lépe definován. Přitom modelovým pórem rozumíme tvar pórů, který používáme při vyhodnocování fyzikálních a fyzikálně-chemických měření prováděných s porézní látkou s cílem získat informace o její porézní struktuře.

Existuje celá řada typů modelových pórů s nejrůznějšími velikostmi (některé jednodušší varianty jsou uvedeny na obr. 1; k neuvedeným patří např. destičkové póry, póry ve tvaru lahviček, mezery mezi tuhými tyčinkami, protínající se válcové kapiláry, protínající se póry s obdélníkovým průřezem aj.).

Velmi záleží na způsobu přípravy porézní látky. Uvedme jako příklad situaci, kdy lisujeme do tvaru tablet jemný neporézní prášek. Neporézní, primární částice prášku budou vlivem povrchových sil lnout k sobě a vytvářet tím agregáty (sekundární částice). Mezery mezi primárními částicemi a mezery mezi sekundárními částicemi vytvářejí porézní systém, ve kterém jednotlivé mezery (póry) budou co do tvaru a velikosti asi podobné tvaru a velikosti primárních a sekundárních částic. Proces lisování způsobuje, že částice se ukládají těsněji k sobě a že dochází k rozpadání některých sekundárních částic, případně i k drcení primárních částic. Současně se mohou vytvářet jiné sekundární částice s odlišným rozměrem, případně i tvarem. Pokud primární částice jsou samy o sobě porézní (jako např. u syntetických aluminosilikátů - zeolitů), přibudou v porézní struktuře ještě i (mikro)póry primárních částic.

Zcela odlišná však bude situace, když příprava katalyzátoru bude založena na vyluhování jedné složky kompaktní tuhé látky (Raneyův nikl, porézní sklo aj.).

Přesto, že skutečný rozměr pórů nelze jednoznačně definovat, používá se tento pojem zcela běžně u modelových pórů. Jsou-li modelové póry tvořeny štěrbinami mezi destičkovými tuhými částicemi rozumí se rozměrem póru šířka štěrbin, u válcových pórů jejich průměr atp.



Obr. 1

Idealizované typy porézních struktur

1 Neprotínající se válcové kapiláry; 2 stejně vzdálené kompaktní destičky (póry jsou mezery mezi destičkami); 3 kompaktní kulové částice stejné velikosti (póry jsou mezery mezi koulemi); 4 stejně velké kompaktní válečky (póry jsou mezery mezi válečky)

Klasifikace pórů

Základem klasifikace pórů podle rozměru je skutečnost, že některé fyzikální procesy probíhají v pórech různého rozměru odlišným mechanismem. V současné době se běžně používá Dubininova klasifikace vyplývající z odlišnosti průběhu fyzikální adsorpce plynů (např. dusík, argon, krypton aj.) v porézních látkách. Podle Dubinina rozlišujeme:

- mikropóry** rozměr menší než 2 nm
- mesopory** rozměr mezi 2 nm a 50 nm
- makropóry** rozměr větší než 50 nm

U mikropórů se ještě někdy rozlišují **ultramikropóry** (nejužší póry) a **supermikropóry** (rozměr blíže k hranici s mesopóry).

Klasifikace pórů		
Ultramikropóry	} - Mikropóry	< 2 nm
Supermikropóry		
	Mesopóry	2 – 50 nm
	Makropóry	> 50 nm

Objem pórů, porozita, skutečná a zdánlivá hustota

Základní veličinou pro posuzování textury porézních katalyzátorů je specifický objem pórů, V (cm^3/g). Objem pórů částice katalyzátoru (např. tablety) lze určit tak, že se zvážené částice ponoří do vroucí kapaliny; když unikne vzduch vyplňující póry, částice se vyjmou, zvenku osuší a zváží. Zvýšení hmotnosti, dělené hustotou kapaliny, udává objem pórů. Jako kapaliny se užívají benzen, chloroform, tetrachlormethan, cyklohexan, voda, ethanol aj.

Přesnější metoda vychází ze znalosti skutečné hustoty tuhé kostry porézní látky, ρ (užívají se názvy skeletální hustota nebo heliová hustota) a zdánlivé hustoty, ρ_z (geometrický objem částice, do kterého je zahrnut i objem pórů, dělený hmotností částice - někdy se používá název rtuťová hustota). Lze snadno ukázat, že specifický objem pórů, V se určí z ρ a ρ_z jako

$$V_p = \frac{1}{\rho_z} - \frac{1}{\rho}$$

Objem pórů: $(1/\rho_z) - (1/\rho)$		
$\frac{\text{objem pórů}}{\text{hmotnost vzorku}}$	$=$	$\frac{\text{objem pórů} + \text{tuhé kostry}}{\text{hmotnost vzorku}} - \frac{\text{objem tuhé kostry}}{\text{hmotnost vzorku}}$

Porozitou částice, ε , se rozumí objem pórů v jednotkovém objemu porézní částice (včetně pórů). Tedy

$$\varepsilon = V_p \rho_z = 1 - \frac{\rho_z}{\rho}$$

Pomůcka:

$$V_p \rho_z = \frac{\text{cm}^3(\text{pory})}{\text{g}} \cdot \frac{\text{g}}{\text{cm}^3(\text{tuhá kostra} + \text{pory})} = \frac{\text{cm}^3(\text{pory})}{\text{cm}^3(\text{tuhá kostra} + \text{pory})} = \varepsilon$$

$\leftarrow V_p \rightarrow$ $\leftarrow \rho_z \rightarrow$ $\leftarrow \varepsilon \rightarrow$

Porozity katalyzátorů mívají hodnotu okolo $\varepsilon = 0,5$ (tj. zhruba polovinu objemu částice tvoří póry).

Skutečná hustota, ρ , se obvykle určuje pyknometricky s použitím plynného helia jako pyknometrické tekutiny. Množství helia vytlačeného tuhým kostrou porézní látky určuje její objem. Protože atomy helia jsou velmi malé, zaplní helium i nejužší póry. Inertnost helia způsobuje, že nedochází k jeho adsorpci na povrchu pórů a tím ke zkreslení výsledků.

Zdánlivá hustota, ρ_z , se určuje také pyknometricky, pyknometrickou kapalinou je však rtuť. Rtuť většinu katalyzátorů nesmáčí a neproniká tedy do pórů; proto množství rtuti vytlačené porézní látkou udává objem celého vzorku včetně pórů. U částic pravidelného tvaru (kuličky, válcové tablety aj.) lze hustotu ρ_z určit také jako podíl hmotnosti tablety a jejího geometrického objemu, vypočteného ze změřených rozměrů částic (poloměr, výška).

Je třeba poznamenat, že určování hustoty porézních látek není spojeno s žádným předpokladem o tvaru a velikosti pórů, ani o charakteru procesů, které při měření v pórech probíhají.

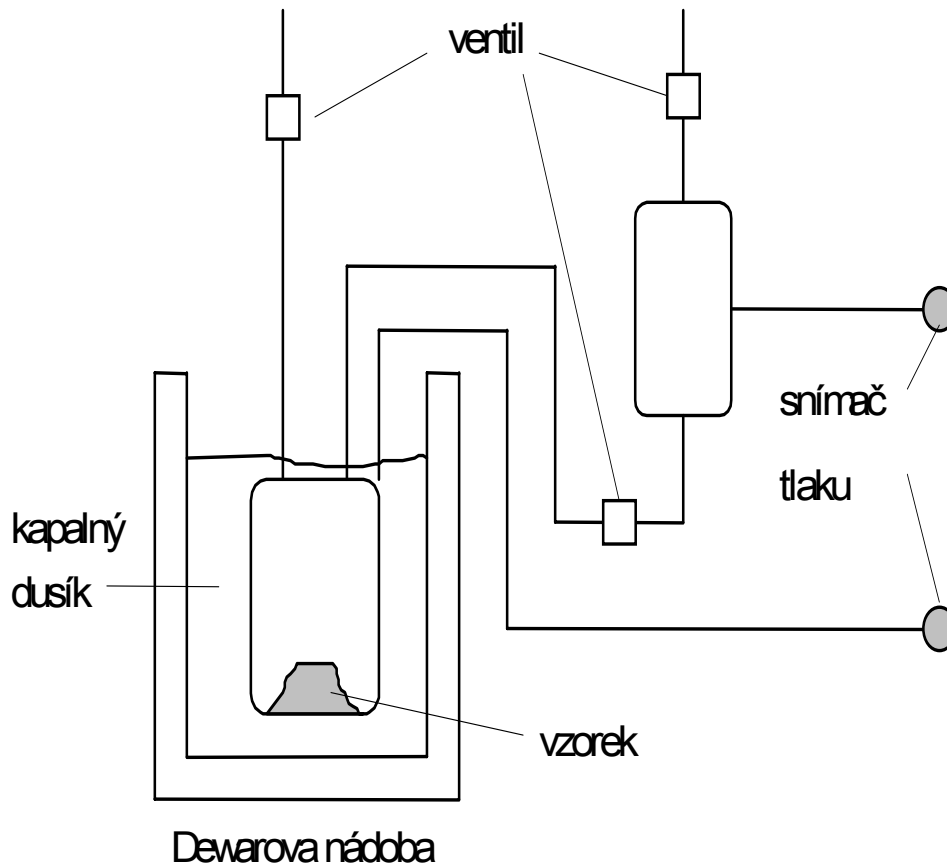
Skutečná hustota ρ	Zdánlivá hustota ρ_z
$\frac{\text{hmotnost vzorku}}{\text{objem tuhé kostry}}$	$\frac{\text{hmotnost vzorku}}{\text{objem tuhé kostry + porů}}$

Fyzikální adsorpce

Vystaví-li se porézní látka (adsorbent) v uzavřeném prostoru určitému tlaku plynu nebo páry (adsorbát), začne se plyn adsorbovat na povrchu adsorbentu a v systému klesá tlak. Hmotnost adsorbentu sledovaná např. podle prodloužení pružné křemenné spirály, na které je adsorbent upevněn, stoupá. Po jisté době se dosáhne adsorpční rovnováhy a hmotnost vzorku i tlak plynu se již nemění. Množství adsorbovaného plynu lze spočítat z přírůstku hmotnosti vzorku, nebo z poklesu tlaku adsorbátu (je-li znám objem zařízení) s použitím stavové rovnice plynu. Opakuje-li se takové měření při řadě tlaků plynu a při stále stejné teplotě, získá se adsorpční isoterma, tj. závislost rovnovážně adsorbovaného množství adsorbátu na tlaku adsorbátu za konstantní teploty.

Adsorpci způsobují síly působící mezi tuhým adsorbentem a molekulami plynného adsorbátu. Jsou-li tyto síly stejného druhu jako síly van der Waalsovy, mluvíme o fyzikální adsorpci.

Běžně se k určování isoterem fyzikální adsorpce používá objemová metoda, založená na známém stavovém chování plynu – adsorbátu. Schéma zařízení pro měření adsorpce objemovou metodou je zachyceno na obr. 2.



Obr. 2
Princip objemové metody

Při objemové metodě se k evakuovanému adsorbentu, který je umístěn v lázni, která zaručuje konstantní teplotu, připustí malá, ale známá dávka adsorbátu a sleduje se pokles tlaku adsorbátu. Po ustavení adsorpční rovnováhy, kdy tlak adsorbátu se již nemění, se ze znalosti konečného tlaku, objemu nádoby s adsorbentem a velikosti dávky adsorbátu vypočte množství adsorbentu, které zmizelo z plynné fáze. Protože systém je uzavřený, přešlo zmizelé množství adsorbátu do adsorpční vrstvy na adsorbentu. Tento postup se opakuje s dalšími dávkami adsorbátu, dokud po ustavení adsorpční rovnováhy není tlak velmi blízký tlaku nasycených par adsorbátu při teplotě měření.

Nejobvyklejší je sledování adsorpčních isoterem dusíku při teplotě normálního bodu varu dusíku, tj. 77 K (-195,8°C). Tato teplota se zaručuje termostátováním nádoby s měřeným adsorbentem v Dewarově nádobě naplněné kapalným dusíkem¹. Často se rovněž pracuje s argonem a pro porézní látky s malým specifickým povrchem s kryptonem. Pro látky obsahující mikropóry bývá měřena adsorpce oxidu uhličitého. Fyzikální adsorpce dusíku, argonu a kryptonu při nízkých teplotách se běžně užívá pro určování specifického povrchu porézních látek.

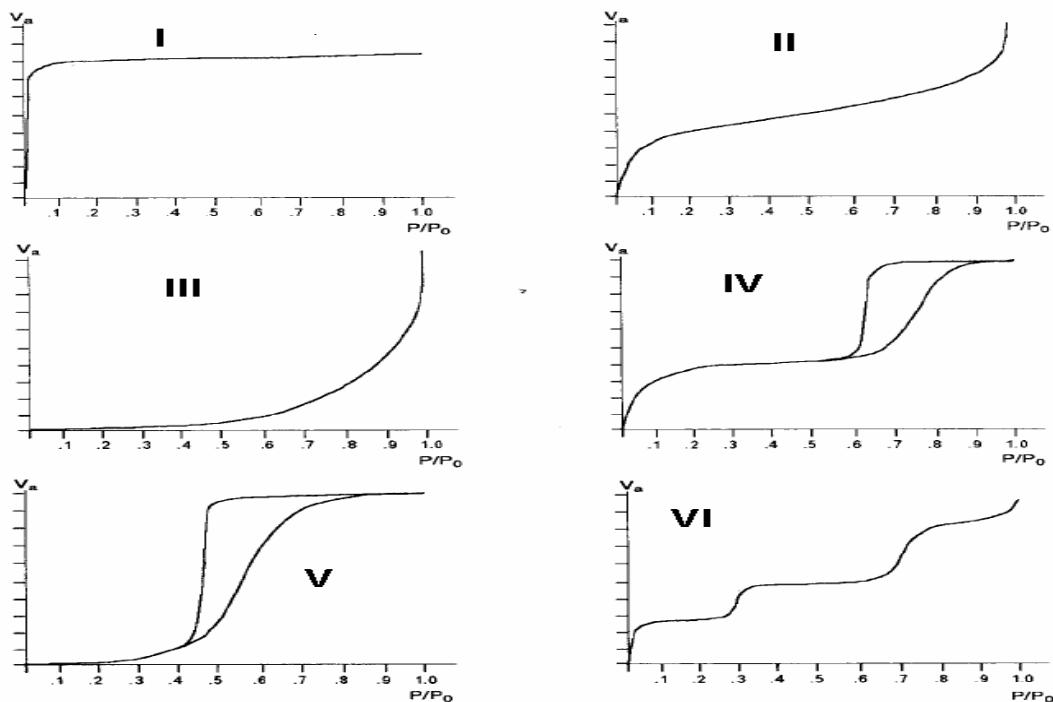
V literatuře jsou publikovány adsorpční isotermy pro nejrůznější adsorbáty a adsorbenty. Většinu adsorpčních isoterem pro fyzikální adsorpci lze zařadit do jedné z šesti tříd, navržených Brunauem, Emmetem a Tellerem, známých jako klasifikace BET². Charakteristické typy těchto isoterem jsou shrnuty v obr. 3.

¹ viz Dodatek

² Podle amerických vědců Brunauera, Emmeta a Telleru.

Z obrázku je vidět, že isotermy IV a V obsahují hysterézní smyčku. Nižší větev isotermy odpovídá postupnému zvyšování tlaku adsorbátu a tudíž zvyšujícímu se adsorbovanému množství - jde o adsorpční větev isotermy. Po vyšší větvi se pohybuje adsorbované množství, jestliže se tlak adsorbátu postupně snižuje - jde o desorpční větev isotermy. U ostatních typů izoterem (I, II, III, VI) leží body získané při adsorpci a desorpci obvykle na jedné čáře. Kromě šesti základních typů izoterem fyzikální adsorpce existují ovšem i případy, které leží na přechodu mezi dvěma nebo více základními typy.

Tvar adsorpční isotermy a její příslušnost k jednomu ze šesti typů znázorněných na obr. 3 dovoluje rovněž učinit první závěry ohledně textury studovaného adsorbentu. Při tom se vychází z následujícího hrubého dělení:



Obr. 3

Šest typů isoterem fyzikální adsorpce

p/p_0 je relativní tlak asorbátu, p_0 je tlak nasycených par adsorbátu při teplotě měření

- 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 isotermy se vyskytují velmi často. Stoupá-li počáteční část isotermy 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.

Mechanismus fyzikální adsorpce

Zvyšuje-li se postupně tlak adsorbátu, uplatňují se při adsorpci různé fyzikální mechanismy.

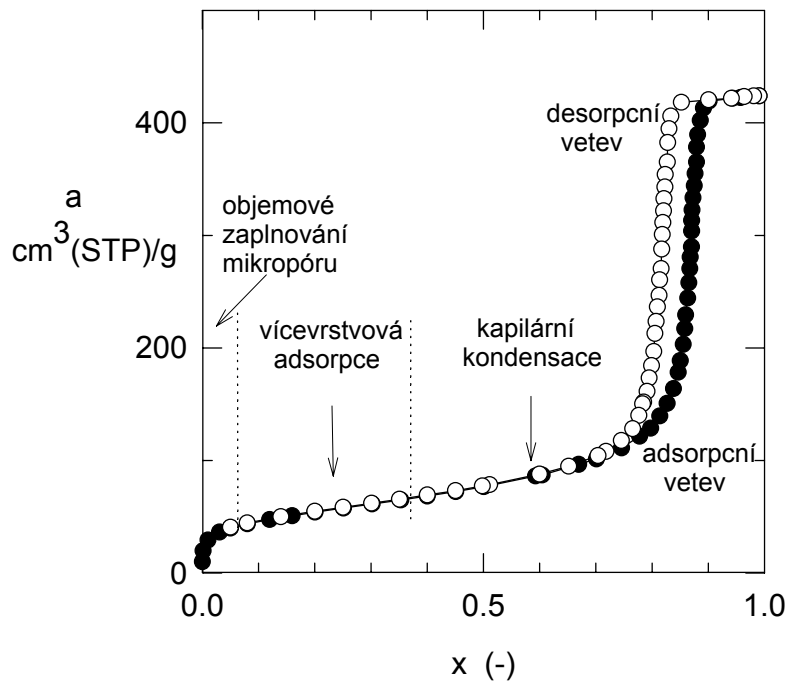
Při nejnižších tlacích adsorbátu dochází v nejúžších pórech k tzv. objemovému zaplňování. Silové pole atomů (molekul) adsorbentu z obou stran póru je natolik silné, že molekuly adsorbátu při tlaku, který odpovídá rozměru póru, pór spontánně zaplní. póry, které se obsazují adsorbátem tímto způsobem, jsou zaplněny zhruba do tlaku $0,05p_0$ (kde p_0 je tlak nasycených par adsorbátu při teplotě měření) a označují se za mikropóry.

Při vyšších tlacích adsorbátu dochází k vícevrstvé adsorpci. Vzniká první adsorpční vrstva, ve které adsorbát má charakter velmi podobný kapalině. Ještě před dokončením adsorpce v první vrstvě vzniká na ní druhá adsorpční vrstva a na té případně i třetí a další adsorpční vrstvy. Tento proces probíhá na rovném povrchu adsorbentu a v širších pórech, kde křivost adsorbovaného filmu adsorbátu neovlivňuje tlak par adsorbátu nad tímto povrchem. Vícevrstvá adsorpce probíhá při tlacích adsorbátu v intervalu $0,05p_0 < p < (0,25-0,30)p_0$. Póry s tímto mechanismem adsorpce jsou mesopóry.

Při dalším zvýšení tlaku adsorbátu v mesopórech, na jejichž stěnách se již uložily vrstvy adsorbátu mechanismem vícevrstvé adsorpce, je křivost menisku adsorbovaného filmu již natolik vysoká, že tlak nasycených par adsorbátu nad filmem je významně nižší než tlak nasycených par nad rovným povrchem. Pak může dojít k tomu, že tlak nasycených par adsorbátu poklesne pod tlak adsorbátu v plynné fázi; v důsledku toho dojde v póru ke spontánní kondensaci adsorbátu a pór se kapalným adsorbátem zcela zaplní. Tento jev se označuje jako kapilární kondensace a probíhá v mesopórech.

Obr. 4 znázorňuje oblasti tlaků adsorbátu odpovídající uvedeným mechanismům na příkladu fyzikální adsorpce dusíku při teplotě 77 K.

Mechanismy adsorpce:	
Mikropóry	objemové zaplňování
Mesopóry	{ vícevrstvá adsorpce } { kapilární kondensace



Obr. 4
Adsorpční isoterma dusíku na porézním skle Corning Porous Glas
Isotherma je typu IV.

Adsorpční isotermy fyzikální adsorpce

Adsorpční isothermou se rozumí funkční vztah vyjadřující závislost adsorbovaného množství adsorbátu, a , na tlaku adsorbátu, p . Protože místo tlaku adsorbátu se obvykle používá relativní tlak, x , vztažený na tlak nasycených par adsorbátu při teplotě měření, p_0 , jde u adsorpční isothermy o závislost $a = f(x)$.

Adsorbované množství se vyjadřuje nejčastěji jako látkové množství na jednotku hmotnosti adsorbentu, tj. jako mol/g, příp. mmol/g, nebo $\mu\text{mol/g}$ ¹. Často se adsorbované množství vyjadřuje jako objem plynného adsorbátu za standardních podmínek (0 °C, 101,325 kPa) adsorbovaný na jednotce hmotnosti adsorbentu, tj. v jednotkách $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$.

Při odvozování adsorpčních isotherm se s výhodou vychází z úvahy, že při dosažení rovnováhy adsorpce (kdy celková rychlost procesu, r , je nulová), je rychlost adsorpce, r_{ads} , rovna rychlosti desorpce, r_{des} , tzn. $r = r_{\text{ads}} - r_{\text{des}} = 0$. Různé isotermy se pak odvozují z rychlostí adsorpčních a desorpčních kroků, o kterých se předpokládá, že při adsorpci probíhají.

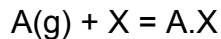
¹ 1 mmol = 1 mol/10³; 1 μmol = 1 mol/10⁶.

Langmuirova adsorpční isoterma

Langmuirova adsorpční isoterma je založena na následujícím modelu adsorpce a adsorbentu:

Adsorbent obsahuje určité látkové množství, L (mol/g), adsorpčních center označených X . Všechna centra jsou stejná a na každém centru se může adsorbovat jen jedna molekula adsorbátu A . Adsorbované molekuly se neovlivňují. Obsazené adsorpční centrum je označeno $A.X$. Látkové množství obsazených center je označeno $c_{A.X}$ (mol/g).

Stechiometrická rovnice adsorpce je tedy



Rychlost adsorpce, r_{ads} , je úměrná (parciálnímu) tlaku adsorbátu, p_A , a látkovému množství neobsazených adsorpčních center, c_X : $r_{ads} = k_{ads}p_Ac_X$.

Rychlost desorpce adsorbovaných molekul, r_{des} , je úměrná látkovému množství obsazených adsorpčních center, $c_{A.X}$: $r_{des} = k_{des}c_{A.X}$.

Bilance adsorpčních center má tvar:

$$L = c_X + c_{A.X}$$

V adsorpční rovnováze

$$r_{ads} = r_{des}$$

tzn.

$$k_{ads}p_Ac_X = k_{des}c_{A.X}$$

Po dosazení za $c_X = L - c_{A.X}$ se pro látkové množství adsorbovaných molekul dostane výraz

$$c_{A.X} = \frac{Lk_{ads}p_A}{k_{des} + k_{ads}p_A}$$

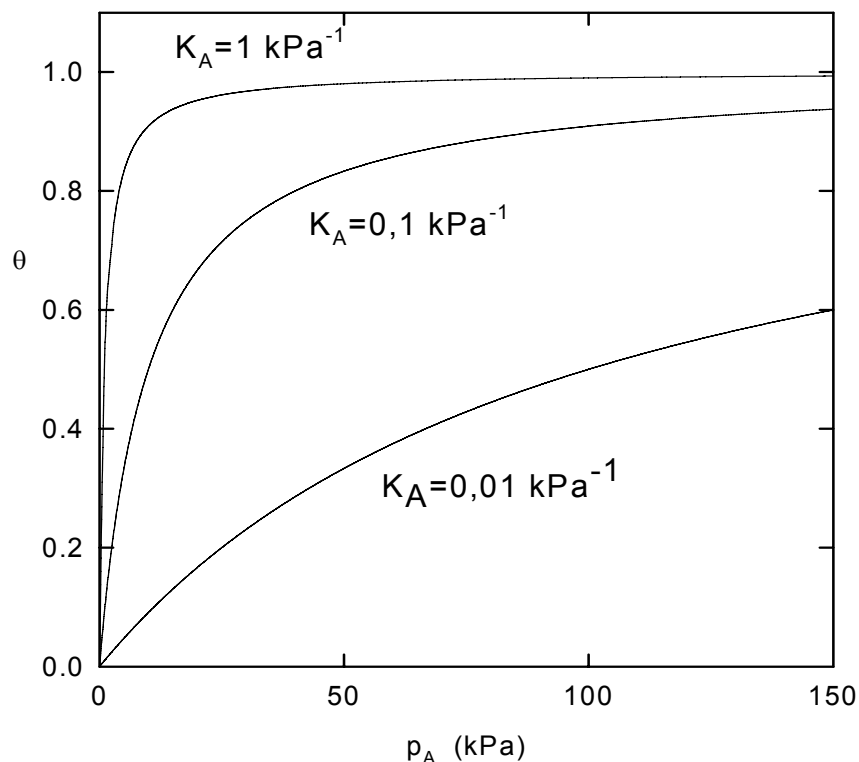
zavedeme-li rovnovážnou konstantu adsorpce, $K_A = k_{ads}/k_{des}$, můžeme psát

$$c_{A.X} = \frac{LK_Ap_A}{1 + K_Ap_A}$$

Stupeň pokrytí adsorbentu adsorbátem, θ , je zřejmě roven $\theta = c_{A.X}/L$, takže Langmuirovu isotermu můžeme rovněž psát takto

$$\theta = \frac{K_Ap_A}{1 + K_Ap_A}$$

Závislost stupně pokrytí na tlaku adsorbátu je ilustrována na obr. 5. Je vidět typický rys Langmuirovy isotermy, kterým je nasycení všech adsorpčních center při vyšším tlaku adsorbátu. Při vyšším tlaku adsorbátu stupeň pokrytí stoupá již jen nepatrně a $\theta \approx 1$. Naopak při velmi nízkém tlaku, p_A , je závislost $\theta - p_A$ téměř lineární, takže



Obr. 5
Stupeň zaplnění povrchu podle Langmuirovy isotermy

$\theta = K_A p_A$. V tomto případě se mluví o adsorpci v Henryho oblasti. Z obrázku je rovněž vidět, jak ovlivňuje hodnota rovnovážné konstanty adsorpce, K_A (často se používá označení „adsorpční koeficient“) průběh isotermy. Čím vyšší je K_A , tím strměji isoterma stoupá již při nízkých tlacích adsorbátu a tím rychleji se dosahuje oblast nasycení adsorbentu.

Langmuirova isoterma

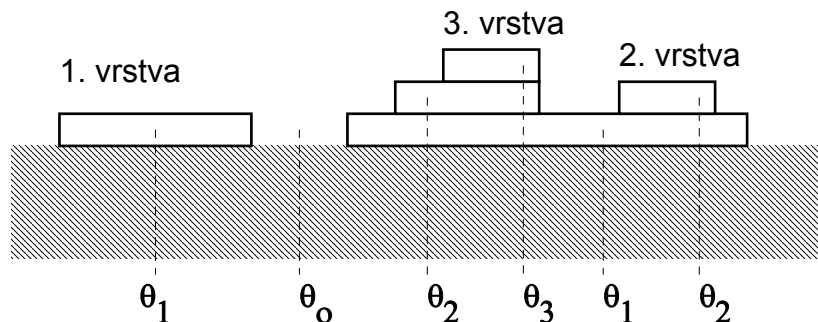
$$\theta = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

Isoterma BET

V roce 1938 byla publikována práce Brunauera, Emmetta a Teller¹, obsahující odvození isotermy pro podstatně reálnější model adsorpce, než Langmuirova isoterma. Tato isoterma je označována jako isoterma BET a až do současnosti je základem standardního způsobu vyhodnocování specifického povrchu porézních látek.

Model adsorpce BET předpokládá vícevrstvou adsorpci a neobsahuje předpoklad adsorpčních center. Adsorpce tedy probíhá na povrchu adsorbentu tak, že se molekuly adsorbátu ukládají na povrchu těsně vedle sebe. Vícevrstvá adsorpce probíhá současně v různých vrstvách; zatímco první adsorpční vrstva ještě není zcela obsazena, dochází k adsorpci i ve druhé a případně dalších vrstvách. To je příčinou zavedení pojmu *statistická monovrstva*², a_m , který označuje množství adsorbátu potřebné k pokrytí adsorbentu právě jedinou vrstvou adsorbátu. Během adsorpce k vytvoření úplné adsorpční monovrstvy ve skutečnosti nedochází, isoterma BET však dovoluje určit a_m z průběhu adsorpční isotermy. Významnost znalosti množství adsorbátu v statistické monovrstvě, a_m , tkví v tom, že z a_m lze určit specifický povrch adsorbentu. O adsorbovaném adsorbátu se předpokládá, že má charakter kapaliny.

Pro odvození isotermy BET je výhodné zavést stupně zaplnění jednotlivých vrstev adsorbátu. Situace je ilustrována obr. 6.



Obr. 6

Zaplňování jednotlivých vrstev adsorbátu podle představy modelu BET

θ_0 neobsazený zlomek povrchu

θ_1 zlomek povrchu, nad kterým je pouze první vrstva adsorbátu

θ_2 zlomek povrchu, nad kterým je první a druhá vrstva adsorbátu

atd.

θ_i zlomek povrchu nad kterým je první, druhá, ..., až i-tá vrstva adsorbátu

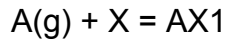
Pro zlomky povrchu θ zřejmě platí:

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_i + \dots = 1$$

V první adsorpční vrstvě probíhá adsorpce podle stechiometrické rovnice (X je adsorpční místo, AX_1 je adsorbát v první vrstvě)

¹ S. Brunauer, P. H. Emmet a E. Teller: J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).

² Angl.: monolayer



Rovnováha tohoto děje je dána rovnovážnou konstantou, K_1 ,

$$K_1 = \frac{\text{aktivita}(AX1)}{\text{aktivita}(A(g)) \cdot \text{aktivita}(X)}$$

Budeme předpokládat že $\text{aktivita}(AX1) = \kappa\theta_1$ a $\text{aktivita}(X) = \kappa\theta_0$, kde κ je konstanta úměrnosti. Aktivitu adsorbátu v plynné fázi vyjádříme jako poměr fugacity plynu, f , k fugacitě plynu ve standardním stavu, f_g^{sts} . Přitom fugacitu adsorbátu nahradíme tlakem adsorbátu, p , a fugacitu adsorbátu ve standardním stavu nahradíme tlakem nasycených par adsorbátu při teplotě měření, p_0 . Pro rovnovážnou konstantu K_1 pak lze psát

$$K_1 = \frac{\theta_1}{\theta_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)}$$

neboli

$$\theta_1 = K_1 x \theta_0$$

Ve druhé adsorpční vrstvě nastává adsorpce na adsorbátu z první vrstvy, tj.,



Protože se předpokládá, že první adsorbovaná vrstva má kapalný charakter, jde současně o kondensaci páry do kapaliny.

Rovnovážná konstanta adsorpčního děje v druhé adsorpční vrstvě, K_2 , se s použitím stejných argumentů jako v první vrstvě, dá vyjádřit takto

$$K_2 = \frac{\theta_2}{\theta_1 \left(\frac{p}{p_0} \right)}$$

Adsorpční děj v druhé vrstvě je současně kondensací páry adsorbátu do kapalného adsorbátu, s rovnovážnou konstantou $K_{\text{kondensace}} = 1/[p_0/f_g^{\text{sts}}]$. Tedy $K_2 = K_{\text{kondensace}}$, takže

$$\theta_2 = x\theta_1$$

Ve třetí a dalších adsorpčních vrstvách je adsorpční děj podobný ději v druhé vrstvě



atd. Platí tedy

$$\theta_3 = x\theta_1$$

$$\theta_4 = x\theta_1$$

atd. Pro i -tou vrstvu

$$\theta_i = x\theta_{i-1}$$

Dosadíme-li do těchto rovnic výraz pro vztah mezi θ_0 a θ_1 , dostaneme postupně

$$\theta_1 = \theta_0 K_1 x$$

$$\theta_2 = \theta_0 K_1 x^2$$

$$\theta_3 = \theta_0 K_1 x^3$$

atd.

$$\theta_i = \theta_0 K_1 x^i$$

atd..

Celkové adsorbované množství, a , je součtem adsorbovaného množství pouze v první vrstvě, a_1 , dvojnásobku adsorbovaného množství pouze v druhé vrstvě, $2a_2$, atd. Tedy

$$a = a_1 + 2a_2 + 3a_3 + \dots + ia_i \dots$$

$$\frac{a}{a_m} = \theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots + i\theta_i + \dots =$$

$$= K_1 x \theta_0 + 2K_1 x^2 \theta_0 + 3K_1 x^3 \theta_0 + \dots + iK_1 x^i \theta_0 + \dots =$$

$$= K_1 \theta_0 (x + 2x^2 + 3x^3 + \dots + ix^i + \dots) =$$

$$= K_1 \sum_{i=0}^{\infty} ix^i$$

Zlomek povrchu, který není obsazen, θ_0 , vyjádříme jako

$$\theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i = 1 - K_1 \theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} x^i$$

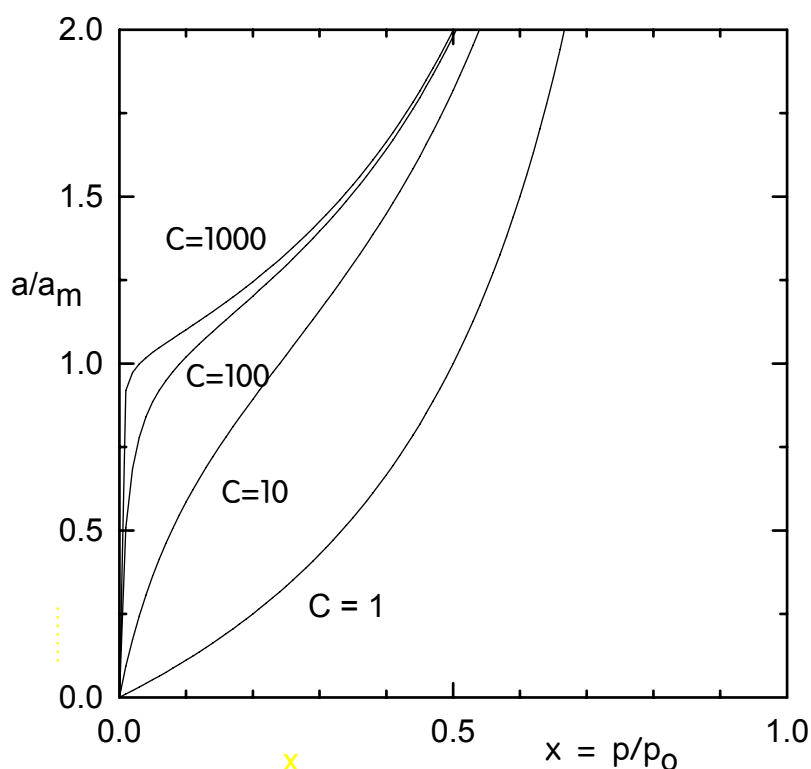
Tedy

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + K_1 \sum_{i=1}^{\infty} x^i}$$

Pro podíl a/a_m tedy platí

$$\frac{a}{a_m} = \theta_0 K_1 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i = \frac{K_1 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i}{1 + K_1 \sum_{i=1}^{\infty} x^i}$$

Součty nekonečných řad v čitateli a jmenovateli tohoto vztahu jsou konečné. To proto, že $x < 1$, neboť tlak adsorbátu je vždy nižší než tlak nasycených par, $p < p_0$.



Obr. 7
Závislost stupně pokrytí adsorbentu podle isotermy BET

Platí

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} ix^i = \frac{x}{(1-x)^2}$$

Po dosazení do výrazu pro a/a_m se postupně dostane

$$\frac{a}{a_m} = \frac{\frac{K_1 x}{(1-x)^2}}{1 + \frac{K_1 x}{1-x}} = \frac{K_1 x}{(1-x)^2 \frac{(1-x + K_1 x)}{1-x}} = \frac{K_1 x}{(1-x)[1+x(K_1-1)]}$$

Obvykle se v isothermě BET označuje rovnovážná konstanta adsorpce v první vrstvě jako C. Isotherma BET má tedy tvar

$$a = \frac{a_m C x}{(1-x)[1+(C-1)x]}$$

Isotherma BET má dva parametry: kapacitu monovrstvy, a_m , a konstantu C. Vliv BET konstanty C na tvar závislosti adsorbovaného množství na relativním tlaku $a/a_m = f(x)$ je dobře patrný z obr. 7. Čím vyšší je C, tím ostřejší je vzestup adsorbovaného množství s tlakem adsorbátu. Veličina a/a_m představuje počet

úplných adsorpčních vrstev (vzpomeňme, že při odvození isotermy se nepředpokládalo, že dochází k úplnému zaplňování adsorpčních vrstev).

Před použití isotermy BET je nutno si uvědomit, že isoterma nepředpokládá přítomnost mikropórů a nebere v úvahu kapilární kondensaci. Odtud plyne, že tato isoterma by se měla používat v případě experimentálních isoterem typu II a IV.

Při určování intervalu relativních tlaků adsorbátu, x , ve kterém může isoterma platit je třeba vyjít z předpokladů, za kterých byla odvozena. Protože se předpokládala neomezená možnost tvorby více adsorpčních vrstev, může isoterma

<p style="text-align: center;">Isoterma BET</p> $a = \frac{a_m Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]}$ <p style="text-align: center;">Vhodná pro neporézní látky nebo látky neobsahující mikropóry (experimentální isotermy typu II nebo IV)</p> <p style="text-align: center;">Oblast relativních tlaků: $x \in (0,05 - 0,30)$</p>

platit pouze do takových tlaků x , při kterých ještě nenastává kondensace adsorbátu v pórech ($x > 0.25 \div 0.30$). Zdola je platnost isotermy omezena relativními tlaky, při kterých již nenastává objemové zaplňování mikropórů ($x < 0.05$). Isoterma BET tedy může platit v intervalu $0.05 < x < 0.25 \div 0.30$.

Určování specifického povrchu – S(BET)

Standardní metoda určování specifického povrchu vychází z isotermy adsorpce dusíku při 77 K (tlak nasycených par dusíku při jeho normálním bodu varu, $p_o = 101,325$ kPa) měřené v intervalu relativních tlaků $p/p_o = 0,05 - 0,3$. Základem vyhodnocení je isoterma BET, ve které je třeba určit dva adjustabilní parametry (C , a_m) tak, aby experimentální závislost a vers. x byla v intervalu relativních tlaků $x \in (0,05 - 0,3)$ touto rovnicí co nejlépe vystižena. Ze získané hodnoty kapacity monovrstvy, a_m , se specifický povrch¹, S , určí podle vztahu

$$S = a_m \mathbf{A} \Sigma$$

kde a_m je kapacita monovrstvy (mol/g), \mathbf{A} je Avogadrova konstanta ($\mathbf{A} = 6,022 \cdot 10^{23}$ molekul/mol) a Σ je velikost povrchu, kterou zaujímá jedna adsorbovaná molekula adsorbátu. Pro adsorbovaný dusík při 77 K se standardně užívá hodnota² $\Sigma(N_2) = 0,162$ nm². U argonu se doporučuje $\Sigma(\text{Ar}) = 0,132$ nm². Vyjadřuje-li se adsorbované množství a a a_m jiným způsobem než pomocí látkového množství (tj. jako mol/g, mmol/g příp. $\mu\text{mol/g}$), je nutno údaje nejprve přepočíst, nebo rovnici pro výpočet

¹ Takto určený specifický povrch se obvykle označuje jako S(BET).

² Molární objem kapalného dusíku se určí z hustoty kapalného dusíku ($0,81$ g/cm³) a molekulové hmotnosti ($28,014$ g/mol) jako $34,585$ cm³/mol.

Objem krychle připadající na jednu molekulu dusíku je tedy:

$34,585 / 6,022 \cdot 10^{23} = 5,74 \cdot 10^{-23}$ cm³/molekula = $0,0574$ nm²/molekula.

Plocha jedné stěny této krychle, $\Sigma = (0,0574)^{2/3} \cdot 1,091 = 0,162$ nm²/molekula. (faktor 1,091 bere v úvahu těsnost uspořádání molekul kapalného dusíku. .

specifického povrchu příslušně adaptovat. To se týká např. populárního způsobu vyjadřování a a a_m ve formě objemu plynného adsorbátu za standardních podmínek: $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ (STP: 0°C , $101,325 \text{ kPa}$).

Určení parametrů a_m a C isotermy BET

Parametry a_m a C , pro které isoterma BET co nejlépe vystihuje experimentální adsorpční data lze určit dvojím způsobem.

Starší způsob pocházející z dob, kdy výpočetní technika nebyla k dispozici vycházel z úpravy rovnice isotermy BET, vedoucí k lineárnímu vztahu mezi experimentálně stanovovanými veličinami (a , x) a relativním tlakem adsorbátu, x (metoda linearisace). Isotherma se nejprve upravila do tvaru

$$\frac{a(1-x)}{x} = \frac{a_m C}{1+(C-1)x}$$

V dalším kroku se porovnaly převrácené hodnoty levé a pravé strany tohoto vztahu

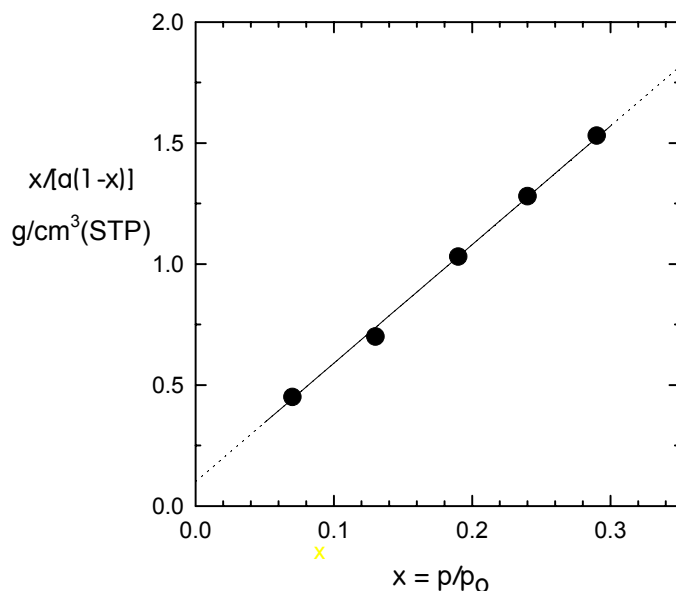
$$\frac{x}{a(1-x)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} x$$

Po vynesení experimentálních hodnot ve tvaru $x/a(1-x)$ do grafu proti x se získala přímková závislost. Metodou nejmenších čtverců (viz Dodatek) se určil úsek, $ú$, který přímka vytínala na svislé ose, a směrnice, s , přímky. Z úseku a směrnice se kapacita adsorbované monovrstvy, a_m , a konstanta C určily jako

$$a_m = \frac{1}{s + ú} \quad C = 1 + \frac{s}{ú}$$

Na obr. 4 je uvedena adsorpční isoterma dusíku na porézním skle Corning Porous Glass s válcovými póry o středním průměru 6 nm. Isotherma má hysterézní smyčku a je podle výše uvedené klasifikace typu IV. Body isotermy z intervalu x 0,05 - 0,3 jsou v obr. 8 vyneseny v souřadnicích linearizované rovnice isotermy BET. Z úseku ($ú = 0,004 \text{ g/mol}$) a směrnice ($s = 0,52 \text{ g/mol}$) vychází pro specifický povrch, S , hodnota $S = 186 \text{ m}^2/\text{g}$; druhá konstanta rovnice je $C = 131$.

Modernější metoda určení a_m a C používá nelineární regresi párů $a - x$ podle rovnice isotermy BET. Jako účelová funkce, jejíž minimalisace se provádí, se



Obr. 8
Adsorpční data pro isoterma z obr. 4
v linearisovaných souřadnicích

používá součet čtverců odchylek mezi experimentálními hodnotami adsorbovaného množství a hodnotami vypočtenými podle isotermy BET. Výhodou tohoto postupu je, že oprávněně předpokládá Gaussovo normální rozdělení chyb u adsorbovaného množství. Metoda linearisace kombinovaná s určením parametrů pomocí lineární regrese naproti tomu předpokládá, že Gaussovo normální rozdělení chyb platí pro převrácenou hodnotu adsorbovaného množství. Z rozboru chyb měření však plyne, že tento předpoklad není splněn.

Omezení při stanovení $S(\text{BET})$

Určení specifického povrchu má smysl pouze, když adsorpční isoterma je typu II nebo IV a adsorbent navíc neobsahuje mikropóry. V mikropórech totiž nedochází k postupné adsorpci ve vrstvách, jak to předpokládá rovnice BET; adsorpce probíhá mechanismem spontánního objemového zaplňování mikropórů adsorbátem v kapalně formě a rovnice BET pak neplatí. Indikátorem přítomnosti mikropórů u adsorbentů, které vykazují isotermy typu II a IV je vysoká nebo záporná hodnota konstanty C . Zpracovávají-li se experimentální data i v tomto případě podle rovnice BET, získají se velmi vysoké hodnoty specifických povrchů $S(\text{BET})$, které nemají fyzikální smysl. Tato situace je častá např. u aktivních uhlí, která často obsahují mikropóry - specifické povrchy pak mají nereálně vysoké hodnoty: 1000 - 3000 m²/g.

$S(\text{BET})$ má smysl, když adsorpční isoterma je typu II nebo IV a nejsou přítomny mikropóry.

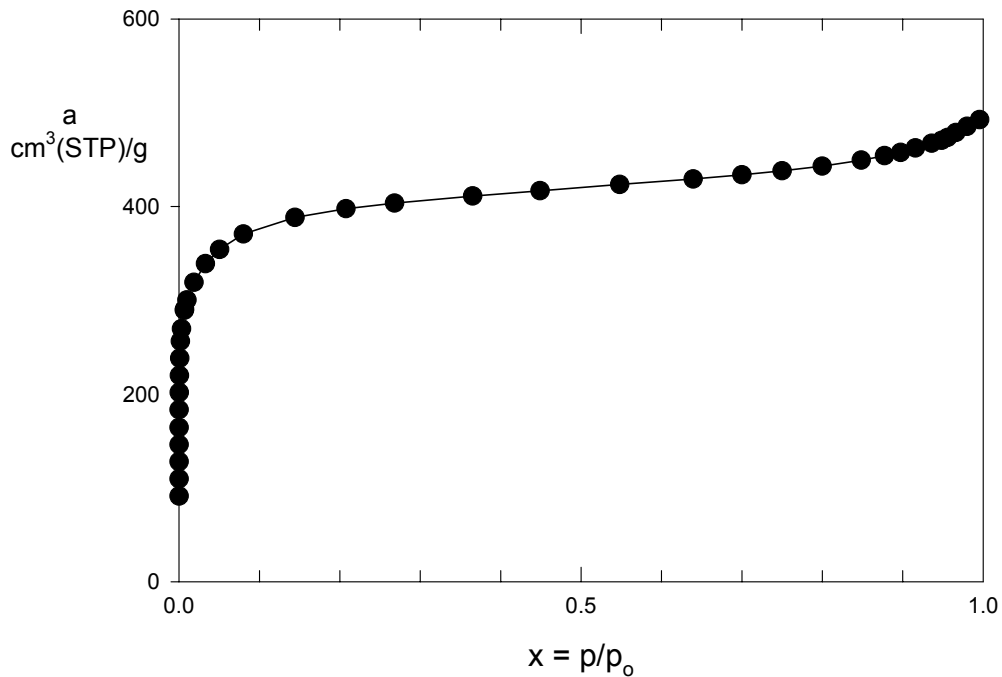
$S(\text{BET})$ mikroporézních látek nemá smysl.

Mikroporézní adsorbenty

Čistě mikroporézní adsorbenty vykazují isotermy typu I a lze je nejrozumněji charakterizovat nikoliv specifickým povrchem, nýbrž celkovým objemem mikropórů, V_{mi} (cm³/g). Tento objem lze určit z adsorbovaného množství, které přísluší vodorovné části isotermy, a_{mi} (mol/g), po přepočtu pomocí molárního objemu kapalného adsorbátu při teplotě měření (při 77 K platí pro kapalný dusík $V = 34,6 \text{ cm}^3(\text{liquid})/\text{mol}$)

$$V_{\text{mi}} = a_{\text{mi}} V$$

Takový případ je zachycen na obr. 9. Při použití linearisace se z isotermy BET získá $C = 50$ a $S(\text{BET}) = 555 \text{ m}^2/\text{g}$. Ve skutečnosti se jedná o mikroporézní adsorbent s objemem mikropórů okolo 0,25 cm³/g.



Obr. 9

Isoterma mikroporézního adsorbentu (typ I)

Porézní látky s mikropóry a mesopóry

V častých případech, kdy adsorbent obsahuje jak mesopóry, tak mikropóry, je výsledná isoterma jakoby součtem isotermy I. a IV. (příp. II.) typu (isoterma tohoto typu je ilustrována na obr. 9.) Pak je nutno pracovat jiným způsobem. Lze použít porovnávací metody nebo postup s tříparametrovou (modifikovanou) isothermou BET. Další možností je experimentální odstínění mikropórů.

Skupina metod analýzy mikropórů vychází z porovnání adsorpčních dat na zkoumaném vzorku a na standardním neporézním vzorku se stejným, nebo alespoň podobným, chemickým charakterem. Je tedy třeba zabývat se v první řadě standardními isothermami, které jsou základem těchto metod.

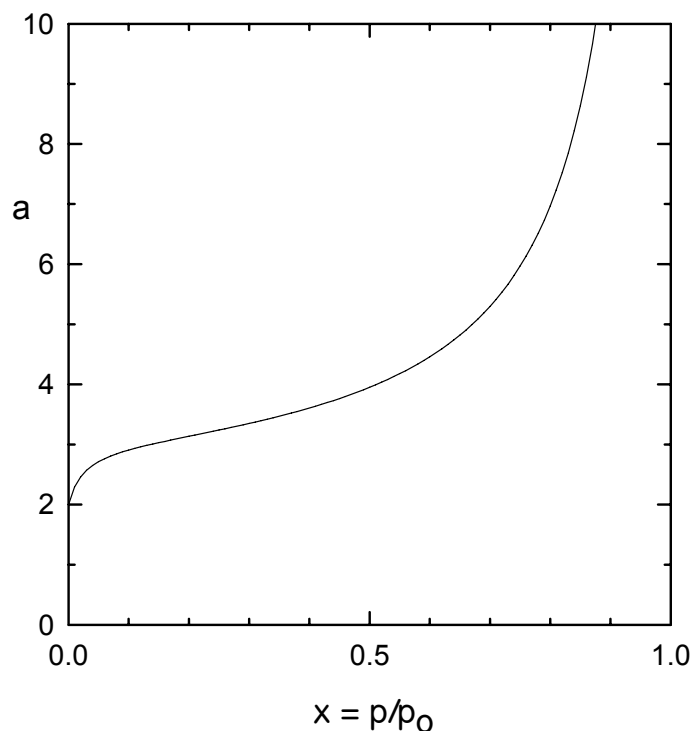
Standardní isothermy¹

Standardní isothermy se nejčastěji vyjadřují jako závislost tloušťky adsorbované vrstvy adsorbátu (nejčastěji dusíku při 77 K), t , na relativním tlaku adsorbátu, x , nebo jako závislost počtu adsorpčních vrstev, n , na x . Počet adsorpčních vrstev, n , je přímo dán poměrem a/a_m . Tloušťka adsorbované vrstvy adsorbátu, t , je rovna součinu počtu adsorpčních vrstev a tloušťky jedné adsorbované vrstvy, τ .

$$n = \frac{a}{a_m}$$

$$t = n\tau$$

¹ Angl.: master isotherm



Obr. 10
Isotherma látky s mikropóry a mesopóry
Kombinace isotermy typu I a IV, případně I a II

Obvykle se jako tloušťka jedné adsorpční vrstvy dusíku při 77 K, $\sigma(N)$, uvažuje hodnota² $\sigma(N) = 0,354$ nm.

Experimentální stanovení adsorpční isotermy na neporézním vzorku není jednoduché. Protože specifický povrch neporézního vzorku je velmi malý, je třeba používat značně vysoké navážky standardního vzorku. Velikost navážky je však omezena konstrukcí přístroje a jeho citlivostí na adsorbované množství. Obvykle je třeba pro tato měření konstruovat speciální přístroje. Získaná data se vystihují empirickou rovnicí typu $n = f(x)$ nebo $t = f(x)$.

Existuje řada standardních isoterem, zde uvádíme několik nejčastěji používaných pro adsorpci dusíku při 77 K.

² $\sigma(N) = \frac{V(N)}{[\sigma(N)A]} = \frac{34,59 \text{ (cm}^3/\text{mol)}}{[0,162 \text{ (nm}^2/\text{molekula)} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ (molekula/mol)}]} = 0,354 \text{ nm}$. $V(N)$ je molární objem kapalného dusíku, $\sigma(N)$ plocha, kterou zaujímá adsorbovaná molekula dusíku na povrchu a A Avogadrovo číslo.

Halseyova rovnice¹

$$t = \sigma(N) \left(\frac{-5}{\ln(x)} \right)^{1/3}$$

Rovnice Harkinse a Jury²

$$t = \sqrt{\frac{0,1399}{0,0340 - \log(x)}} \quad t \text{ v nm}$$

Rovnice doporučená firmou Micromeritics³ (USA)

$$t = 0,276 \left(\frac{-5,885}{\ln(x)} \right)^{0,399} \quad t \text{ v nm}$$

Rovnice Lecloux a Pirarda; tito autoři studovali řadu neporézních vzorků s konstantami C z isotermy BET, C(BET), v intervalech 20-30, 30-40, 40-100, 100-300 a C > 300. Jako jediní uvádějí tloušťku adsorbovaného filmu dusíku v závislosti na C(BET) a x, tj. t=t(C,x). U ostatních rovnic není zřejmé, pro jaké C(BET) platí.

$$\begin{aligned} &\text{pro } x < 0,6 \\ &t = 0,354 \frac{(0,95x)C}{1 - (0,95x)} \frac{1 - 5,18(0,95x)^{4,18} + 4,18(0,95x)^{5,18}}{1 + (C - 1)(0,95x) - C(0,95x)^{5,18}} \quad t \text{ v nm} \\ &\text{pro } x > 0,6 \\ &t = 0,276 \left(\frac{-5,885}{\ln(x)} \right)^{0,399} \end{aligned}$$

V obr. 11 jsou porovnány standardní isotermy podle Halseye, Harkinse a Jury a Micromeritics.

Obr. 12 a 13 znázorňují standardní isotermy Lecloux a Pirarda⁴⁻⁵, včetně vlivu parametru C(BET).

Základ porovnávacích metod

Je-li zkoumaný vzorek neporézní a adsorpční isoterma tohoto vzorku je v oblasti platnosti isotermy BET (tj. $x \in (0,05-0,30)$), a nezahrnuje tedy kapilární kondensaci, pak by isoterma zkoumaného vzorku měla být jen násobkem standardní isotermy. Násobící koeficient by měl být roven poměru specifického povrchu zkoumaného vzorku a vzorku standardního. Toto je dobře patrné, porovnáme-li isotermy BET pro oba vzorky. Jestliže konstanta C(BET) je pro oba vzorky stejná, pak

¹ G. Halsey: J. Chem. Phys. **16**, 931 (1948).

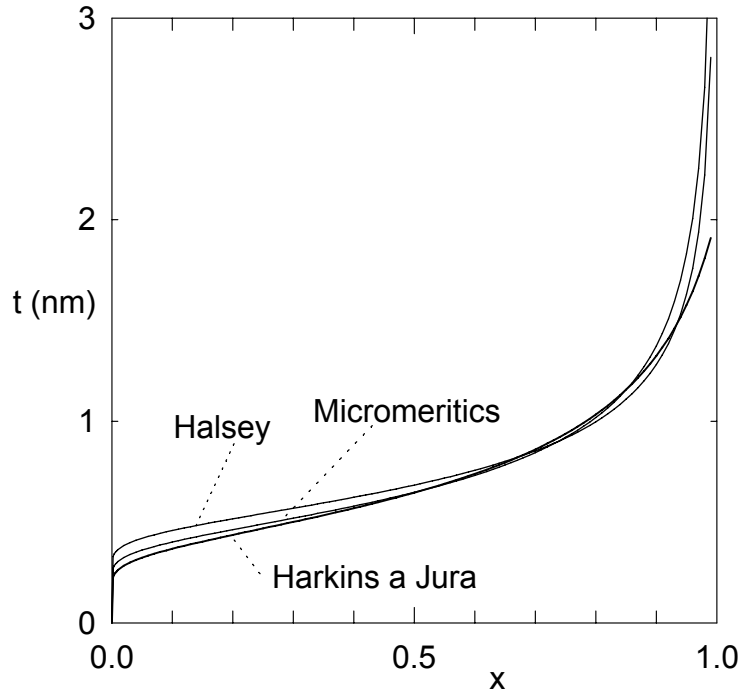
² W. D. Harkins a G. Jura: J. Chem. Phys **11**, 431 (1943).

³ Instruction Manual, DigiSorb 2600, Micromeritics (1985).

⁴ A. Lecloux a P. Pirard: J. Colloid Interface Sci. **70**, 265 (1979).

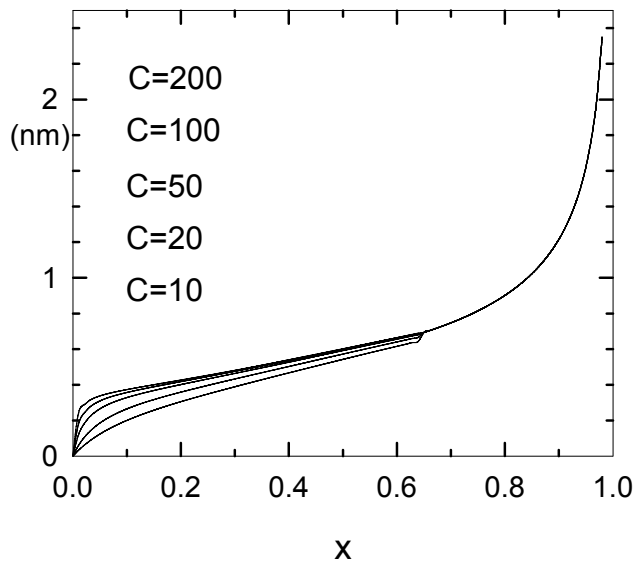
⁵ A. Lecloux, J. R. Anderson a M. Boudart (Eds.): Catalysis in Science and Technology, Springer, Berlin (1981), str. 171.

$(a)_{\text{vzorek}} / (a)_{\text{standard}} = (a_m)_{\text{vzorek}} / (a_m)_{\text{standard}} = \frac{[S(\text{BET})]_{\text{vzorek}}}{[S(\text{BET})]_{\text{standard}}}$. Místo zjišťování, zda adsorbovaná množství ve zkoumaném vzorku a standardním vzorku při stejném

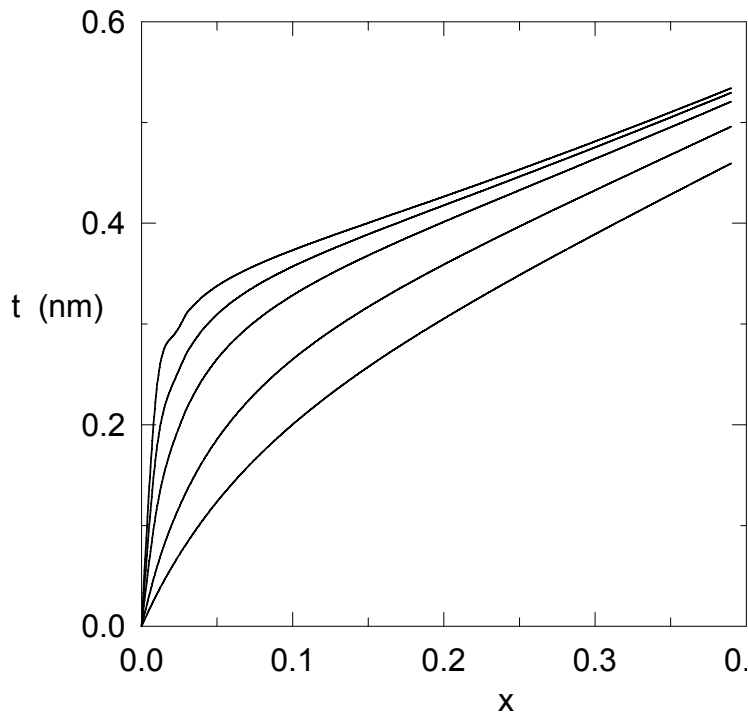


Obr. 11
Standardní isoterma Halseye, Harkinse a Jury a podle Micromeritics

relativním tlaku jsou ve stále stejném poměru, je výhodnější vynést do grafu adsorbované množství na zkoumaném vzorku, $(a)_{\text{vzorek}}$, proti adsorbovanému množství na standardním vzorku, $(a)_{\text{standard}}$, při stejném relativním tlaku, x . Pak bychom měli dostat přímkovou závislost procházející počátkem se směrnicí udávající poměr specifických povrchů $\frac{[S(\text{BET})]_{\text{vzorek}}}{[S(\text{BET})]_{\text{standard}}}$. Ukazuje se však jako výhodnější používat místo adsorbovaného množství na standardním vzorku, $(a)_{\text{standard}}$, veličinu tomuto množství úměrnou.



Obr. 12
Standardní isotermy podle Lecloux a Pirarda



Obr. 13
Standardní isotermy podle
Lecloux a Pirarda
(podrobnější zobrazení)

Metoda α -plot

U této varianty porovnávací metody se místo adsorbovaného množství na standardním vzorku, $(a)_{\text{standard}}$, používá poměr $[a/a(0,4)]_{\text{standard}}$.

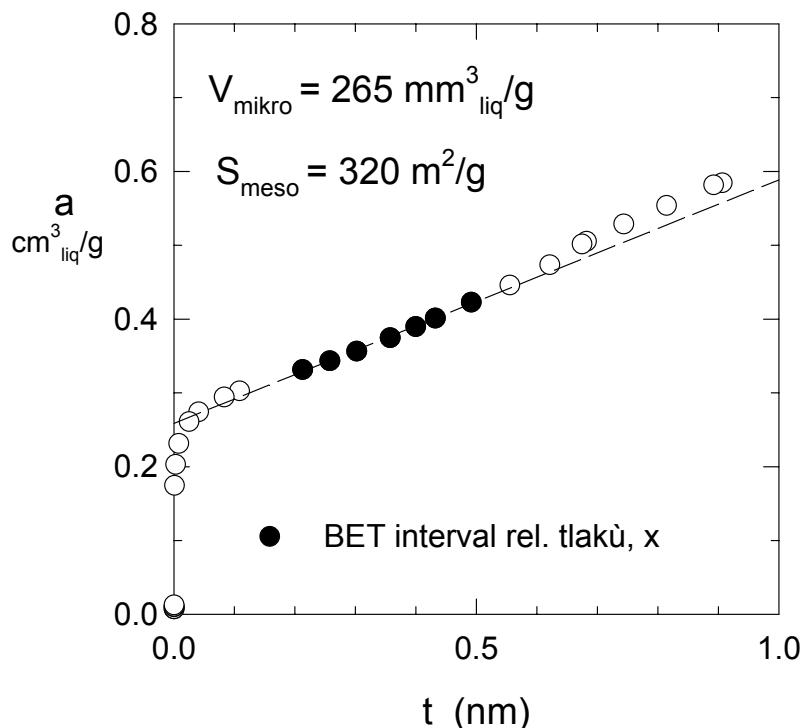
Metoda t -plot

Tato metoda využívá tloušťku adsorbovaného filmu, $(t)_{\text{standard}}$ místo adsorbovaného množství na standardním vzorku, $(a)_{\text{standard}}$,

Jestliže zkoumaný vzorek obsahuje mikropóry, neprochází přímkou vystihující adsorpční data na zkoumaném vzorku počátkem, ale vytíná na ose $(a)_{\text{vzorek}}$ kladný úsek, který (po případném přepočtu na objem kapaliny) udává objem mikroporů. Směrnice této přímky (opět po přepočtu) pak udává specifický povrch mesoporů. Obr. 14 ilustruje tuto situaci. Je patrné, že body pro relativní tlaky, x , vyšší než horní hranice intervalu BET se odchylují od přímky, která prochází body v tomto intervalu. To je důsledkem zvýšené adsorpce na zkoumaném vzorku vlivem kapilární kondensace.

Specifický povrch určený ze směrnice přímky, $325 \text{ m}^2/\text{g}$, se značně liší od hodnoty $S(\text{BET}) = 822 \text{ m}^2/\text{g}$, která vyplývá z přímého použití isotermy BET, kde konstanta $C(\text{BET}) = -82.2$ (podle modifikované isotermy BET: $C = 45$).

Jak již bylo uvedeno, základem porovnávacích metod je požadavek, aby byla použita standardní isoterma látky se stejným chemickým charakterem jako zkoumaný vzorek. Tento požadavek precizovali Lecloux a Pirard, kteří navrhli, aby shoda chemického charakteru zkoumaného vzorku a standardního vzorku byla vyjádřena stejnou konstantou $C(\text{BET})$. Tzn. při použití porovnávacích metod by se mělo pracovat se standardní isothermou, která má stejnou konstantu $C(\text{BET})$. Zde se



Obr. 14
t-plot

však dostáváme do logického kruhu. V případě, že zkoumaný vzorek obsahuje i mikropóry určí se při použití isotermy BET na standardním vzorku nesprávná hodnota $C(\text{BET})$. Tento nedostatek odstraňuje tříparametrová (nebo modifikovaná) isoterma BET.

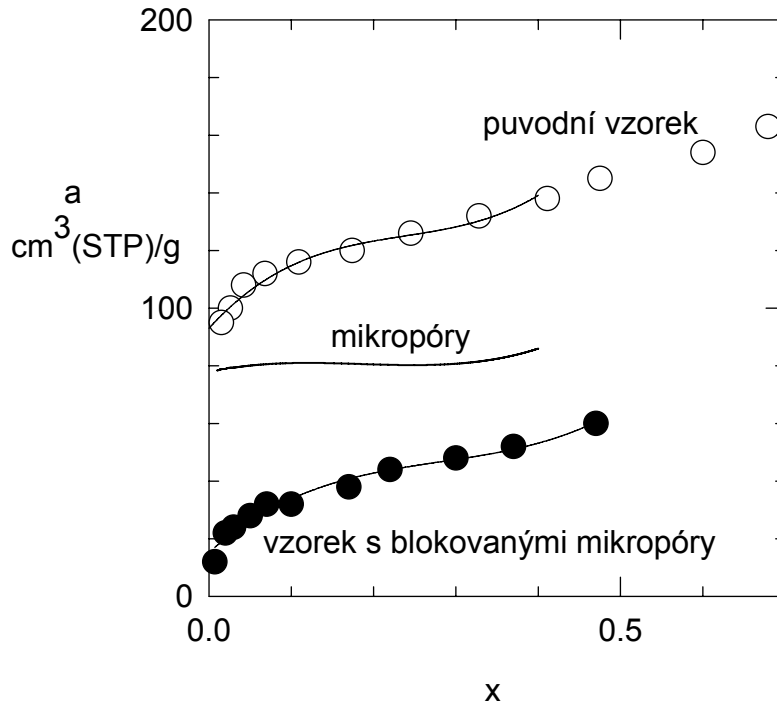
Experimentální odstínění mikropórů

Sing¹ prokázal, že mikropóry lze zaplnit n-nonanem a z rozdílu adsorpce dusíku při 77 K vzorku s nezaplňenými a zaplňenými mikropóry je možno určit isotermy adsorpce dusíku pouze v mikropórech. Pracovní postup byl následující:

1. Nejprve byla změřena adsorpční isoterma dusíku při 77 K. Přitom došlo k adsorpci jak v mikropórech, tak v mesopórech.
2. V dalším kroku byl na vzorku adsorbován n-nonan. Evakuací při 150°C byl odstraněn n-nonan z mesopórů.
3. Poslední experimentální krok spočíval v určení adsorpční isotermy dusíku při 77 K (adsorpce v mesopórech).
4. Z rozdílu isoterem podle bodů 1 a 3 byla získána isoterma dusíku v mikropórech.

Obr. 15 uvádí isotermy podle bodů 1, 3 a jejich rozdíl 4, který odpovídá mikropóřům.

¹ S. J. Gregg a K. S. W. Sing: Surface Area and Porosity. 2. vydání, Butterworth (19!!).



Obr. 15

Adsorpce dusíku na původním vzorku, na vzorku s blokovánými mikropóry a rozdíl obou hodnot

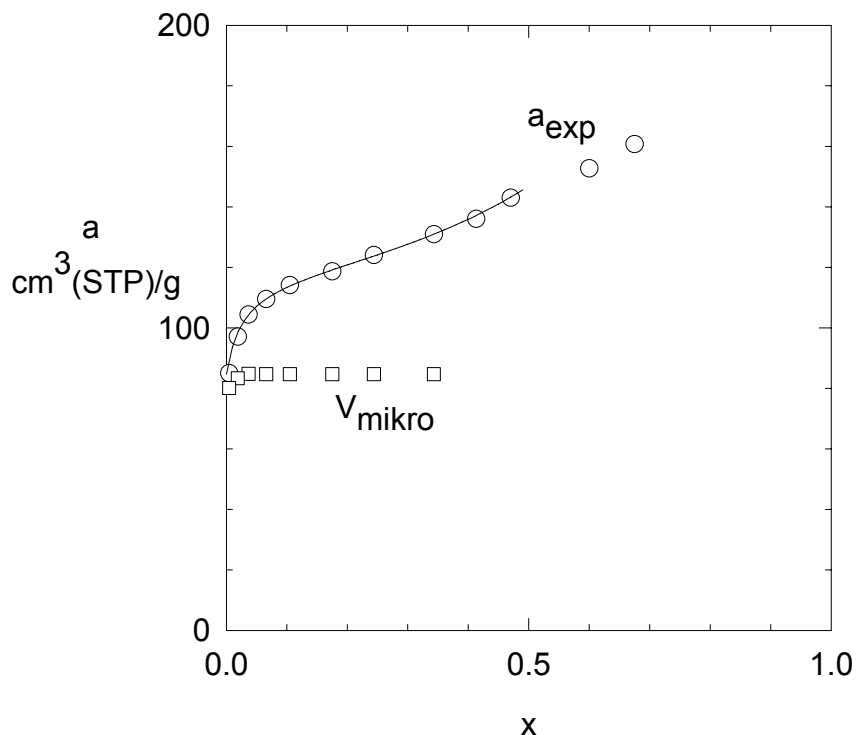
Tříparametrová (modifikovaná) isoterma BET

Složitost experimentálního blokování mikropórů a logický nedostatek porovnávacích metod odstraňuje modifikovaná isoterma BET. Její tvar

$$a = V_{\text{mikro}} + \frac{a_m Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]}$$

kde V_{mikro} je objem mikropórů, vychází z představy, že v intervalu relativních tlaků $x \in (0, 0,05)$ dojde k úplnému zaplnění mikropórů a v intervalu platnosti klasické isotermy BET, tj. $x \in [0,05 \div (0,25-35)]$, již probíhá jen vícevrstvá adsorpce. Aplikace modifikované isotermy BET vyžaduje určení všech tří parametrů, V_{mikro} , a_m a C , nelineárním optimalizačním postupem. Účelovou funkcí, která se při optimalisaci minimalisuje, je součet čtverců odchylek experimentálních a vypočtených adsorbovaných množství. Optimalisace probíhá velmi dobře, pokud v intervalu $x \in (0,05 \div 0,30)$ je dostatečný počet experimentálních bodů.

Na obr. 16 jsou vidět výsledky optimalisace podle modifikované isotermy BET s použitím dat, která Sing získal před blokováním mikropórů n-nonanem.. Plná čára představuje vypočtenou závislost $a - x$, prázdná kolečka značí experimentální údaje. Získaný objem mikropórů, V_{mikro} , dobře souhlasí s výsledky, které Sing získal blokováním mikropórů n-nonanem.



Obr. 16
Použití modifikované isotermy BET na Singova data

Následující tabulka srovnává výsledky analýzy dvou mikroporézních vzorků Singovou metodou blokování mikropórů n-nonanem a přímým použitím modifikované isotermy BET.

	Vzorek Mogul I		Vzorek rutil	
	blokování mikropórů	modifikovaná isoterma BET	blokování mikropórů	modifikovaná isoterma BET
V_{mikro} cm^3/g	0,105	0,130	0,018	0,017
a_m $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$	26	31	6,6	7,0
C(BET)	59	38	101	21

Je patrná dobrá shoda výsledků obou metod. Příčinou poměrně nízkých hodnot C(BET) plynoucích z modifikované rovnice BET je skutečnost, že vícevrstvá adsorpce probíhá na povrchu, do kterého ústí mikropóry zaplněné n-nonanem.

Distribuce velikosti pórů

U porézních látek (katalyzátorů, nosičů, adsorbentů, membrán aj.) je často třeba znát nejen celkový objem pórů, ale i rozdělení tohoto objemu podle velikosti pórů, tzn. určit jaký objem pórů přísluší pórům různé velikosti (přesněji: pórům, jejichž velikost leží v určitém úzkém intervalu velikostí). To je složitý problém, neboť póry jsou co do tvaru, velikosti i délky značně rozdílné a navíc jsou vzájemně propojené. Je proto zřejmé, že detailní a kvantitativní popis porézní struktury lze jenom těžko získat. Z tohoto důvodu se vychází z velmi zjednodušených modelových představ o tvaru, velikosti a uspořádání pórů. Prakticky všechny používané modely pracují s představou přímých válcových pórů s kruhovým průřezem. Navíc se obvykle předpokládá, že póry se vzájemně neprotínají a liší se pouze poloměrem. Úkolem pak je zjistit, jaký objem mají póry s poloměry ležícími v určitém intervalu poloměrů v modelovém porézním prostředí, kterým se reálná porézní látka nahrazuje.

Existují dvě standardní, obecně používané metody: vyhodnocení distribuce pórů z adsorpční nebo desorpční větve isotermy fyzikální adsorpce dusíku a tlaková rtuťová porozimetrie.

Kelvinova rovnice

Kelvinova rovnice udává tlak nasycených par, p , nad (zakřiveným) povrchem opoloměru křivosti, r , pro kapalinu, jejíž tlak nasycených par nad rovným povrchem je p_0 .

$$\ln(p/p_0) = \frac{2\gamma V \cos(\theta)}{r_k RT}$$

R je plynová konstanta ($R = 8,314 \text{ J/mol K}$), T teplota (K) a r_k poloměr křivosti povrchu ($r_k > 0$ pro vypuklý povrch, např. u kapky; $r_k < 0$ pro vydutý povrch, např. meniskus), V je molární objem kapaliny, γ povrchové napětí kapaliny a θ úhel smáčení. Pro dusík při 77,4 K je $\theta = 0$ (tzn. $\cos(\theta) = 1$), $\gamma = 8,88 \text{ mPa}\cdot\text{m}$, $V = 34,68 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$ (= 760 Torr). Následující tabulka udává vztah mezi relativním tlakem, $x = p/p_0$, a poloměrem křivosti, r_k , pro menisky různého typu.

Meniskus	Vztah $r_k - x$
Kulový vypuklý (kapka)	$r_k = 0,953/\ln(x)$
Kulový vydutý (pór)	$r_k = 0,953/(-\ln(x))$
Válcový vydutý (pór)	$r_k = 0,953/(-2 \ln(x))$

Další tabulka ukazuje zvýšení ($x > 1$), nebo snížení ($x < 1$) tlaku nasycených par nad povrchy s různou křivostí.

r_k (nm)	$x = p/p_0$		
	nad kapkou	nad kulovým vydutým meniskem	nad válcovým vydutým meniskem
1	2.592	0.386	0.629
2	1,610	0,621	0,788
5	1,210	0,826	0,909
10	1,100	0,909	0,953
20	1,049	0,953	0,976
50	1,019	0,981	0,991
100	1,010	0,991	0,995
200	1,005	0,995	0,998
500	1,002	0,998	0,999
1000	1,001	0,999	0,9995

Kelvinova rovnice byla odvozena pro kapalinu jako kontinuum. Její platnost na molekulární úrovni není prokázána.

Distribuční křivky pórů

Diferenciální distribuční funkce objemu pórů podle poloměru, $f(r)$, je definována tak, že $f(r)dr$ udává objem pórů (na 1 g vzorku) s poloměry mezi $r-dr$ a $r+dr$. $f(r)dr$ je tedy diferenciální objem pórů s poloměrem okolo r , $f(r)dr = dV(r)$.

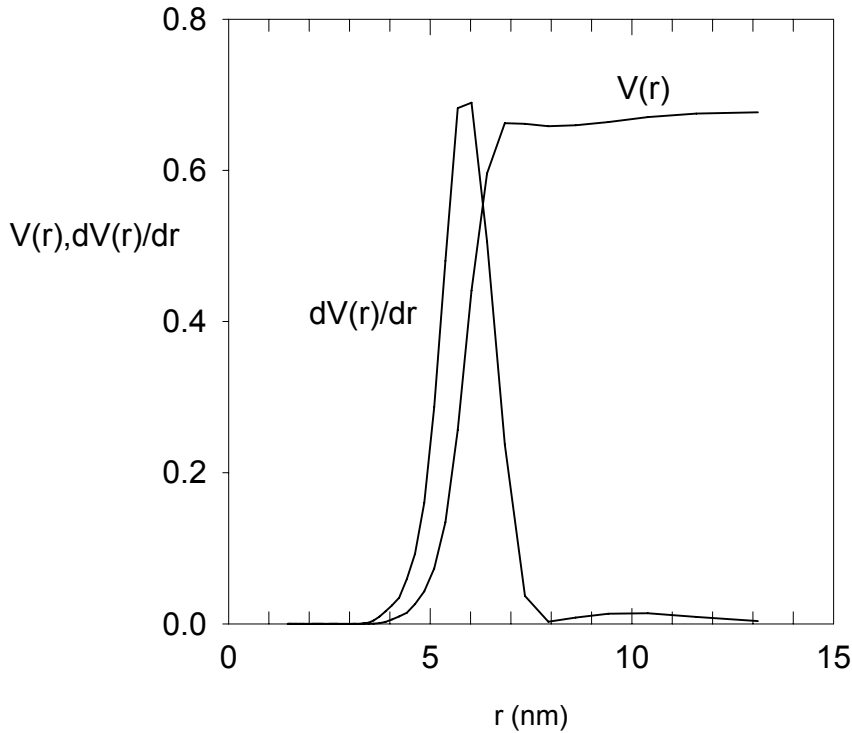
Integrální distribuční funkce objemu pórů podle poloměru, $V(r)$, určuje objem pórů (v 1 g vzorku) s poloměry menšími než r . Mezi funkcemi $V(r)$ a $f(r)$ zřejmě platí následující vztah:

$$f(r) = \frac{dV(r)}{dr}$$

Podobně lze psát

$$V(r) = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f(r)dr$$

kde r_{\min} a r_{\max} jsou poloměry nejmenších a největších pórů ve vzorku. Diferenciální a integrální distribuční funkce jsou ilustrovány na obr. 17, ze kterého je dobře vidět, že vztah mezi nimi je vztah derivace a integrálu.



Obr. 17
Integrální a diferenciální distribuce pórů

Desorpce dusíku

Při fyzikální adsorpci dusíku nastává při vyšších relativních tlacích, x , v pórech vícevrstvá adsorpce, při které se tloušťka adsorbovaných vrstev na (vnitřních) stěnách pórů neustále zvyšuje. V určitém okamžiku poloměr křivosti válcového rozhraní mezi adsorbovanou vrstvou a plynným adsorbátem poklesne natolik, že tlak nasycených par adsorbátu nad tímto rozhraním se vyrovná tlaku adsorbátu. (Vztah mezi tlakem páry nad zakřiveným rozhraním kapalina-plyn a poloměrem křivosti tohoto rozhraní poskytuje Kelvinova rovnice). Další (diferenciální) zvýšení tlaku adsorbátu pak vede ke kondensaci adsorbátu, kterým se pór zcela vyplní; tento jev se označuje jako kapilární kondensace. Protože tlak par nad zakřiveným povrchem je tím vyšší, čím je poloměr křivosti rozhraní kapalina - pára menší, nastává kapilární kondensace nejdříve v nejúžších pórech. Při $x \rightarrow 1$ bude kapilární kondensace ukončena ve všech pórech a celý prostor pórů bude zaplněn zkondenzovaným adsorbátem. Rozhraní mezi kapalným a plynným adsorbátem bude ležet u ústí pórů a bude mít polokulový vydutý tvar. Jestliže nyní snižujeme po malých krocích tlak plynného adsorbátu, dojde při určitém tlaku adsorbátu k vypaření zkondenzovaného

adsorbátu z nejširších pórů; na stěnách pórů zůstane pouze tenký adsorbovaný film adsorbátu. póry, ze kterých kapilární kondenzát zmizí jsou ty, v nichž tlak par adsorbátu nad meniskem u ústí póru je větší než nastavený tlak plynného adsorbátu. Vztah mezi tenzí par adsorbátu a poloměrem polokulového menisku kondenzovaného adsorbátu udává následující forma modifikované Kelvinovy rovnice

$$r - t = \frac{-2\gamma V \cos\theta}{RT \ln(x)}$$

kde γ je povrchové napětí kapalného adsorbátu, V jeho molární objem, θ úhel smáčení (obvykle adsorbát dokonale smáčí porézní látku, takže $\theta = 0$ a $\cos\theta = 1$), r je poloměr póru, T teplota, R plynová konstanta, t tloušťka adsorbovaného filmu adsorbátu na stěnách póru (viz kapitola „Standardní isotermy“) a x je uvažovaný relativní tlak plynného adsorbátu. U válcového póru označuje člen $r - t$ poloměr jádra zkondenzované kapaliny v póru, pro který snížení tlaku nasycených par udává nemodifikovaná Kelvinova rovnice (r_k).

Pro zadaný relativní tlak, x , určuje modifikovaná Kelvinova rovnice takový poloměr pórů, že z pórů s větším poloměrem je jádro kapilárního kondenzátu již odstraněno (na stěnách pórů však zbývá adsorbovaný film adsorbátu, jehož tloušťka závisí na relativním tlaku, x). Měříme-li tedy desorbované množství pro postupně nižší a nižší relativní tlaky, x , můžeme určit objem pórů s poloměrem větším, než odpovídá uvažovanému tlaku. Derivováním této kumulativní distribuční křivky dospějeme k frekvenční křivce rozdělení objemu pórů podle poloměru, analogicky jako u rtuťové porozimetrie.

Metoda Barreta, Joynera a Halendy (BJH) ¹

Způsob výpočtu kumulativní distribuce pórů, označovaný jako BJH, zobecnil Roberts². Výpočet lze provést pro modelovou představu válcových pórů a šterbinových pórů, v dalším bude uveden postup výpočtu pro válcové póry. Výpočet má následující kroky:

1. Desorpční isoterma zkoumaného vzorku se nejprve vyjádří jako adsorbovaný objem kapaliny.
2. Relativní tlak se nahradí poloměry pórů, $r = r_k + t$, s použitím Kelvinovy rovnice (pro r_k) a rovnice pro tloušťku adsorbovaného filmu adsorbátu (t).
3. Pro řadu skupin pórů s poloměry bodu 2, r_j ($j = 1, 2, \dots$) se určí desorbované množství adsorbátu, $w_j = a_{\max} - a_j$ ($j = 1, 2, \dots$), kde a_{\max} je nejvyšší adsorbované množství a a_j je adsorbované množství při relativním tlaku, který odpovídá skupině pórů s poloměrem r_j .
4. Objem pórů V_j se určí jako

$$V_j = Q_{jj} \left(w_j - \sum_{i=1}^{j-1} \frac{V_i}{Q_{ij}} \right)$$

kde matice Q má prvky Q_{ij}

¹ E. P. Barret, L. G. Joyner a P. B. Halenda: J. Am. Chem. Soc. **73**, 373 (1951).

² B. F. Roberts: J. Colloid Interf. Sci. **23**, 266 (1967).

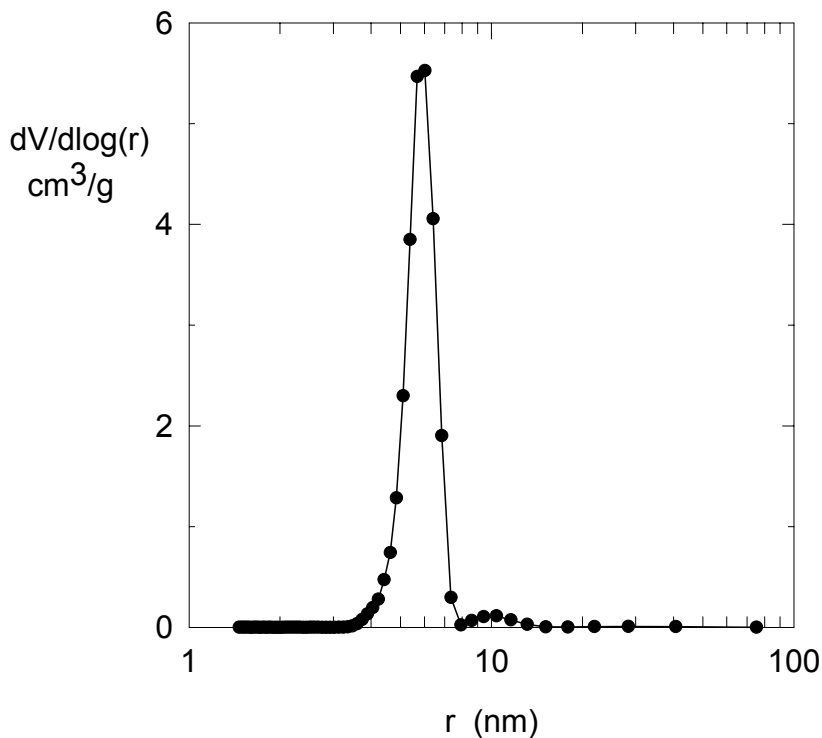
$$Q_{i,j} = \left(\frac{r_i}{r_i - t_j} \right)^2$$

kteřé představují přepoččet desorbovaného objemu při j-tém desorpčním kroku z i-tého póru (i-té skupiny pórů) na objem póru V_i .

5. Objem největších pórů, V_1 , s poloměrem r_1 se vypočte jako první: $V_1 = Q_{1,1}w_1$. Objem další skupiny pórů s menším poloměrem, r_2 , se určí jako $V_2 = Q_{2,2}[w_2 - (V_1/Q_{1,2})]$. Tímto způsobem se postupuje ve všech skupinách pórů a při každém kroku se využívají již napočítané objemy skupin pórů s vyšším poloměrem.

Přesto, že výpočet je naznačen pro desorpční větev isotermy, lze jej aplikovat i na adsorpční větev. V obou případech se však postupuje po isotermě od nejvyšších relativních tlaků k nižším. Dodnes panuje nejistota, která z větví isotermy se pro výpočet distribuce pórů hodí nejlépe. Všeobecný názor však je, že k výpočtu se hodí pouze isotermy typu II nebo IV.

Na obr. 18 je uvedena tímto způsobem určená diferenciální distribuční křivka objemu pórů porézního skla CPG-80, jehož isoterma byla uvedena na obr. 4.



Obr. 18

Diferenciální distribuce pórů CPG-80

Vypočteno metodou podle Robertse z desorpční větve isotermy

Elegantně shrnul uvedený algoritmus Sato¹, který formuloval úlohu jako řešení integrální rovnice pro hledanou distribuční funkci $f(r)$ při znalosti adsorpční isotermy $a(x)$:

$$a(x) = \int_{(r_k)_{\min}}^{r_k(x)} f(r) dr + \int_{r_k(x)}^{(r_k)_{\max}} f(r) \left(\frac{r}{r - t(x)} \right)^2 dr$$

¹ S. Sato: J. Chem. Eng. Japan **21**, 534 (1988).

Způsob podle Robertse je ve skutečnosti postupným numerickým řešením této rovnice.

Distribuce pórů podle BJH předpokládá že póry jsou neprotínající se válce nebo štěrbin.

Distribuce mikropórů

Modifikovaná isoterma BET a porovnávací metody dovolují určit pouze celkový objem mikropórů. Pro mnohé účely je tato informace dostačující, nicméně někdy by bylo třeba znát i distribuci velikosti těchto pórů. Teprve v posledních dvou desetiletích se podařilo vypracovat postupy, které integrální distribuci mikropórů mohou poskytnout. Základní myšlenka spočívá v představě, že objemově se při určitém relativním tlaku, x , zcela zaplní mikropóry určité velikosti. K určení distribuce mikropórů je proto třeba splnit dvě podmínky:

- a) je třeba získat adsorpční isoterma za velmi nízkých relativních tlaků
- b) najít vztah mezi tlakem, x , a velikostí mikropórů.

Moderní komerční přístroje pro snímání adsorpčních isoterem fyzikální adsorpce mohou pracovat až do relativních tlaků $x \approx 10^{-6}$ případně 10^{-8} .

Vztah mezi relativním tlakem a velikostí pórů byl nejprve odvozen Horvathem a Kawazoem¹ pro dušík při 77 K a štěrbinové póry uhlíkatých adsorbentů (velikost pórů je určena šířkou štěrbin, L). Při odvození byla využita zjednodušená metoda statistické fyziky.

Vztah má tvar

$$\ln(x) = \frac{A}{RT} \frac{\kappa}{\sigma^4(L - 2d_o)} \left[\frac{\sigma^4}{3(L - d_o)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(L - d_o)^9} - \frac{\sigma^4}{3d_o^3} + \frac{\sigma^{10}}{9d_o^9} \right]$$

kde A je Avogadrovo číslo ($6,022 \cdot 10^{23}$ molekula/mol), R universální plynová konstanta ($8,31441 \cdot 10^7$ erg/mol K), T teplota lázně, $\sigma = (Z_A + Z_S)/2$ kde Z_A a Z_S jsou rovnovážné vzdálenosti jader adsorbátu a adsorbentu při nulové energii interakce, L šířka štěrbin (od jádra adsorbentu k jádru adsorbentu), $d_o = (D_A + D_S)/2$ kde D_A značí průměr molekuly adsorbátu a D_S průměr atomu adsorbentu a κ interakční parametr (viz tabulka).

Pro válcové póry vypracovali analogický vztah Saito a Foley².

$$\ln(x) = \frac{3}{4} \pi \frac{A}{RT} \frac{\kappa}{d_o^4} \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{1}{k+1} \left(1 - \frac{d_o}{r}\right)^{2k} \left\{ \frac{21}{32} \alpha_k \left(\frac{d_o}{r}\right)^{10} - \beta_k \left(\frac{d_o}{r}\right)^4 \right\} \right]$$

kde r je poloměr válcového póru, T teplota lázně a

$$\alpha_k = \left(\frac{-4,5 - k}{k} \right)^2 \alpha_{k-1} \quad \alpha_0 = 1$$

¹ G. Horvath a K. Kawazoe: J. Chem. Eng. Japan **16**(6), 470 (1983).

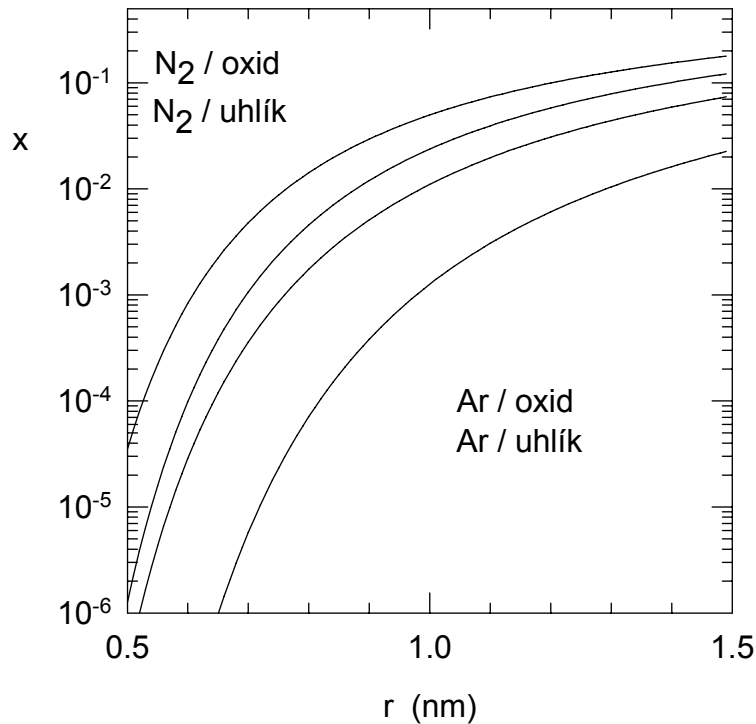
² A. Saito a H. C. Foley: AIChE J. **37**(3), 429 (1991).

$$\beta_k = \left(\frac{-1,5 - k}{k} \right)^2 \beta_{k-1} \quad \beta_0 = 1$$

	Ar (při 87,3 K)	N ₂ (při 77,15 K)
$\kappa \cdot 10^{-43}$ erg/cm ⁴	uhlík - 5,89 zeolit - 3,19	uhlík - 6,53 zeolit - 3,49
D _A nm	0,300	0,295
Z _A nm	0,2574	0,2530

Adsorbent	D _S nm	Z _S nm
Alumofosfát	0,260	0,2232
Alumosilikát	0,276	0,2369
Uhlík	0,340	0,2918
Zeolit	0,304	0,2609
Jiné	0,300	0,2575

Uvedené vztahy nejsou rozřešeny vzhledem k velikosti pórů; pro zadaný relativní tlak je třeba řešit nepříliš jednoduché rovnice typu $x = f(r)$, případně $x=f(L)$.
Závislosti $x - r$ pro válcové póry jsou uvedeny na obr. 19.



Obr. 19

Relativní tlak, x , při kterém se spontánně objemově zaplňují válcové póry o poloměru r

Teorie hustotního funkciónálu – DFT

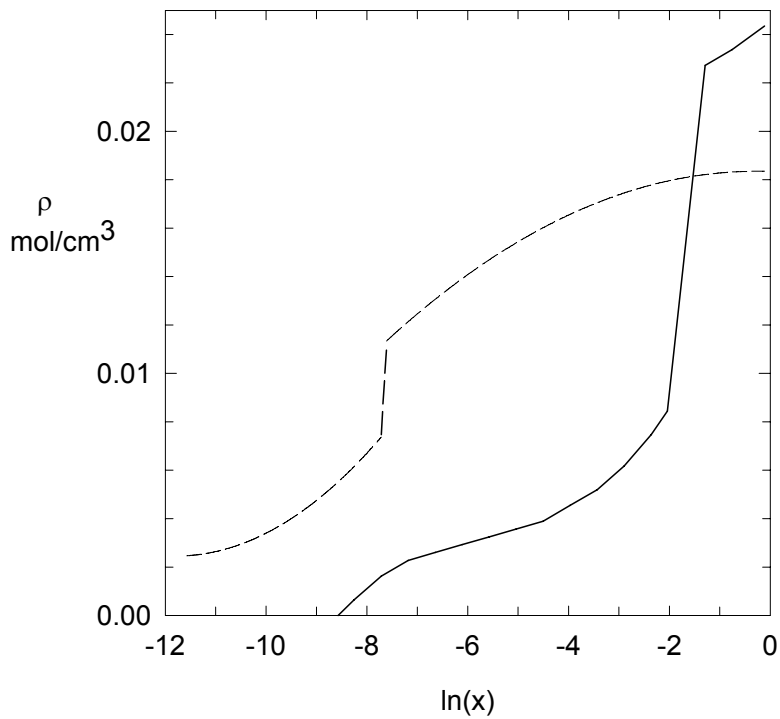
Zcela nedávno vypracovali Seaton, Walton a Quirke¹ a Olivier a Conklin² nový způsob analýzy adsorpčních isoterem. Metodami statistické fyziky vypočetli pro zadaný relativní tlak hustotu adsorbátu v póru definovaného tvaru a velikosti pro adsorbent určitého chemického složení. Výsledky složitých a časově náročných výpočtů (hodiny na počítači WAX 3000) vyjádřily ve formě adsorpčních isoterem pro řadu velikostí pórů (zhruba 100 velikostí). Přitom nebylo třeba brát odděleně v úvahu objemové zaplňování mikropórů, vícevrstvou (BET) adsorpci ani kapilární kondensaci, protože statisticko-fyzikální popis tyto jevy v sobě (implicitně) obsahuje.

Obr. 20 ilustruje tyto isotermy pro případ adsorpce dusíku při 77 K v štěrbinových pórech o šířce vyjádřené jako násobek kolizního průměru molekuly dusíku, L/σ_{NN} . Svislé části isoterem reprezentují kapilární kondensaci a ukazuje se, že Kelvinova rovnice platí v pórech pouze přibližně. To důsledkem toho, že její (termodynamické) odvození předpokládalo existenci kapaliny jako kontinua a nebralo v úvahu situaci na úrovni velikosti atomů/molekul.

Distribuce pórů adsorbentu se získává tak, že se najdou vhodné (statistické) váhy isoterem pro póry různých velikostí, které v součtu souhlasí s experimentální isothermou. I tento krok je numericky náročný optimalizační postup, zvláště když si uvědomíme, že k dispozici jsou isotermy pro zhruba 100 velikostí pórů.

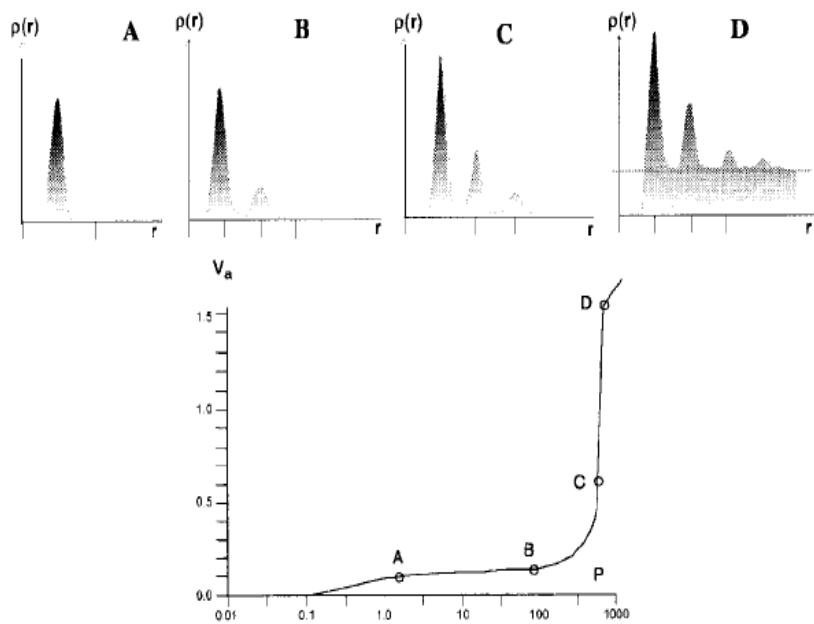
¹ N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton a N. Quirke: Carbon **27**(6), 853 (1989). C. Lastoskie, K. E. Gubbins a N. Quirke: J. Phys.Chem. **97**, 4786 (1993).

² J. P. Olivier: J. Porous Materials **2**, 9, (1995).

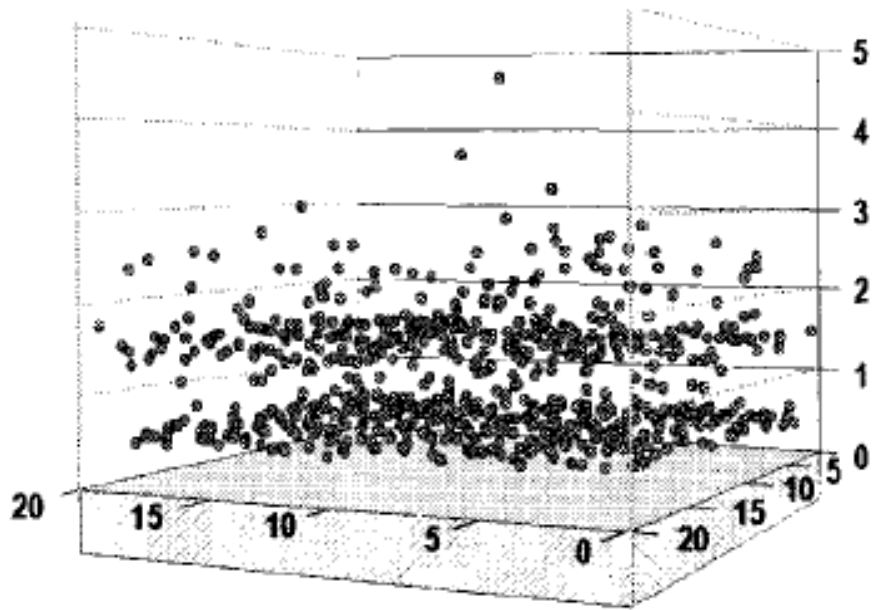


Obr. 20
Fyzikální adsorpce dusíku ve
štěrbinových pórech různé šířky
Čárkovaná křivka odpovídá L/σ_{NN}
 $= 3,5$ a plná křivka $L/\sigma_{NN} = 7$

Jak se postupně vytvářejí adsorpční vrstvy ilustruje obr. 21



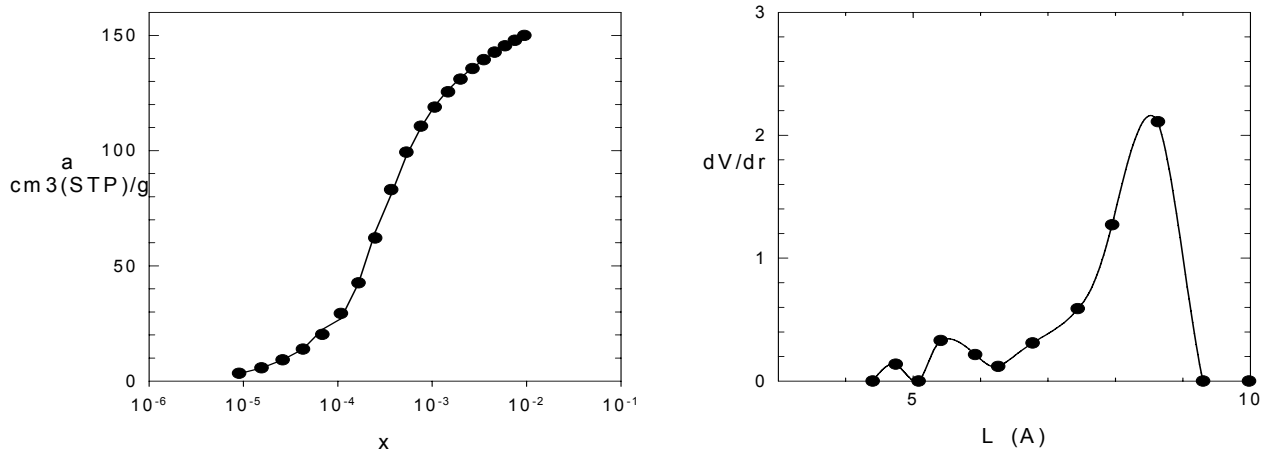
Obr. 21
Postupné vytváření
adsorpčních vrstev
podle DFT



Obr. 22

Distribuce Ar na grafitu při 87 K a $p/p_0 = 0.5$ vypočtená metodou Monte Carlo. Každý bod představuje střed molekuly Ar nad volným povrchem. Svislá osa je roztažena, aby bylo vidět oddělení vrste

Na obr. 23 je znázorněna experimentální isoterma, její vystižení pomocí teoretických isoterem pro jednotlivé velikosti pórů a nalezená diferenciální distribuce pórů. Je vidět, že shoda experimentální a vypočtené isotermy je velmi dobrá.



Obr. 23

Experimentální a vypočtená isoterma dusíku (77 K) podle DFT (a) a distribuce štěrbinových pórů (b)

Stejně jako ostatní metody analýzy distribuce pórů je DFT založena na jednoduchých tvarech pórů: neprotínajících se válcích a štěrbinách

Jiné adsorbáty

Dusík není jediným používaným adsorbátem. Molekuly dusíku jsou dvouatomové, a tedy nekulového tvaru. Molekula má proto dipolový moment a může mít specifickou interakci s povrchem.

Z tohoto hlediska je výhodnější **argon**, protože dipolové interakce nevykazuje. Nejvýhodnější by bylo studovat adsorpci při normálním bodu varu argonu (87.3 K), tzn. v lázni kapalného argonu. Na rozdíl od kapalného dusíku je kapalný argon daleko vzácnější (a proto dražší). Někdy se proto volí lázeň kapalného dusíku (normální bod varu 77.4 K). Při této teplotě však adsorbovaný argon již není v kapalném stavu (bod tání argonu 83.3 K).

Jedná-li se velmi malé specifické povrchu ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$) pracuje se obvykle s **kryptonem** v lázni kapalného dusíku. Při 77 K (normální bod varu dusíku) je tlak nasycených par kryptonu pouze 2.5 Torr, tzn. zhruba třístokrát nižší než tlak nasycených par dusíku. To má velký význam při korekci adsorbovaného množství adsorbátu na obsah plynného adsorbátu v měřícím objemu. U kryptonu je proto korekce mnohem nižší než u dusíku.

Adsorbát	Lázeň	Tlak nasycených par (Torr)
N ₂	Kapalný dusík	760
Ar	Kapalný argon	760
Ar	Kapalný dusík	195
Kr	Kapalný argon	2.5

Někdy se používá **oxid uhličitý** při teplotě 195 K. Nevýhodou CO₂ je vysoký kvadrupolový moment a výrazná interakce s polárními skupinami na povrchu adsorbentu.

Pro porovnání jsou v následující tabulce shrnuty normální body varu, body tání a plochy, které pokrývá na povrchu jedna molekula adsorbátu

Adsorbát	Molekulová váha (g-mol)	Bod varu (K)	Bod tání (K)	σ (nm ²)
N ₂	28	63.3	77.35	0.162
Ar	40	83.8	87.29	0.142*
Kr	84	116.6	120.8	0.210

*) v lázni kapalného argonu

Rtuťová porozimetrie

Rtuťová porozimetrie je založena na vysokém povrchovém napětí rtuti, která většinu porézních látek nesmáčí (tzn. úhel smáčení θ je vyšší než 90°). V důsledku toho tlak potřebný pro vtlačení rtuti do pórů závisí na jejich poloměru a to tak, že čím je pór užší, tím je potřebný tlak vyšší. Porovnáním síly způsobené povrchovým napětím rtuti (které se snaží rtuť z póru vypudit) a působícího tlaku se dospěje k Washburnově rovnici

$$\pi r^2 p = -2\pi r \gamma \cdot \cos \theta$$

$$r = \frac{-2\gamma \cos \theta}{p}$$

kde γ značí povrchové napětí rtuti (při 20°C $\gamma = 0,485 \text{ N/m}$), θ úhel smáčení povrchu porézní látky rtuť (obvykle se uvažuje $\theta = 130^\circ$), r je poloměr póru, do kterého rtuť vstupuje právě při tlaku p . Budeme-li vyjadřovat tlak v MPa a poloměr pórů v nm, bude mít tento vztah tvar

$$r = \frac{623,5}{p}$$

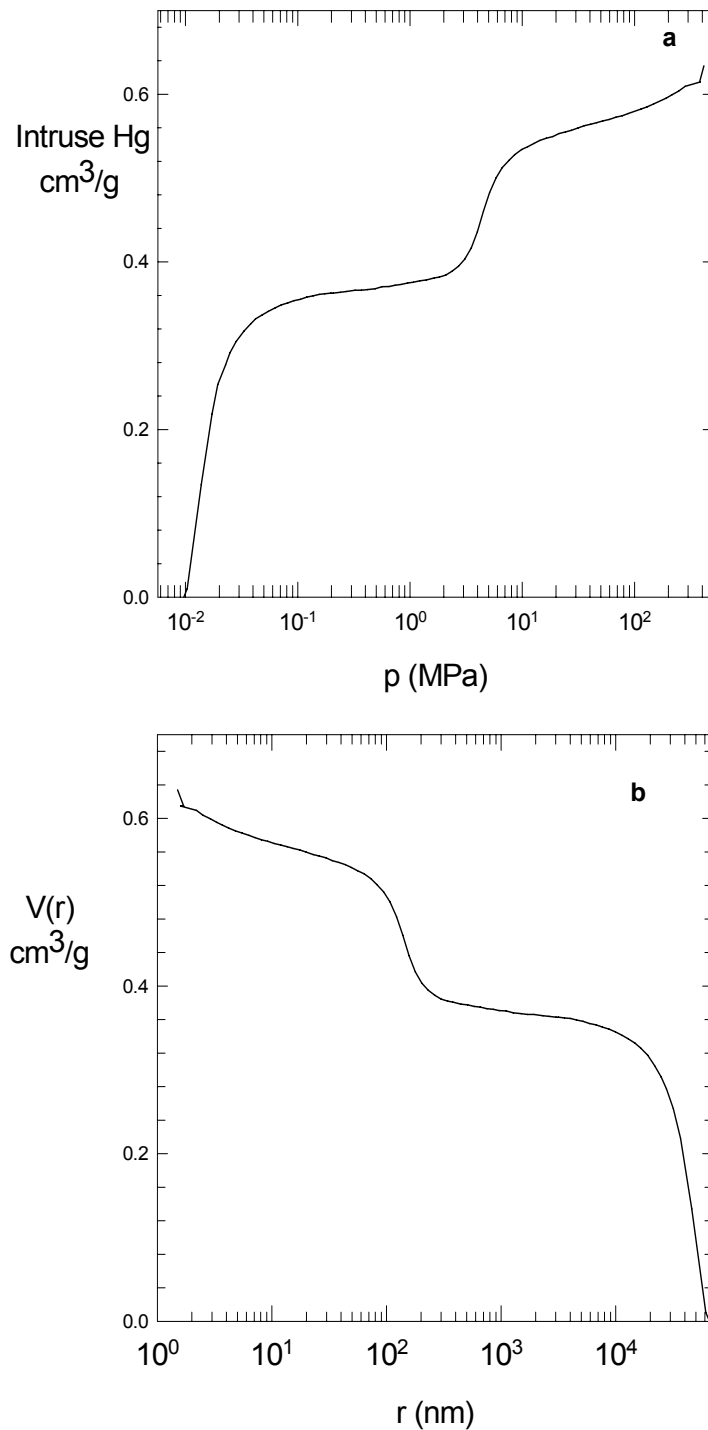
Z rovnice vyplývá, že při tlaku 0,1 MPa rtuť zaplňuje pouze póry s poloměry většími než 6235 nm. Použije-li se tlak 10 MPa, je tato hranice 62,4 nm. Podobně při tlaku 100 MPa $r = 6,2 \text{ nm}$. Moderní komerční rtuťové porozimetry pracují běžně do tlaku 200 MPa (poloměr nejužších zaplněných pórů 3,1 nm) nebo 400 MPa ($r = 1,6 \text{ nm}$).

Jádrem rtuťových porozimetrů je dilatometr, obsahující vzorek zkoumané porézní látky, který se za vakua naplní rtuť (obr. 24). Dilatometr se umístí do autoklávu, který



Obr. 24
Dilatometr pro rtuťovou porozimetrii

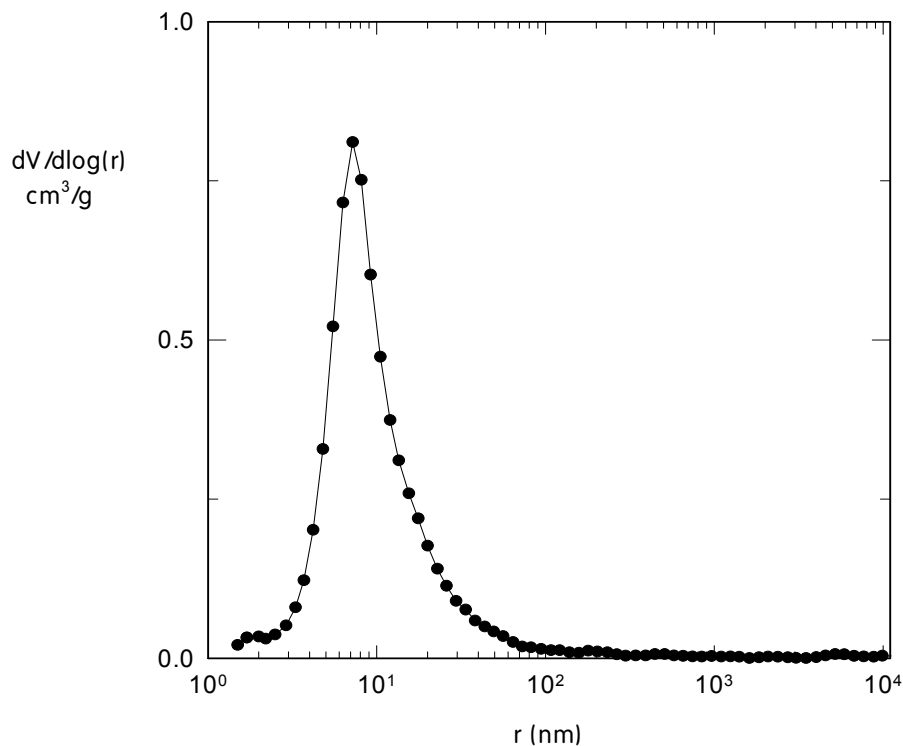
je zcela zaplněn olejem nebo alkoholem. V autoklávu se postupně zvyšuje tlak, což způsobuje pronikání rtuti do pórů. Objem rtuti vtlačené do pórů při určitým tlaku se určuje z poklesu menisku rtuti v kalibrované kapiláře dilatometru. Tlak se postupně zvyšuje a pokles menisku se registruje (v moderních přístrojích se změna polohy menisku v kapiláře určuje ze změn kapacity kondenzátoru, který je tvořen skleněnou kapilárou dilatometru opatřenou kovovým pláštěm a rtuť, jež kapiláru částečně zaplňuje). Z těchto údajů lze sestavit závislost objemu pórů s poloměry většími, než odpovídá okamžitému tlaku podle Washburnovy rovnice, viz obr. 25. Tato závislost bývá označována jako kumulativní distribuce pórů,



Obr. 25

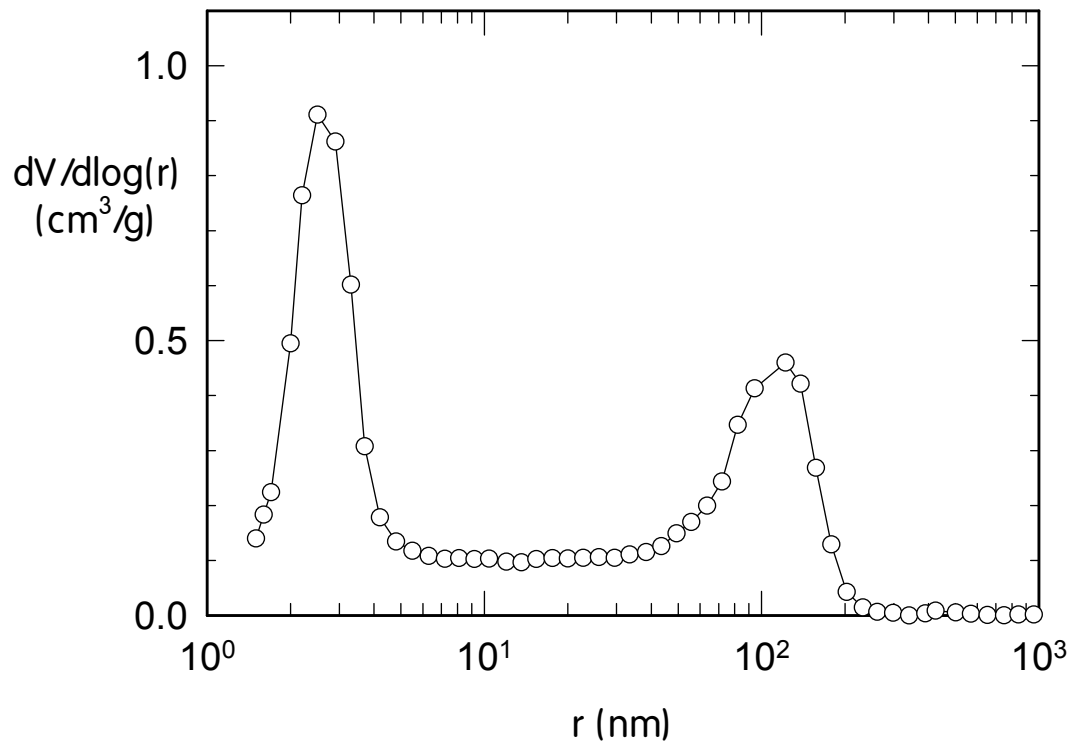
Závislost objemu vtačené rtuti na tlaku (a) a objemu pórů s poloměrem větším než r (b)
Protože rozsah tlaků a poloměrů je veliký, jsou použity logaritmické souřadnice

nebo jako integrální distribuce. Záporně vzatá derivace této závislosti (obr. 26) je frekvenční křivkou rozdělení objemu pórů podle poloměru



Obr. 26
Frekvenční křivka rozdělení objemu pórů podle poloměru
Monodisperzní struktura

(často se označuje jako distribuční křivka pórů). Frekvenční křivka názorně ukazuje, které póry přispívají k celkovému objemu pórů nejvíce. Příklad znázorněný na obr. 25 odpovídá tzv. monodisperzní porézní struktuře (jediné maximum na frekvenční křivce). Velmi často se však vyskytují i bidisperzní porézní látky (obr. 26), obsahující póry dvou odlišných velikostí.

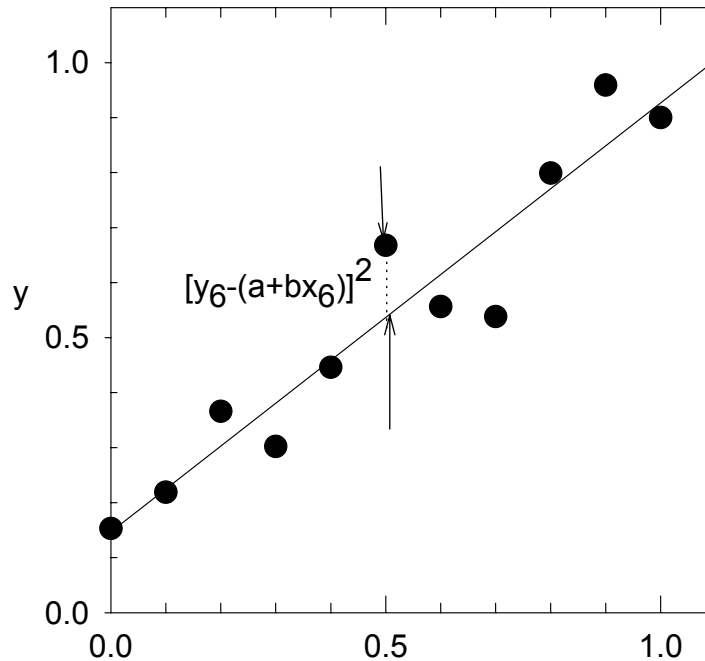


Obr. 27
Frekvenční křivka rozdělení objemu pórů podle poloměru
. Bidisperzní struktura

DODATEK

Lineární regrese

Lineární regrese umožňuje najít „nejlepší“ přímku procházející dvojicemi experimentálních bodů $x_i - y_i$, ($i = 1, 2, \dots, n$).



Obr. I.
Lineární regrese

Je tedy třeba určit parametry přímky $y = a + b \cdot x$ tak, aby součet čtverců odchylek mezi experimentálními body, y_i , a body ležícími na přímce $y = a + bx_i$, $Q(a,b)$, byl minimální

$$Q(a,b) = \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2$$

Minimum funkce Q se najde tak, že položí parciální derivace Q podle a a b rovny nule:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial b} &= \frac{\partial}{\partial b} \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2 = 0 \\ \sum_{i=1}^n 2[y_i - (a + bx_i)] \frac{\partial [y_i - (a + bx_i)]}{\partial b} &= \\ &= \sum_{i=1}^n 2[y_i - (a + bx_i)](-x_i) = \\ &= \sum_{i=1}^n 2(-x_i y_i + ax_i + bx_i^2) = \\ &= 2 \left(- \sum_{i=1}^n x_i y_i + a \sum_{i=1}^n x_i + b \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) = 0 \end{aligned}$$

Máme tedy jednu rovnici pro neznámé parametry **a** a **b**. Druhou rovnici získáme analogickým způsobem z parciální derivace Q podle parametru **a**.

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial a} &= \frac{\partial}{\partial a} \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2 = 0 \\ \sum_{i=1}^n 2[y_i - (a + bx_i)] \frac{\partial [y_i - (a + bx_i)]}{\partial a} &= \\ &= \sum_{i=1}^n 2[y_i - (a + bx_i)](-1) = \\ &= \sum_{i=1}^n 2(-y_i + a + bx_i) = \\ &= 2 \left(-\sum_{i=1}^n y_i + \sum_{i=1}^n a + b \sum_{i=1}^n x_i \right) = 0 \end{aligned}$$

Soustava dvou rovnic pro dva neznámé parametry má tedy tvar

$$\begin{aligned} na + b \sum_{i=1}^n x_i &= \sum_{i=1}^n y_i \\ a \sum_{i=1}^n x_i + b \sum_{i=1}^n x_i^2 &= \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{aligned}$$

Pro řešení této soustavy, a získání hledaných parametrů **a** a **b**, je tedy třeba napočítat následující součty experimentálních proměnných:

$$\sum_{i=1}^n x_i \quad \sum_{i=1}^n x_i^2 \quad \sum_{i=1}^n y_i \quad \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

Parametry **a** a **b** se vypočtou podle následujícího vztahů:

$$a = \frac{D_a}{D} \quad b = \frac{D_b}{D}$$

kde

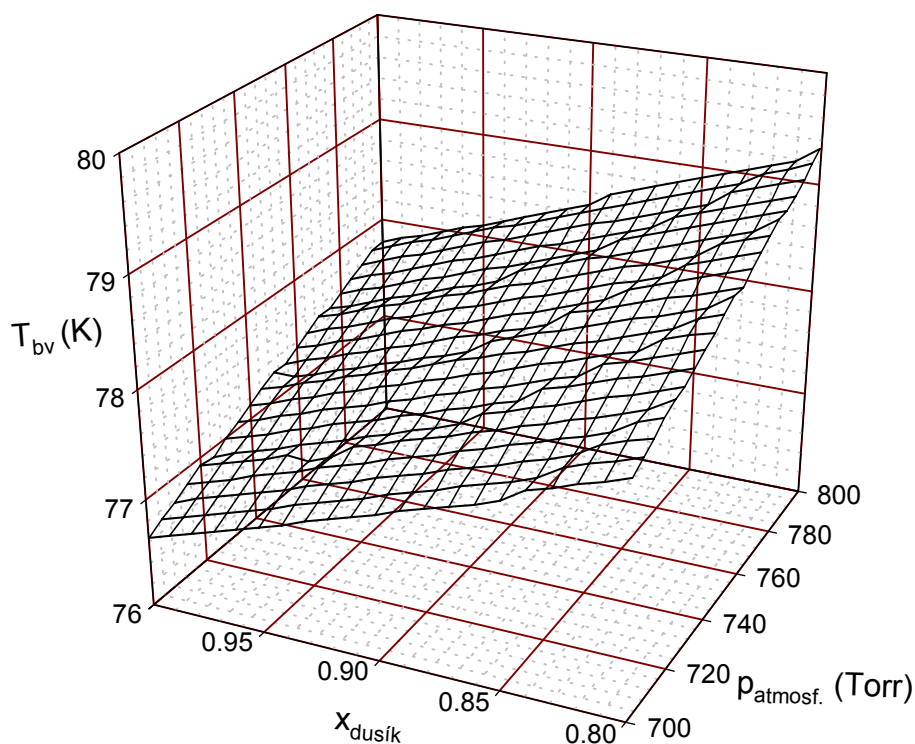
$$D_a = \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\sum_{i=1}^n x_i y_i \right) - \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i \right) \quad D = D_a = D =$$

$$D_b = n \left(\sum_{i=1}^n x_i y_i \right) - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)$$

$$D = n \left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)$$

Tlak nasycených par dusíku¹

Lázeň kapalného dusíku, který termostatuje vzorek při měření adsorpční isotermy, obvykle obsahuje zbytky kyslíku. Bod varu takto znečištěného dusíku se liší od hodnoty pro zcela čistý kapalný dusík (obr. I).

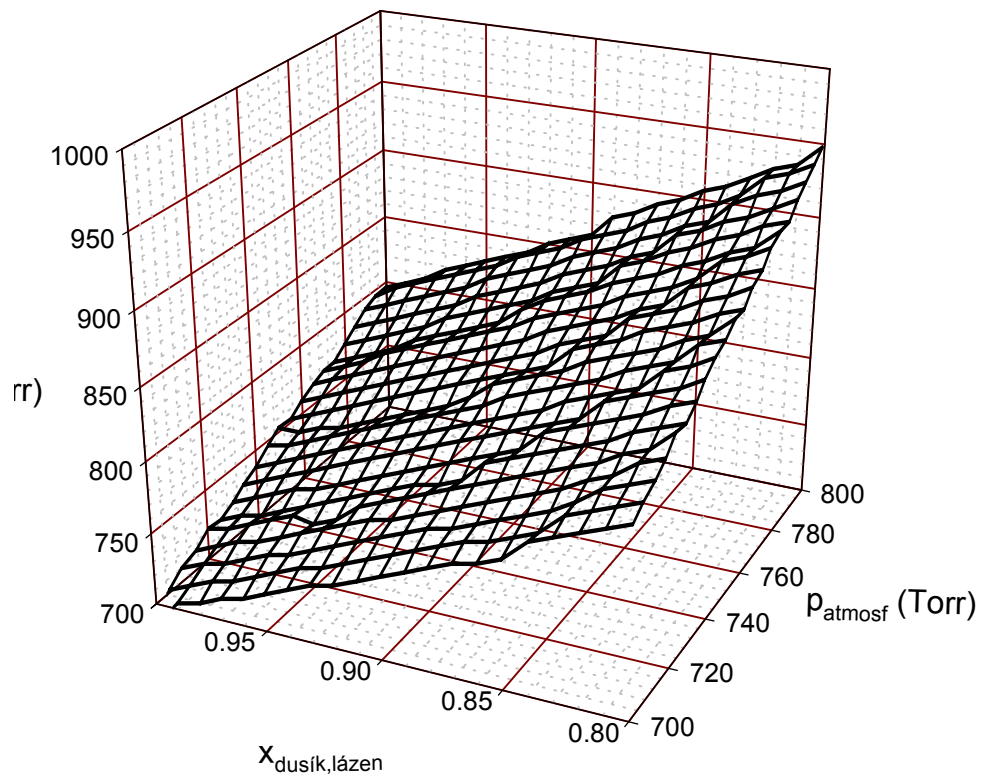


Obr. I

Bod varu směsi kyslíku a dusíku při různém atmosférickém tlaku
 x_{dusik} je molární zlomek dusíku ve směsi, p_{atmosf} je atmosférický tlak

V důsledku různé teploty termostatovací lázně mění se i tlak nasycených par dusíku v adsorpční aparatuře (obr. II).

¹ Tlak je vyjadřován v jednotkách Torr (od jména italského vědce Torriceliho). Tato jednotka se rovněž nazývá milimetr rtuťového sloupce "mmHg". Platí 760 Torr = 101,325 kPa. = 1 atm



Obr. II

Tlak nasycených par dusíku termostatovaného v lázni kapalného dusíku, který obsahuje kyslík.
 $x_{\text{dusík,lázeň}}$ je molární zlomek dusíku v kapalně termostatovací lázni, p_{atmosf} je atmosférický tlak

**Ukázka výpisu vysokotlakového rtuťového porozimetru
AutoPore9200 (Micromeritics, USA)¹**

MICROMERITICS AUTO-PORE 9200 V2.03

PAGE 1

CU-5 TABLETY
SARAH 4225
PNTR NUMBER +472

LP 2:4:15 1/74/0
HP 2:55:8 1/74/0

LP EQUILIBRATION =	+30.0000 SEC	PNTR CONSTANT =	+10.7900 MICRO-L/PF
HP EQUILIBRATION =	+30.0000 SEC	THETA =	+130.0000
SAMPLE WEIGHT =	+0.3708 G	GAMMA =	+485.0000 DYNES/CM
PNTR WEIGHT =	+67.9442 G	INITIAL PRESSURE =	+1.3407 PSIA
PNTR+SAMPLE WEIGHT =	+68.3150 G	STEM VOLUME =	+0.3900 CC
PNTR+SAMPLE+MERCURY =	+114.9050 G	MERCURY DENSITY =	+13.5335 G/CC
PNTR VOLUME =	+3.6999 CC		

INTRUSION (PRESSURIZATION) DATA SUMMARY

TOTAL INTRUSION VOLUME =	+0.2840 CC/G
TOTAL PORE AREA =	+36.1314 SQ-M/G
MEDIAN PORE RADIUS (VOLUME) =	+0.3594 MICROMETERS
MEDIAN PORE RADIUS (AREA) =	+0.0021 MICROMETERS
AVERAGE PORE RADIUS (4V/A) =	+0.0157 MICROMETERS
BULK DENSITY =	+1.4411 G/CC
APPARENT (SKELETAL) DENSITY =	+2.4397 G/CC

% CAPILLARY = +27.0079

¹ Jednotka tlaku psia značí „pound per square inch absolute“. Platí 14,696 psia = 1 atm = 1013,25 kPa

Textura poréznych látek
47

MICROMERITICS AUTO-PORE 9200 V2.03

PAGE 2

CU-5 TABLETY
SARAH 4225
PNTR NUMBER +472

LP 2:4:15 1/74/0
HP 2:55:8 1/74/0

PRESSURE PSIA	PORE RADIUS MICRO-M	INTRUSION VOLUME CC/G	PORE SURFACE SQ-M/G	MEAN RADIUS MICRO-M	DV
+1.3	+67.4517	+0.0000	+0.0000	+67.4517	+0.0000
+1.5	+62.3417	+0.0007	+0.0000	+64.8966	+0.0007
+1.9	+46.7563	+0.0014	+0.0000	+54.5490	+0.0007
+2.4	+37.1797	+0.0028	+0.0001	+41.9680	+0.0014
+2.8	+31.9784	+0.0043	+0.0002	+34.5790	+0.0014
+3.2	+28.0538	+0.0050	+0.0002	+30.0161	+0.0007
+3.6	+24.9872	+0.0050	+0.0002	+26.5205	+0.0000
+4.1	+21.9638	+0.0057	+0.0003	+23.4755	+0.0007
+4.7	+19.1078	+0.0064	+0.0004	+20.5358	+0.0007
+5.4	+16.6357	+0.0071	+0.0005	+17.8717	+0.0007
+6.1	+14.7651	+0.0078	+0.0005	+15.7004	+0.0007
+7.0	+12.9118	+0.0078	+0.0005	+13.8384	+0.0000
+7.9	+11.4187	+0.0093	+0.0008	+12.1652	+0.0014
+9.1	+9.9305	+0.0100	+0.0009	+10.6746	+0.0007
+10.3	+8.7730	+0.0107	+0.0011	+9.3518	+0.0007
+11.8	+7.6621	+0.0114	+0.0012	+8.2176	+0.0007
+13.4	+6.7415	+0.0128	+0.0016	+7.2018	+0.0014
+15.3	+5.9089	+0.0135	+0.0019	+6.3252	+0.0007
+17.4	+5.1930	+0.0150	+0.0024	+5.5509	+0.0014
+19.8	+4.5667	+0.0164	+0.0030	+4.8798	+0.0014
+22.5	+4.0194	+0.0185	+0.0040	+4.2930	+0.0021
+26.2	+3.4576	+0.0185	+0.0040	+3.7385	+0.0000
+29.7	+3.0406	+0.0192	+0.0044	+3.2491	+0.0007
+34.4	+2.6266	+0.0192	+0.0044	+2.8336	+0.0000
+38.3	+2.3606	+0.0200	+0.0050	+2.4936	+0.0007
+44.8	+2.0207	+0.0207	+0.0056	+2.1906	+0.0007
+49.3	+1.8345	+0.0207	+0.0057	+1.9276	+0.0000
+56.5	+1.5993	+0.0214	+0.0065	+1.7169	+0.0007
+64.4	+1.4048	+0.0236	+0.0094	+1.5020	+0.0021
+71.8	+1.2602	+0.0271	+0.0147	+1.3325	+0.0036
+81.5	+1.1091	+0.0364	+0.0303	+1.1847	+0.0093
+95.0	+0.9518	+0.0556	+0.0676	+1.0305	+0.0192
+106.7	+0.8478	+0.0699	+0.0993	+0.8998	+0.0142
+120.6	+0.7499	+0.0841	+0.1349	+0.7988	+0.0142
+138.9	+0.6509	+0.0969	+0.1716	+0.7004	+0.0128
+156.6	+0.5774	+0.1076	+0.2064	+0.6142	+0.0107
+178.0	+0.5079	+0.1183	+0.2458	+0.5427	+0.0107
+203.0	+0.4455	+0.1283	+0.2877	+0.4767	+0.0100
+231.6	+0.3904	+0.1369	+0.3288	+0.4180	+0.0086
+267.1	+0.3385	+0.1455	+0.3760	+0.3645	+0.0086
+301.8	+0.2996	+0.1526	+0.4209	+0.3191	+0.0072
+345.7	+0.2616	+0.1598	+0.4721	+0.2806	+0.0072
+389.7	+0.2321	+0.1663	+0.5245	+0.2468	+0.0065
+447.3	+0.2022	+0.1728	+0.5843	+0.2171	+0.0065
+503.9	+0.1795	+0.1779	+0.6374	+0.1908	+0.0051
+579.1	+0.1562	+0.1844	+0.7150	+0.1678	+0.0065
+655.3	+0.1380	+0.1880	+0.7649	+0.1471	+0.0037
+742.2	+0.1218	+0.1931	+0.8434	+0.1299	+0.0051

Textura poréznych látek
48

MICROMERITICS AUTO-PORE 9200 V2.03

PAGE 3

CU-5 TABLETY
SARAH 4225
PNTR NUMBER +472

LP 2:4:15 1/74/0
HP 2:55:8 1/74/0

PRESSURE PSIA	PORE RADIUS MICRO-M	INTRUSION VOLUME CC/G	PORE SURFACE SQ-M/G	MEAN RADIUS MICRO-M	DV
+846.7	+0.1068	+0.1975	+0.9204	+0.1143	+0.0044
+958.0	+0.0944	+0.2019	+1.0080	+0.1006	+0.0044
+1088.9	+0.0830	+0.2057	+1.0917	+0.0887	+0.0037
+1234.4	+0.0733	+0.2094	+1.1868	+0.0782	+0.0037
+1419.0	+0.0637	+0.2131	+1.2961	+0.0685	+0.0037
+1614.4	+0.0560	+0.2154	+1.3735	+0.0599	+0.0023
+1840.0	+0.0491	+0.2185	+1.4891	+0.0526	+0.0030
+2080.3	+0.0435	+0.2208	+1.5893	+0.0463	+0.0023
+2360.6	+0.0383	+0.2238	+1.7381	+0.0409	+0.0030
+2704.7	+0.0334	+0.2262	+1.8690	+0.0359	+0.0023
+3064.3	+0.0295	+0.2278	+1.9721	+0.0315	+0.0016
+3498.2	+0.0259	+0.2301	+2.1413	+0.0277	+0.0023
+3952.6	+0.0229	+0.2311	+2.2154	+0.0244	+0.0009
+4533.8	+0.0199	+0.2334	+2.4342	+0.0214	+0.0023
+5174.5	+0.0175	+0.2350	+2.6072	+0.0187	+0.0016
+5860.0	+0.0154	+0.2366	+2.8015	+0.0165	+0.0016
+6664.7	+0.0136	+0.2375	+2.9236	+0.0145	+0.0009
+7558.9	+0.0120	+0.2391	+3.1716	+0.0128	+0.0016
+8661.6	+0.0104	+0.2407	+3.4543	+0.0112	+0.0016
+9838.9	+0.0092	+0.2422	+3.7725	+0.0098	+0.0016
+11180.0	+0.0081	+0.2438	+4.1312	+0.0086	+0.0015
+12670.2	+0.0071	+0.2453	+4.5344	+0.0076	+0.0015
+14428.7	+0.0063	+0.2468	+4.9898	+0.0067	+0.0015
+16485.2	+0.0055	+0.2491	+5.7472	+0.0059	+0.0022
+18720.5	+0.0048	+0.2506	+6.3279	+0.0052	+0.0015
+21209.1	+0.0043	+0.2528	+7.2934	+0.0045	+0.0022
+24293.8	+0.0037	+0.2549	+8.3882	+0.0040	+0.0022
+27572.3	+0.0033	+0.2578	+10.0331	+0.0035	+0.0029
+31253.0	+0.0029	+0.2607	+11.8907	+0.0031	+0.0029
+35649.1	+0.0025	+0.2642	+14.5167	+0.0027	+0.0036
+40581.7	+0.0022	+0.2671	+16.9007	+0.0024	+0.0028
+46110.4	+0.0020	+0.2706	+20.2770	+0.0021	+0.0035
+52428.9	+0.0017	+0.2756	+25.6414	+0.0018	+0.0049
+54753.6	+0.0017	+0.2784	+28.9922	+0.0017	+0.0028
+59701.0	+0.0015	+0.2840	+36.1314	+0.0016	+0.0057

***Ukázka výpisu přístroje pro měření fyzikální adsorpce ASAP 2010M
(Micromeritics, USA)***

Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

Serial #: 547

Page 1

Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp.	Analysis Adsorptive: N2
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp.	Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Report Time: 13.3.2007 13:07:20odp.	Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.2317 g	Warm Free Space: 19.6117 cm ³ Measured
Cold Free Space: 54.8691 cm ³	Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None	Automatic Degas: No

Summary Report

Surface Area

Single point surface area at P/Po = 0.199934521: 236.6487 m²/g

Pore Volume

Single point adsorption total pore volume of pores
less than 81.2404 nm width at P/Po = 0.975579414: 0.449846 cm³/g

Pore Size

Adsorption average pore width (4V/A by BET): 6.88718 nm

Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

Serial #: 547

Page 2

Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp. Analysis Adsorptive: N2
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp. Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Report Time: 13.3.2007 13:07:20odp. Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.2317 g Warm Free Space: 19.6117 cm³ Measured
Cold Free Space: 54.8691 cm³ Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None Automatic Degas: No

Isotherm Tabular Report

Relative Pressure (P/Po)	Absolute Pressure (mmHg)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
0.002419805	1.79654	19.8428	01:31	742.84290
0.004873864	3.61813	23.4289	03:25	
			03:46	
			03:48	742.34705
0.010524531	7.81262	28.3830	04:00	
0.029753025	22.08594	37.3290	04:09	
0.060332421	44.78442	45.7725	04:17	
0.086890653	64.49686	51.1696	04:27	
0.100545360	74.63133	53.5942	04:33	
0.119895262	88.99257	56.7471	04:40	
0.139696985	103.68893	59.7483	04:46	
0.160252803	118.94427	62.6625	04:53	
0.179998525	133.59816	65.3464	04:59	
0.199934521	148.39284	67.9470	05:05	
0.212493141	157.71201	69.5864	05:10	
0.225217565	167.15359	71.2190	05:16	
0.249454729	185.13939	74.2646	05:22	
0.297605608	220.87151	80.3505	05:30	
0.352910960	261.91190	87.5951	05:38	
0.400521918	297.24042	94.3151	05:46	
0.450281439	334.16122	102.1004	05:55	
			05:57	742.11273
0.500063535	371.09351	110.9995	06:07	
0.549664054	407.89069	121.5310	06:17	
0.599446790	444.81870	134.5014	06:29	
0.648941632	481.52939	150.7777	06:42	
0.698554071	518.32336	172.0478	06:56	
0.747189129	554.38489	200.8573	07:13	
0.804167683	596.62048	245.1811	07:38	
0.822207436	609.98132	260.8597	07:52	
0.854055485	633.58832	280.4706	08:04	
			08:06	741.85449
0.876396426	650.12164	285.2224	08:12	
0.914414040	678.29785	287.5195	08:16	
0.941786611	698.58252	288.7778	08:19	
0.966767031	717.09167	290.1205	08:22	
0.975579414	723.60760	290.8240	08:25	
0.980772650	727.43884	291.3269	08:28	
0.990350767	734.52203	292.4454	08:31	
0.994906681	737.88007	293.4704	08:34	
0.976089207	723.89648	291.4801	08:38	
0.959095142	711.27295	290.3018	08:41	
0.934458377	692.97583	289.1059	08:45	
0.908755532	673.89594	288.0823	08:48	
0.901582482	668.55133	287.7512	08:52	
0.874658795	648.57428	286.8361	08:54	
0.851613004	631.46747	286.0013	08:57	
0.826001036	612.45306	285.0168	09:01	

Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

Serial #: 547

Page 3

Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp. Analysis Adsorptive: N2
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp. Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Report Time: 13.3.2007 13:07:20odp. Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.2317 g Warm Free Space: 19.6117 cm³ Measured
Cold Free Space: 54.8691 cm³ Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None Automatic Degas: No

Isotherm Tabular Report

Relative Pressure (P/Po)	Absolute Pressure (mmHg)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
0.801142383	594.00427	283.8742	09:04	
0.750185454	556.15912	276.9663	09:16	
0.698534449	517.67542	220.6135	09:55	
			10:16	740.94019
0.629541535	466.36533	162.6986	10:35	
0.598676068	443.40839	145.5349	10:56	
0.544981071	403.55576	124.2586	11:17	
0.504405066	373.46893	113.8584	11:28	
0.440874061	326.38138	101.3694	11:43	
0.405374883	300.07452	95.5450	11:52	
0.352318858	260.77979	87.8412	12:00	
0.301796113	223.36618	81.0938	12:08	
0.250626976	185.48010	74.5532	12:16	
			12:18	740.04980
0.201716874	149.28053	68.2856	12:26	
0.141855106	104.97984	60.1062	12:34	

Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

Serial #: 547

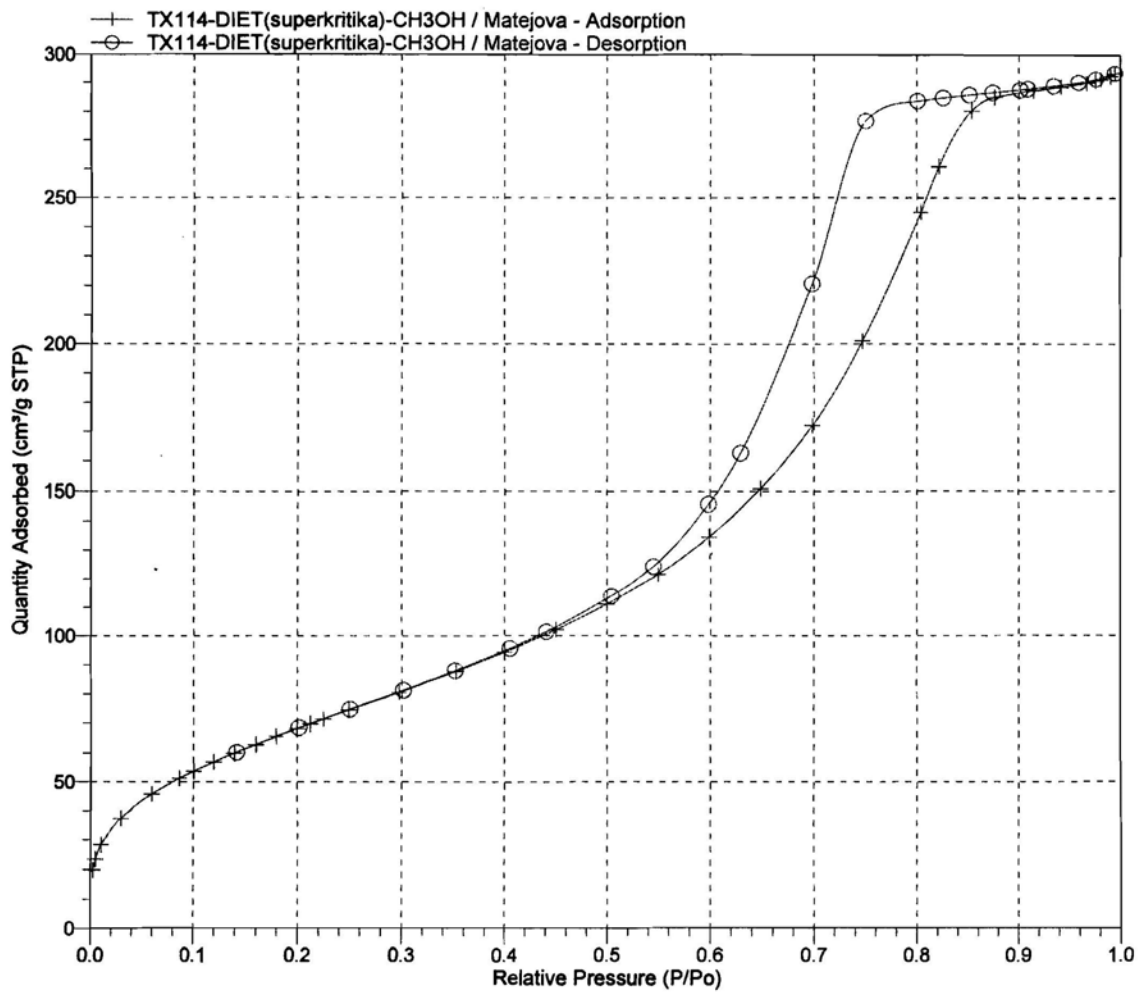
Page 4

Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp.
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp.
Report Time: 13.3.2007 13:07:20odp.
Sample Mass: 0.2317 g
Cold Free Space: 54.8691 cm³
Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Thermal Correction: No
Warm Free Space: 19.6117 cm³ Measured
Equilibration Interval: 10 s
Automatic Degas: No

Isotherm Linear Plot



Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

Serial #: 547

Page 5

Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp. Analysis Adsorptive: N2
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp. Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Report Time: 13.3.2007 13:07:20odp. Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.2317 g Warm Free Space: 19.6117 cm³ Measured
Cold Free Space: 54.8691 cm³ Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None Automatic Degas: No

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 261.2660 ± 1.4951 m²/g
Slope: 0.016217 ± 0.000094 g/cm³ STP
Y-Intercept: 0.000445 ± 0.000013 g/cm³ STP
C: 37.430661
Qm: 60.0170 cm³/g STP
Correlation Coefficient: 0.9998983
Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm²

Relative Pressure (P/Po)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(Po/P - 1)]
0.060332421	45.7725	0.001403
0.086890653	51.1696	0.001860
0.100545360	53.5942	0.002086
0.119895262	56.7471	0.002401
0.139696985	59.7483	0.002718
0.160252803	62.6625	0.003045
0.179998525	65.3464	0.003359
0.199934521	67.9470	0.003678

Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

Serial #: 547

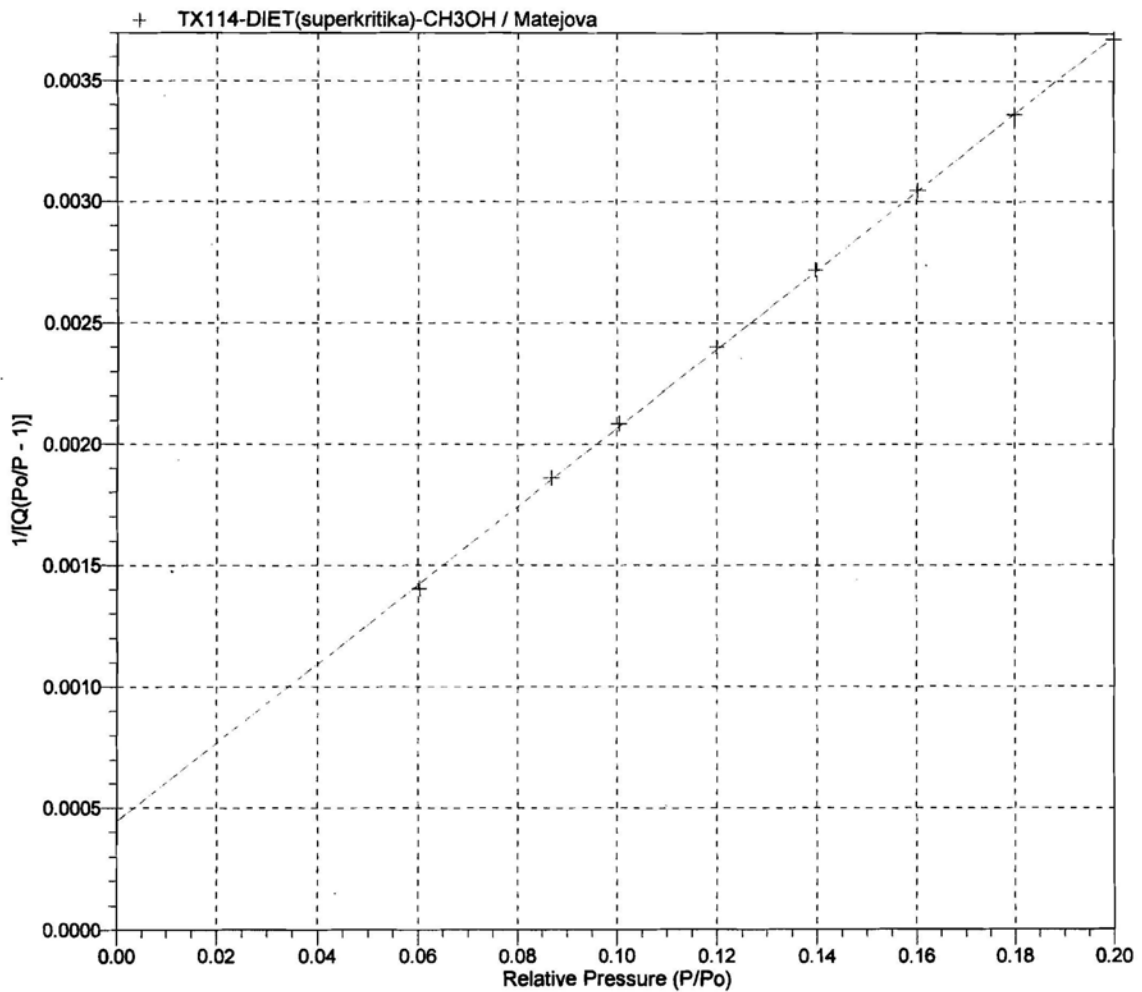
Page 6

Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp.
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp.
Report Time: 13.3.2007 13:07:20odp.
Sample Mass: 0.2317 g
Cold Free Space: 54.8691 cm³
Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Thermal Correction: No
Warm Free Space: 19.6117 cm³ Measured
Equilibration Interval: 10 s
Automatic Degas: No

BET Surface Area Plot



Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

Serial #: 547

Page 7

Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp. Analysis Adsorptive: N2
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp. Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Report Time: 13.3.2007 13:07:20odp. Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.2317 g Warm Free Space: 19.6117 cm³ Measured
Cold Free Space: 54.8691 cm³ Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None Automatic Degas: No

t-Plot Report

Micropore Volume: -0.033704 cm³/g
Micropore Area: *
External Surface Area: 317.2680 m²/g
Slope: 205.112506 ± 1.549507 cm³/g·nm STP
Y-Intercept: -21.789792 ± 0.657234 cm³/g STP
Correlation Coefficient: 0.999743
Surface Area Correction Factor: 1.000
Density Conversion Factor: 0.0015468
Total Surface Area (BET): 261.2660 m²/g
Thickness Range: 0.35000 nm to 0.50000 nm
Thickness Equation: Harkins and Jura
$$t = [13.99 / (0.034 - \log(P/P_0))] ^{0.5}$$

Relative Pressure (P/P ₀)	Statistical Thickness (nm)	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)
0.002419805	0.22976	19.8428
0.004873864	0.24419	23.4289
0.010524531	0.26370	28.3830
0.029753025	0.29942	37.3290
0.060332421	0.33408	45.7725
0.086890653	0.35743	51.1696
0.100545360	0.36825	53.5942
0.119895262	0.38270	56.7471
0.139696985	0.39674	59.7483
0.160252803	0.41075	62.6625
0.179998525	0.42385	65.3464
0.199934521	0.43684	67.9470
0.212493141	0.44494	69.5864
0.225217565	0.45312	71.2190
0.249454729	0.46864	74.2646
0.297605608	0.49966	80.3505
0.352910960	0.53634	87.5951
0.400521918	0.56948	94.3151
0.450281439	0.60635	102.1004
0.500063535	0.64625	110.9995
0.549664054	0.68993	121.5310
0.599446790	0.73889	134.5014
0.648941632	0.79421	150.7777

* The micropore area is not reported because either the micropore volume is negative or the calculated external surface area is larger than the total surface area.

Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

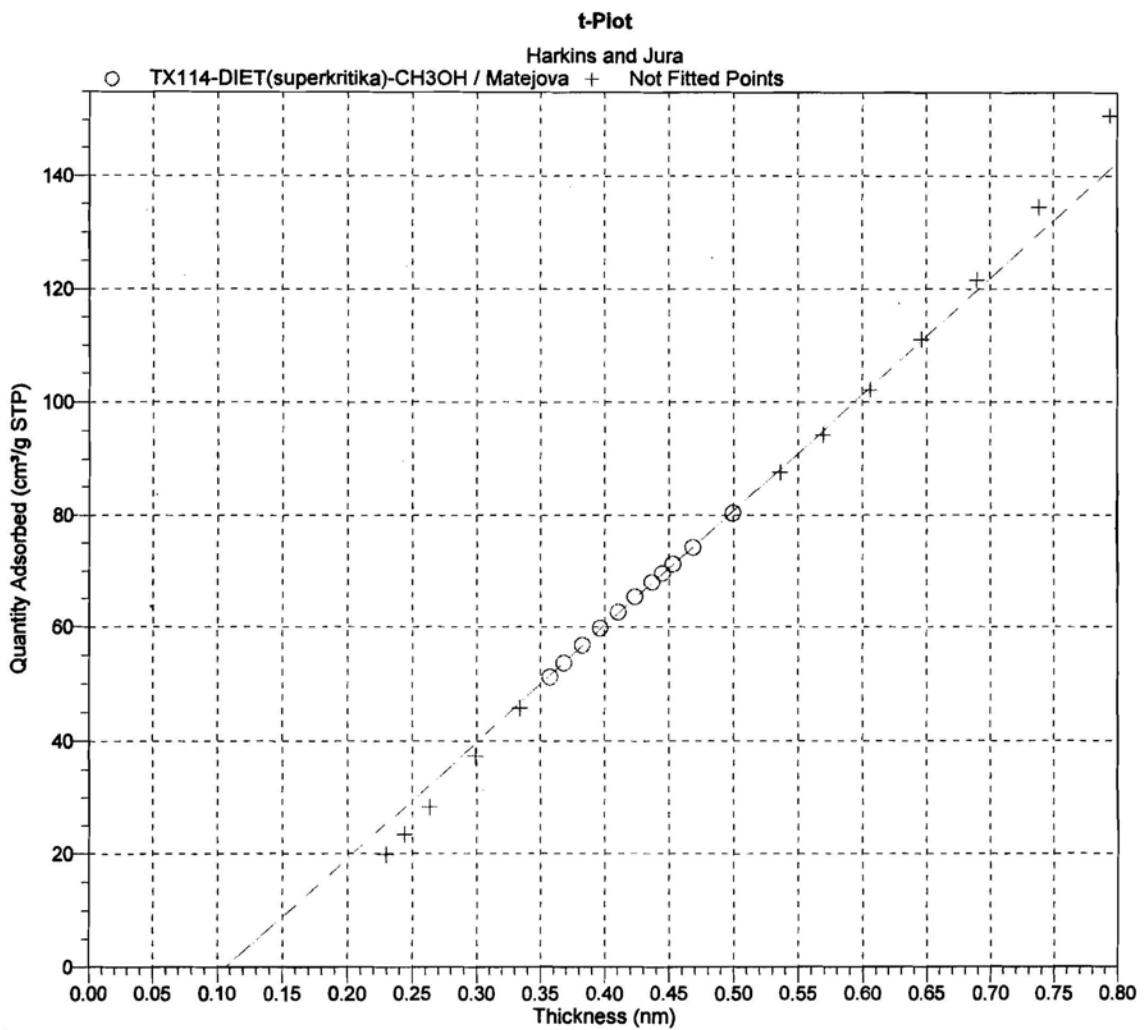
Serial #: 547

Page 8

Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp.
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp.
Report Time: 13.3.2007 13:07:20odp.
Sample Mass: 0.2317 g
Cold Free Space: 54.8691 cm³
Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Thermal Correction: No
Warm Free Space: 19.6117 cm³ Measured
Equilibration Interval: 10 s
Automatic Degas: No



Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

Serial #: 547

Page 9

Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp. Analysis Adsorptive: N2
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp. Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Report Time: 13.3.2007 13:07:20odp. Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.2317 g Warm Free Space: 19.6117 cm³ Measured
Cold Free Space: 54.8691 cm³ Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None Automatic Degas: No

BJH Adsorption Pore Distribution Report

Faas Correction

$$t = 3.54 [-5 / \ln(P/P_0)] ^{0.333}$$

Width Range: 1.7000 nm to 300.0000 nm

Adsorbate Property Factor: 0.95300 nm

Density Conversion Factor: 0.0015468

Fraction of Pores Open at Both Ends: 0.00

Pore Width Range (nm)	Average Width (nm)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Volume (cm ³ /g)	Incremental Pore Area (m ² /g)	Cumulative Pore Area (m ² /g)
380.0 - 201.9	240.7	0.001659	0.001659	0.028	0.028
201.9 - 102.4	122.3	0.001839	0.003497	0.060	0.088
102.4 - 81.0	89.1	0.000834	0.004331	0.037	0.125
81.0 - 59.8	67.2	0.001181	0.005512	0.070	0.195
59.8 - 34.6	40.7	0.002324	0.007836	0.228	0.424
34.6 - 23.7	27.1	0.002252	0.010088	0.332	0.756
23.7 - 16.5	18.8	0.004347	0.014435	0.925	1.681
16.5 - 14.0	15.1	0.009556	0.023992	2.538	4.219
14.0 - 11.5	12.5	0.040925	0.064916	13.079	17.298
11.5 - 10.5	10.9	0.033365	0.098281	12.199	29.497
10.5 - 8.1	8.9	0.096470	0.194751	43.183	72.680
8.1 - 6.7	7.3	0.062840	0.257591	34.606	107.285
6.7 - 5.7	6.1	0.045655	0.303246	29.792	137.078
5.7 - 4.9	5.3	0.034120	0.337366	25.903	162.981
4.9 - 4.3	4.6	0.026262	0.363629	22.878	185.859
4.3 - 3.8	4.0	0.020339	0.383968	20.123	205.981
3.8 - 3.4	3.6	0.016236	0.400204	18.109	224.091
3.4 - 3.0	3.2	0.013394	0.413598	16.757	240.848
3.0 - 2.7	2.9	0.010843	0.424441	15.126	255.974
2.7 - 2.4	2.6	0.010950	0.435391	17.160	273.134
2.4 - 2.2	2.3	0.008652	0.444043	15.205	288.339
2.2 - 1.9	2.0	0.008635	0.452678	17.016	305.355
1.9 - 1.8	1.9	0.003381	0.456059	7.207	312.562
1.8 - 1.7	1.8	0.003528	0.459587	7.914	320.476

Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

Serial #: 547

Page 10

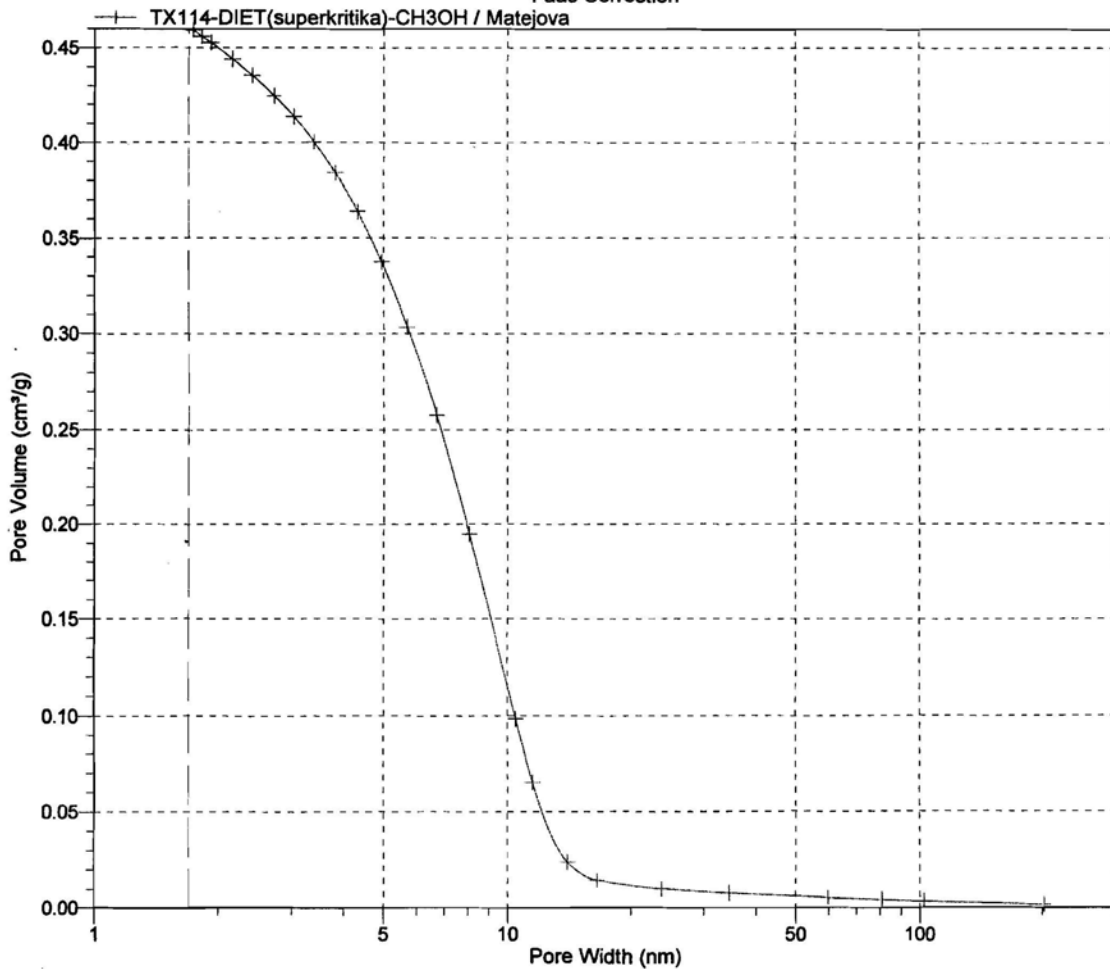
Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp.
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp.
Report Time: 13.3.2007 13:07:20odp.
Sample Mass: 0.2317 g
Cold Free Space: 54.8691 cm³
Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Thermal Correction: No
Warm Free Space: 19.6117 cm³ Measured
Equilibration Interval: 10 s
Automatic Degas: No

BJH Adsorption Cumulative Pore Volume

Faas Correction



Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

Serial #: 547

Page 11

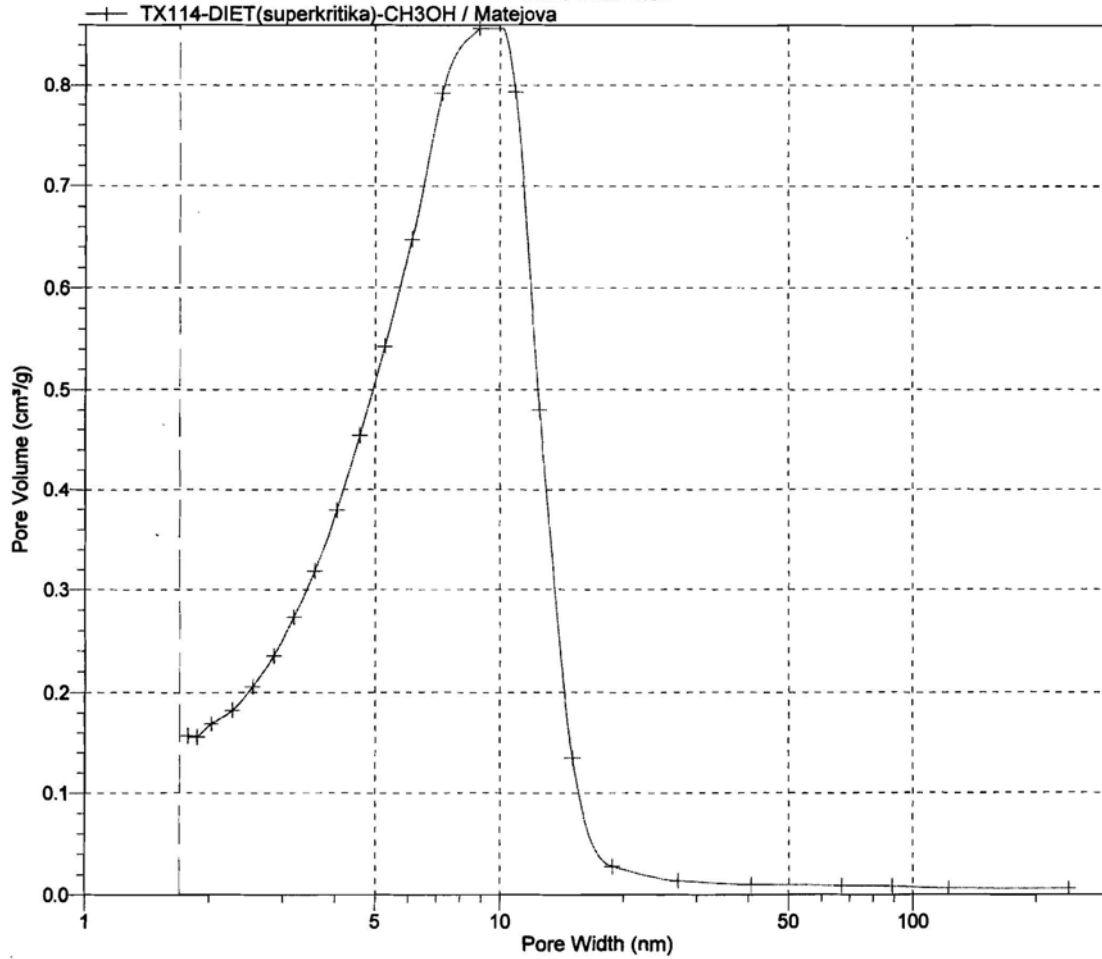
Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp.
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp.
Report Time: 13.3.2007 13:07:20odp.
Sample Mass: 0.2317 g
Cold Free Space: 54.8691 cm³
Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Thermal Correction: No
Warm Free Space: 19.6117 cm³ Measured
Equilibration Interval: 10 s
Automatic Degas: No

BJH Adsorption $dV/d\log(w)$ Pore Volume

Faas Correction



Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

Serial #: 547

Page 12

Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp. Analysis Adsorptive: N2
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp. Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Report Time: 13.3.2007 13:07:20odp. Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.2317 g Warm Free Space: 19.6117 cm³ Measured
Cold Free Space: 54.8691 cm³ Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None Automatic Degas: No

BJH Desorption Pore Distribution Report

Faas Correction
 $t = 3.54 [-5 / \ln(P/P_0)] ^{0.333}$

Width Range: 1.7000 nm to 300.0000 nm

Adsorbate Property Factor: 0.95300 nm

Density Conversion Factor: 0.0015468

Fraction of Pores Open at Both Ends: 0.00

Pore Width Range (nm)	Average Width (nm)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Volume (cm ³ /g)	Incremental Pore Area (m ² /g)	Cumulative Pore Area (m ² /g)
379.9 - 82.6	95.3	0.003340	0.003340	0.140	0.140
82.6 - 48.8	57.3	0.001986	0.005326	0.139	0.279
48.8 - 30.7	35.7	0.002071	0.007398	0.232	0.511
30.7 - 22.2	25.1	0.001821	0.009219	0.291	0.802
22.2 - 20.6	21.3	0.000605	0.009824	0.113	0.915
20.6 - 16.2	17.9	0.001680	0.011503	0.376	1.291
16.2 - 13.7	14.8	0.001582	0.013085	0.429	1.720
13.7 - 11.7	12.5	0.001917	0.015003	0.611	2.331
11.7 - 10.2	10.9	0.002300	0.017302	0.847	3.178
10.2 - 8.1	8.9	0.014984	0.032286	6.737	9.915
8.1 - 6.6	7.2	0.130465	0.162751	72.295	82.210
6.6 - 5.3	5.8	0.134590	0.297341	92.495	174.705
5.3 - 4.9	5.1	0.038025	0.335366	30.022	204.727
4.9 - 4.2	4.5	0.044676	0.380042	39.900	244.627
4.2 - 3.8	4.0	0.018757	0.398800	18.879	263.507
3.8 - 3.3	3.5	0.019741	0.418540	22.707	286.214
3.3 - 3.0	3.1	0.007986	0.426527	10.258	296.472
3.0 - 2.7	2.8	0.009310	0.435837	13.288	309.760
2.7 - 2.4	2.5	0.007221	0.443058	11.597	321.357
2.4 - 2.1	2.2	0.006260	0.449318	11.314	332.672
2.1 - 1.9	2.0	0.005536	0.454854	11.283	343.955

Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

Serial #: 547

Page 13

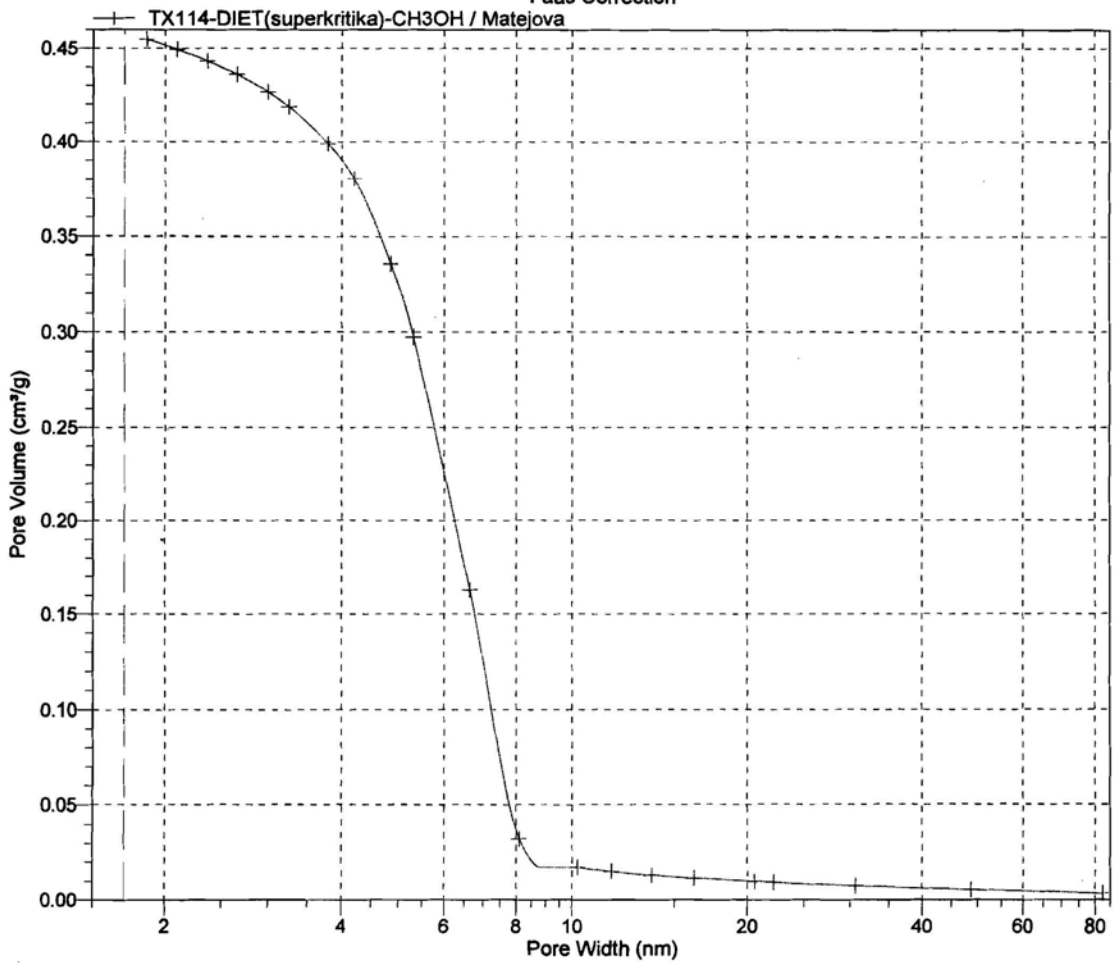
Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp.
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp.
Report Time: 13.3.2007 13:07:20odp.
Sample Mass: 0.2317 g
Cold Free Space: 54.8691 cm³
Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Thermal Correction: No
Warm Free Space: 19.6117 cm³ Measured
Equilibration Interval: 10 s
Automatic Degas: No

BJH Desorption Cumulative Pore Volume

Faas Correction



Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

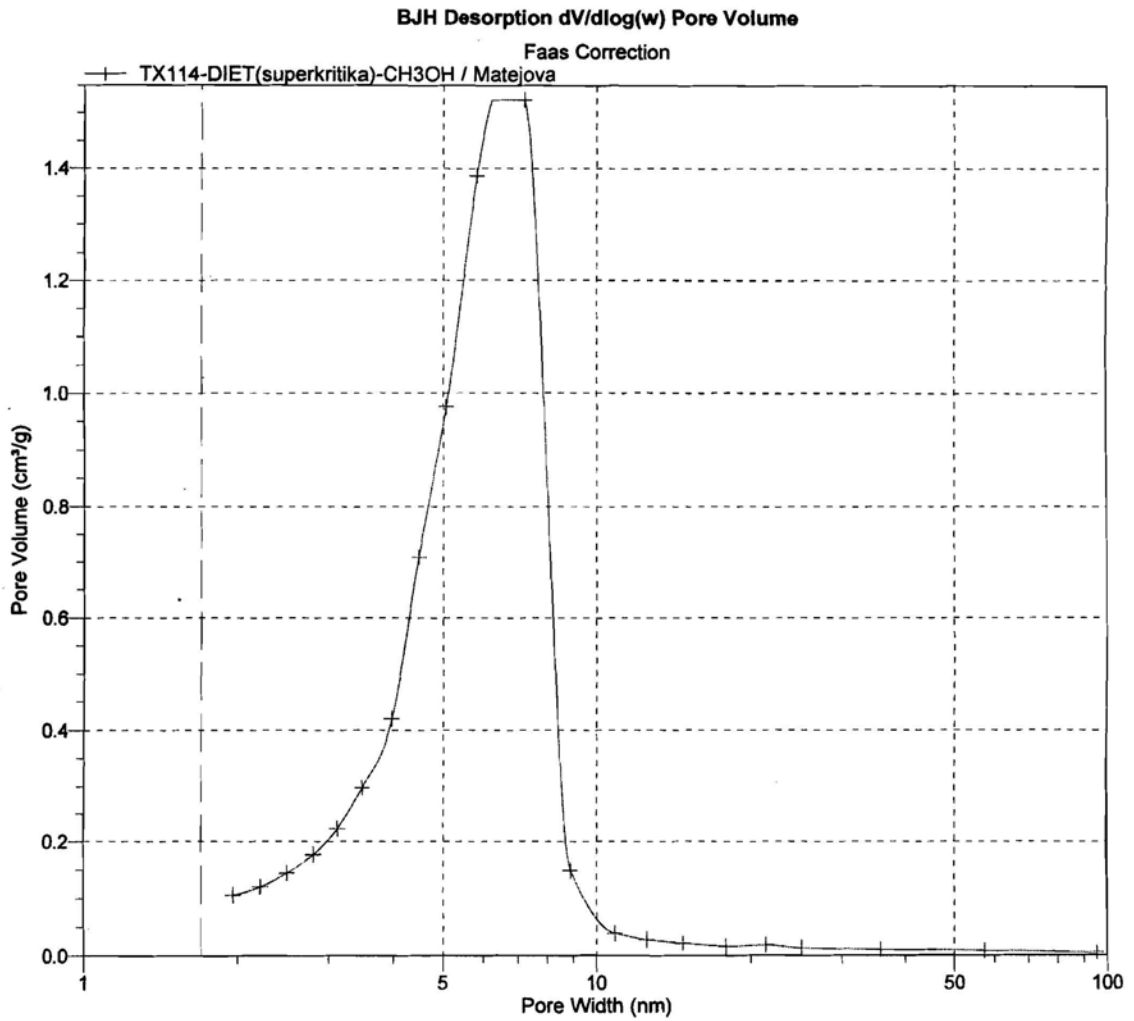
Serial #: 547

Page 14

Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp.
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp.
Report Time: 13.3.2007 13:07:21odp.
Sample Mass: 0.2317 g
Cold Free Space: 54.8691 cm³
Low Pressure Dose: None

Analysis Adsorptive: N2
Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Thermal Correction: No
Warm Free Space: 19.6117 cm³ Measured
Equilibration Interval: 10 s
Automatic Degas: No



Distribuce Report

ASAP 2020 V3.00 H

Unit 1

Serial #: 547

Page 15

Sample: TX114-DIET(superkritika)-CH3OH / Matejova
Operator:
Submitter: ASAP7264
File: C:\2020\DATA\ASAP7264.SMP

Started: 19.2.2007 14:09:02odp. Analysis Adsorptive: N2
Completed: 20.2.2007 3:09:08odp. Analysis Bath Temp.: -196.005 °C
Report Time: 13.3.2007 13:07:21odp. Thermal Correction: No
Sample Mass: 0.2317 g Warm Free Space: 19.6117 cm³ Measured
Cold Free Space: 54.8691 cm³ Equilibration Interval: 10 s
Low Pressure Dose: None Automatic Degas: No

Options Report

Sample Tube

Warm freespace: 1.0000 cm³
Cold freespace: 1.0000 cm³
Non-ideality factor: 0.0000620
Use Isothermal Jacket: No
Use Filler Rod: No
Vacuum seal type: None

Analysis Conditions

Preparation

Fast evacuation: No
Unrestricted evacuation from: 5.0 mmHg
Vacuum setpoint: 10 µmHg
Evacuation time: 0.10 h
Leak test: No
Use TransSeal: No

Free Space

Free-space type: Measured
Lower dewar for evacuation: No
Evacuation time: 0.10 h
Outgas test: Yes
Outgas test duration: 120 s

Po and Temperature

Po and T type: Measure Po at intervals during analysis. Calculate the
Analysis Bath Temperature from these values.
Measurement interval: 120 min

Dosing

Use first pressure fixed dose: No
Use maximum volume increment: No
Target tolerance: 5.0% or 5.000 mmHg
Low pressure dosing: No

Equilibration

Equilibration time (P/Po = 1.000000000): 10 s
Minimum equilibration delay at P/Po >= 0.995: 600 s

Sample Backfill

Backfill at start of analysis: Yes
Backfill at end of analysis: Yes
Backfill gas: N2

Adsorptive Properties

Adsorptive: Nitrogen
Maximum manifold pressure: 925.00 mmHg
Non-ideality factor: 0.0000620
Density conversion factor: 0.0015468
Therm. tran. hard-sphere diameter: 0.386 nm
Molecular cross-sectional area: 0.162 nm²