

Textura

Struktura propletených (protkaných) vláken nebo podobných elementů.

Základní struktura nebo složení, zvláště něčeho složitého nebo jemného: *pravidelná textura materiálu viditelná elektronovým mikroskopem.*

Vzhled, kvalita a dojem povrchu: *hladká textura mýdla; hrubá textura zoraného pole; zrnitý povrch cihlové stěny .*

Textura

Tvar pórů:

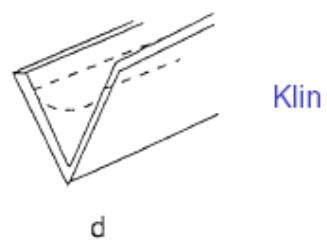
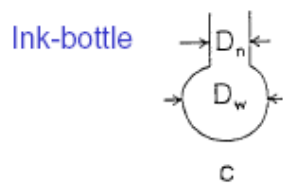
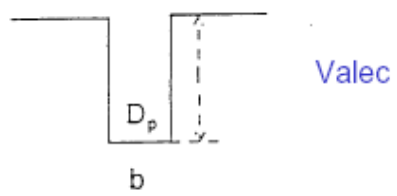
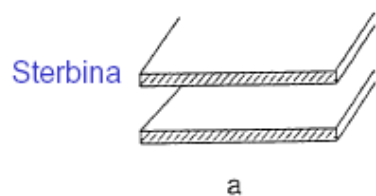
nepravidelný (závisí na přípravě)
mikroskop (SEM, TEM, konfokální)

modely pórů:

destičky, válce, koule, lahvičky,
mezery mezi tuhými válci, destičkami, tyčkami,...

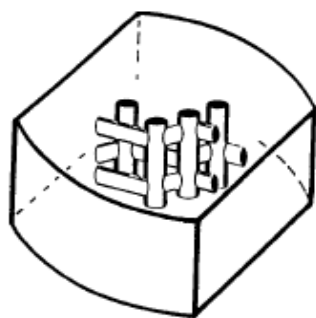
Katalyzátory, adsorbenty: často lisování (ne)porézních prášků)

Textura

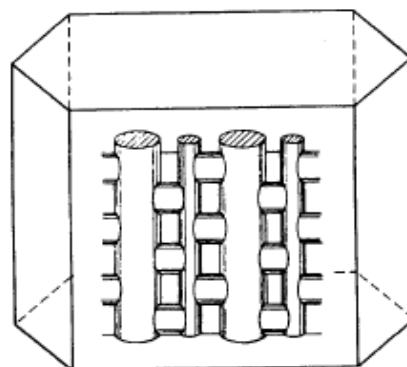


Petr Schneider ICPF CAS

Textura



ZSM-5



Mordenite

Petr Schneider ICPF CAS

Textura

Při kvantitativním vyhodnocování se vždy uvažuje, že póry jsou válcové kapiláry. Výsledky nemohou být lepší, než platnost této představy.

Textura

Délkové míry

$$1 \text{ m} = 10^3 \text{ mm}$$

$$= 10^6 \text{ } \mu\text{m}$$

$$= 10^9 \text{ nm}$$

$$1 \text{ mm} = 1000 \text{ } \mu\text{m}$$

$$1 \text{ } \mu\text{m} = 1000 \text{ nm}$$

$$1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA (Angstroem)}$$

Póry

Rozměy pórů:

klasifikace IUPAC (? tvar pórů) (Dubinin, Brunauer)

ultramikropóry

mikropóry < 2 nm

supermikropóry

mesopóry 2-50 nm

makropóry >50 nm

založeno na odlišném mechanismu fyzikální adsorpce plynů:

mikropóry: objemové zaplňování

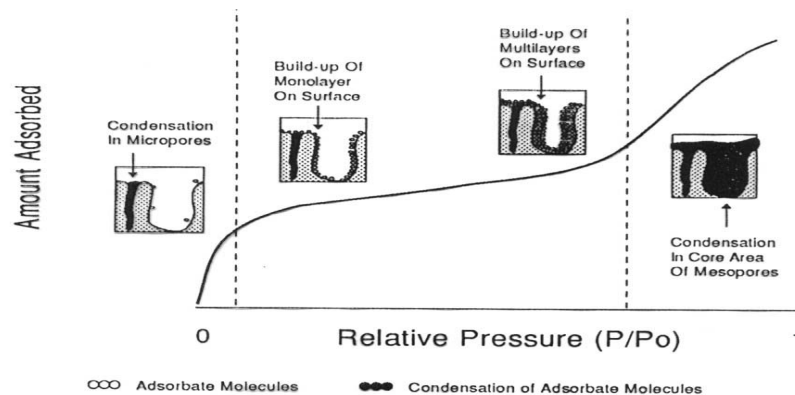
supermikropóry: -" + vícevrstvá adsorpce

mezopóry: vícevrstvá adsorpce+kapilární kondenzace

Petr Schneider ICPF CAS

Mechanismy adsorpce

Figure 3. The physical adsorption process as it occurs on a Type IV Isotherm material.



Petr Schneider ICPF CAS

Hustoty

Standardní kvantitativní charakteristiky textury

Hustoty: hmotnost/objem (g/cm^3)

ρ : skutečná = skeletální = heliová

skutečný objem tuhé fáze (bez pórů)

pyknometricky s tekutinou, která má

malé molekuly

ρ_p : zdánlivá = rtuťová

objem tuhé fáze s póry

pyknometricky s nesmáčitelnou kapalinou

Globální charakteristiky

Objem pórů: (cm^3/g)

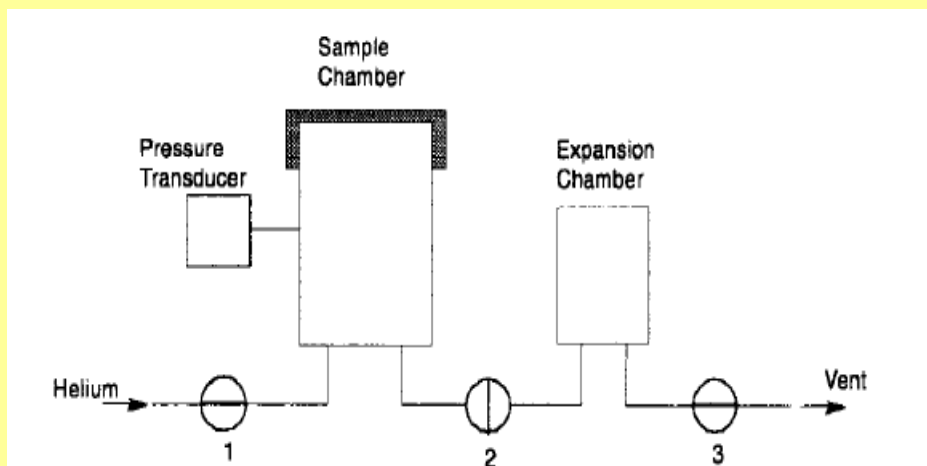
$$V_p = 1/\rho_p - 1/\rho$$

Porosita: (-)

$$\varepsilon = 1 - (\rho_p/\rho)$$

Skeletální (heliová) hustota

Micromeritics, USA; AutoPycnometer



Petr Schneider ICPF CAS

Charakteristiky

Specifický povrch: (m^2/g)

z fyzikální adsorpce (dusík při normálním bodu varu kapalného dusíku: 77 K)

Distribuce velikosti pórů (distribuce pórů)

kumulativní (integrální) $V(r)$, $V(\log(r))$

objem pórů s poloměrem větším než r

diferenciální dV/dr , $dV/d \log(r)$

(diferenciální) objem pórů s poloměry mezi r a $r+dr$

Petr Schneider ICPF CAS

Adsorpční isoterma

Adsorpční isoterma fyzikální adsorpce

van derWaalsovy síly

(rovnovážné) adsorbované množství při různém tlaku adsorbátu

měření:

změna váhy

změna objemu (P, V)

Fyzikální adsorpce

Fyzikální adsorpce: N₂, Ar, Kr při 77K (b.v. N₂(liq))

adsorpční isoterma: a (mol/g) vers p/p_0 (-)

- 1) **specifický povrch**
- 2) **distribuce objemu pórů** podle velikosti (mikropóry, mesopóry)
- 3) **objem pórů**

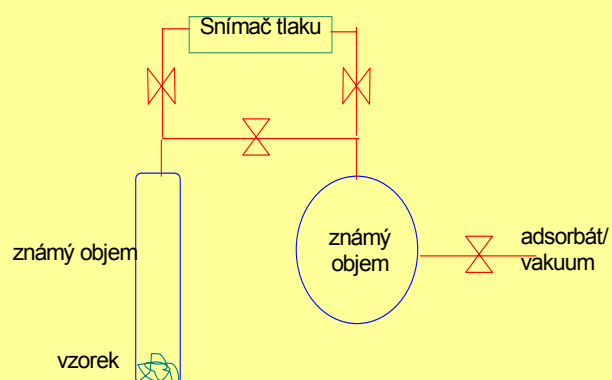
Zapotřebí:

přesné určení adsorpční isotermy

vhodné teorie

Fyzikální adsorpce

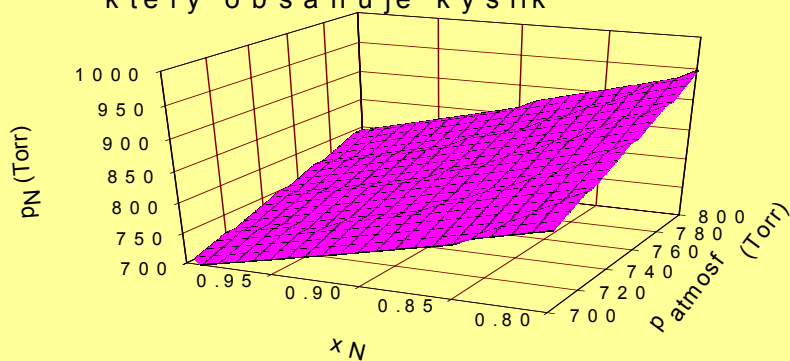
Objemová metoda určení ads. množství



Petr Schneider ICPF CAS

$$p_0(p_{\text{atm}}, x)$$

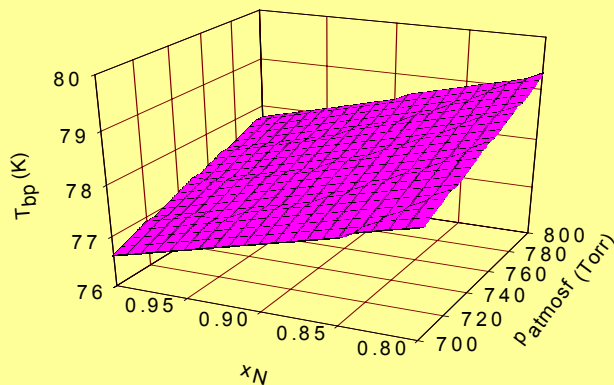
Tlak par N_2 , $p_N (= p_0)$,
termostátovaného v lázni
kapalného dusíku,
který obsahuje kyslík



Petr Schneider ICPF CAS

$T_{bp}(p_{atm}, x)$

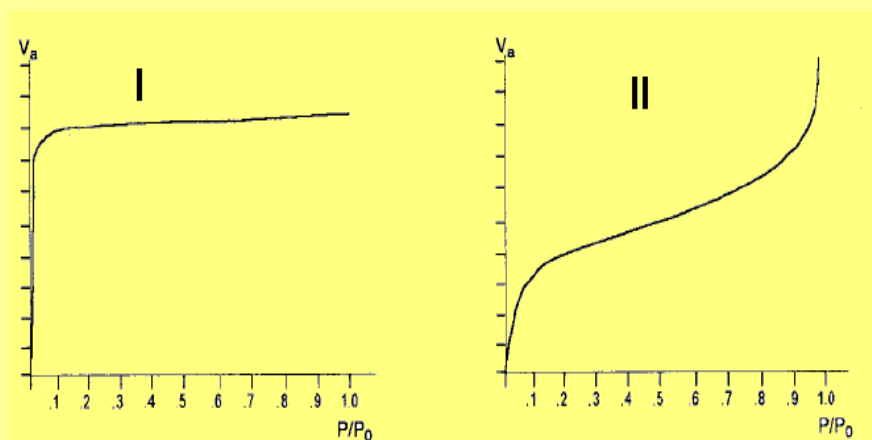
Bod varu smesi N₂-O₂ (K) pri
různém atmosferickém tlaku



Petr Schneider ICPF CAS

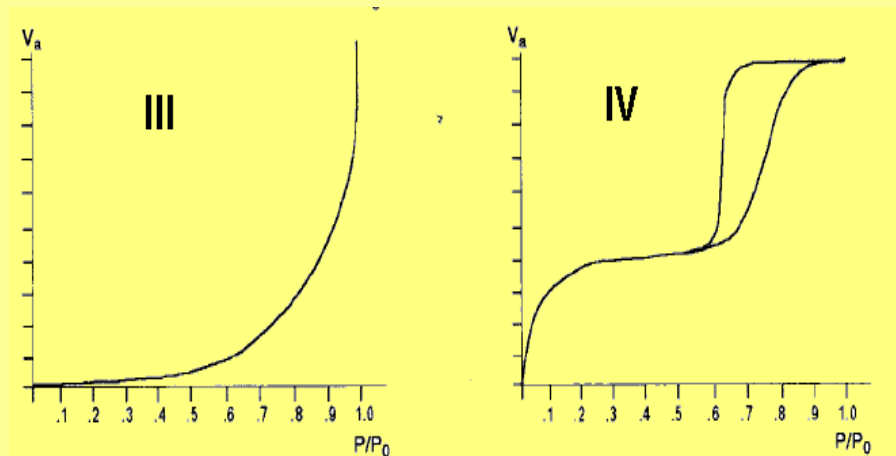
Isotermny (IUPAC)

6 typů isoterem (klasifikace IUPAC)



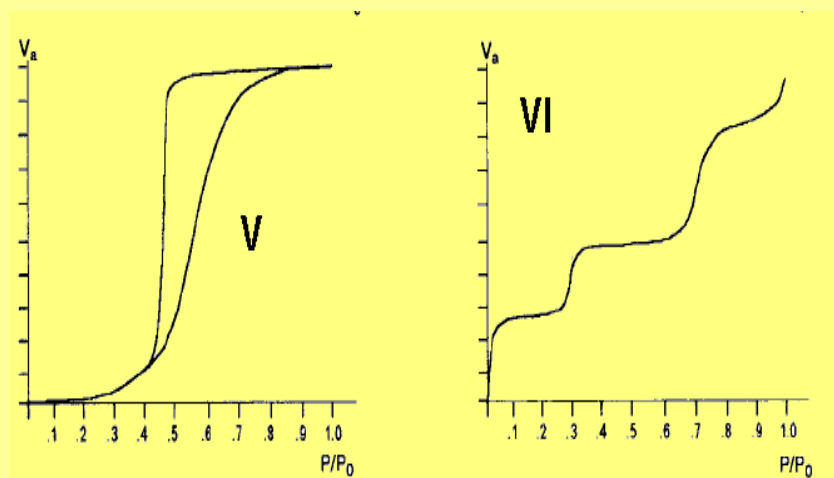
Petr Schneider ICPF CAS

Isotermy (IUPAC)



Petr Schneider ICPF CAS

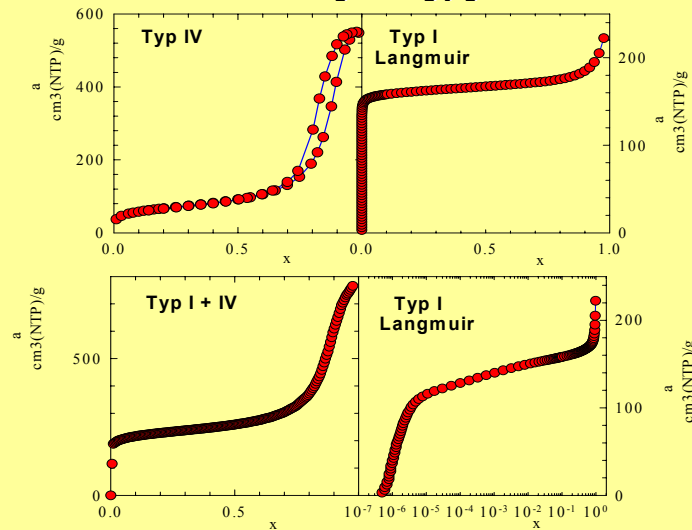
Isotermy (IUPAC)



Petr Schneider ICPF CAS

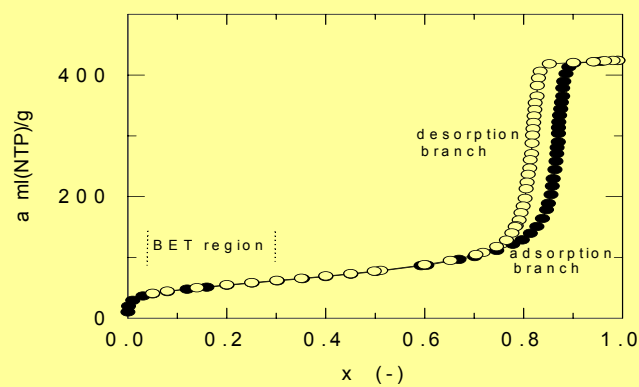
Isotermy

Obvyklé typy



Petr Schneider ICPF CAS

Isoterma typu IV



Petr Schneider ICPF CAS

Isoterma

Adsorpce plynů

adsorbované množství:

$$\begin{array}{l} \text{mol/g} \quad \text{mmol/g} \quad \mu\text{mol/g} \\ \text{cm}^3(\text{NTP})/\text{g} \quad [273 \text{ K} \quad 101,325 \text{ kPa}] \end{array}$$

kinetika: adsorbované množství - čas

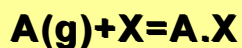
rovnováha: adsorbované množství - tlak

Adsorpční isoterma (rovnováha)
podmínka chemické rovnováhy

$$r^{\rightarrow} = r^{\leftarrow}$$

$$r = r^{\rightarrow} - r^{\leftarrow} = 0$$

Langmuirova isoterma



$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} p_A (L - c_{\text{AX}})$$

$$r_{\text{ads}} = r_{\text{des}}$$

$$k_{\text{ads}} p_A (L - c_{\text{AX}}) = k_{\text{des}} c_{\text{AX}}$$

$$c_{\text{AX}} = \frac{L k_{\text{ads}} p_A}{k_{\text{des}} + k_{\text{ads}} p_A}$$

Rovnovážná konstanta adsorpce: $K_A \equiv k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$

$$c_{\text{AX}} = \frac{L K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

stupeň pokrytí povrchu: $\theta = c_{\text{AX}}/L$

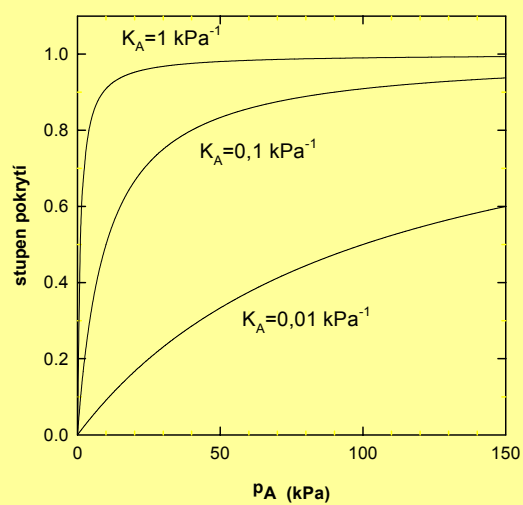
$$\theta = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

Langmuirova isoterma

Předpoklady Langmuirovy isotermy:

všechna adsorpční centra jsou stejná
na každém centru jen jedna
molekula
ads. molekuly se neovlivňují

Langmuirova isoterma



Isoterma BET

Podmínka určení S_{BET} :
isoterma typu IV (nebo II)
nepřítomnost kapilární kondensace
 $0,05 < p/p_0 < 0,25 \sim 0,3$
nepřítomnost mikropórů !!!!!

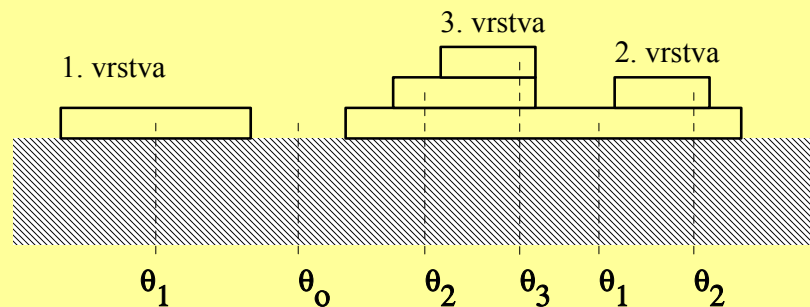
Isoterma BET

Specifický povrch (S_{BET})

BET: vícevrstvá adsorpce

adsorbované molekuly se neovlivňují

povrch je energeticky homogenní



Isoterma BET

Vícevrstvá fyzikální adsorpce

Brunauer, Emmet, Teller 1938

aadsorbované množství

a_madsorbované množství při úplném zaplnění monovrstvy

θ_0neobsazený zlomek povrchu

θ_1zlomek povrchu nad kterým je jen 1. vrstva

θ_2zlomek povrchu nad kterým je jen 1. a 2. vrstva

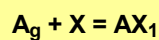
:

θ_izlomek povrchu nad kterým je jen 1., 2.,... a i. vrstva

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots + \theta_i + \dots = 1$$

Isoterma BET

1. adsorpční vrstva



rovnováha adsorpce

$$K_1 = \frac{[AX_1]}{[A_g][X]} =$$

[. . .] aktivita = fugacita/fugacita ve standardním stavu

$$[A_g] \dots f_{A_g}/f_g^{\text{sts}} \dots = p/f_g^{\text{sts}}$$

$$[AX_1] \dots \theta_1$$

$$[X] \dots \theta_0$$

Isoterma BET

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

$$\theta_1 = k \theta_0 p/p_0$$

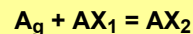
$$\theta_1 = \theta_0 k x$$

$$\text{relativní tlak adsorbátu } x \equiv \frac{p}{p_0}$$

Isoterma BET

2. adsorpční vrstva

adsorpce na filmu v 1. vrstvě



$$K_2 = \frac{[AX_2]}{[AX_1][A_g]} = \frac{\theta_2}{\theta_1 p / f_g^{sts}}$$

kondensace páry:

$$K = \frac{[A_{liq}]}{[A_g]} = \frac{f_{liq} / f_{liq}^{sts}}{p_0 / f_g^{sts}} = \frac{1}{p_0 / f_g^{sts}}$$

standardní stav pro kapalnou složku je čistá kapalná složka;

tence nasycené páry ... p_0

adsorpce = kondensace

$$K_2 = K$$

$$\frac{\theta_2}{\theta_1 p / f_g^{sts}} = \frac{1}{p_0 / f_g^{sts}}$$

$$\theta_2 = \theta_1 \frac{p}{p_0} \quad (\text{zavedeme } x \equiv p/p_0) \quad \theta_2 = \theta_1 x$$

Isoterma BET

dalsi adsorpční vrstvy

$$\theta_3 = \theta_2 x$$

...

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

Přitom

$$\theta_1 = \theta_0 kx$$

$$\theta_2 = \theta_1 x$$

$$\theta_3 = \theta_2 x$$

..

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

Vyjádření θ_i pomocí θ_0

$$\theta_1 = \theta_0 kx$$

$$\theta_2 = \theta_0 kx^2$$

$$\theta_3 = \theta_0 kx^3$$

..

$$\theta_i = \theta_0 kx^i$$

Isoterma BET

Celkové adsorbované množství a:

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

$$a/a_m = \theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots + i\theta_i + \dots =$$

$$= kx\theta_0 + 2kx^2\theta_0 + 3kx^3\theta_0 + \dots + ikx^i\theta_0 + \dots =$$

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

$$= k\theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i$$

Isoterma BET

Vyjádření θ_0 :

$$\sum_{i=0}^{\infty} \theta_i = 1$$

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

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

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

Isoterma BET

Celkové adsorbované množství a:

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

Součty nekonečných řad:

$$[x < 1; p/p_0 \in (0,1)]$$

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

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

Isoterma BET

$$\frac{a}{a_m} = \frac{kx}{(1-x)^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{kx}{1-x}} = \frac{kx}{(1-x)^2} \frac{(1-x+kx)}{1-x}$$

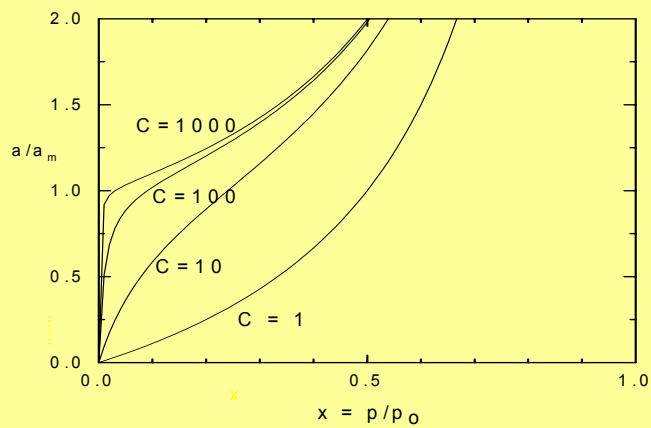
$$\frac{a}{a_m} = \frac{kx}{(1-x)(1-x+kx)}$$

Isoterma BET

dva parametry: a_m , C

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

Isoterma BET

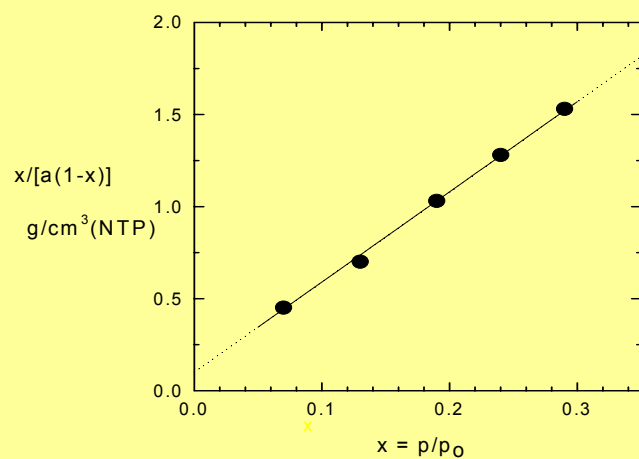


S(BET)

Fitování:

$$Q(a_m, C) = \sum (a_i^{\text{exp}} - a_i^{\text{vyp}})^2 \stackrel{!}{=} \min$$

S(BET)



úsek=0,1 g/cm^3 (NTP) smernice=4.9 g/cm^3 (NTP)

S(BET)

Výpočet S(BET) z a_m

$$S(\text{BET}) = a_m A \sigma$$

a_m mol adsorbátu/g

σ ...plocha obsazená jednou molekulou
adsorbátu

$A = 6,022 \cdot 10^{23}$ (molekul/mol) = Avogadrovo
číslo

$$\sigma_N = 0,162 \text{ nm}^2/\text{molekula}$$

S(BET)

DUSÍK

hustota kapalného dusíku $\rho_N = 0,808 \text{ g/cm}^3$

molekulová hmotnosť $M_N = 28,014 \text{ g/mol}$

molární objem kapalného dusíku $M_N/\rho_N = 34,585 \text{ cm}^3/\text{mol}$

objem (krychle) na jednu molekulu

$$\begin{aligned} (M_N/\rho_N)/A &= 5,74 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 = \\ &= 57,4 \text{ \AA}^3 = 0,0574 \text{ nm}^3 \end{aligned}$$

packing factor pro objem 1.136; objem = 65.206

plocha základny krychle = $(\text{objem krychle})^{2/3} = 0,149 \text{ nm}^2$

$$\sigma_N = 0,162 \text{ nm}^2/\text{molekula}$$

S(BET)

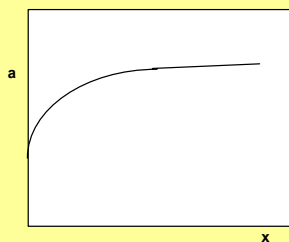
S(BET) má smysl, jen když nejsou přítomny mikropóry a adsorpční isoterma je typu II nebo IV

Textura

např. mikroporézní adsorbenty (aktivní uhlí atd.) 1000-3000 m²/g
povrch monovrstvy 1 g uhlíku: 2630 m²

adsorpce v mikropórech mechanismem objemového zaplňování
(Langmuirova isoterma; typ I)

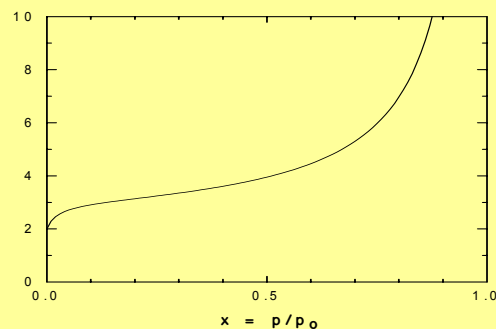
charakteristika: objem mikropórů (cm³/g)



Mesopory + mikropory

Látky obsahující mesopory+mikropory

“součet” isoterem typu I a IV



Petr Schneider ICPF CAS

t-plot

Metoda t-plot

Adsorbované množství na vzorku, a , se koreluje s adsorbovaným množstvím na neporézním referenčním vzorku (stejně chemické složení) při stejném relativním tlaku x , a_{ref} :

a versus a_{ref}

Místo a_{ref} se použije tloušťka adsorpční vrstvy, t

a versus t

$(a/a_m)_{ref}$počet adsorpčních vrstev na referenčním vzorku

σ_Ntloušťka monovrstvy: 0,354 nm pro dusík

$$t = (a/a_m)_{ref} \sigma_N$$

Petr Schneider ICPF CAS

t-plot

Kdyby měřený vzorek neobsahoval mikropory a nedocházelo ke kapilární kondensaci graf a-t by byla přímka jdoucí počátkem.

Směrnice $\approx S_{\text{meso}}$

Přítomnost mikropórů se projevuje úsekem na ose a.

Úsek = objem mikropórů

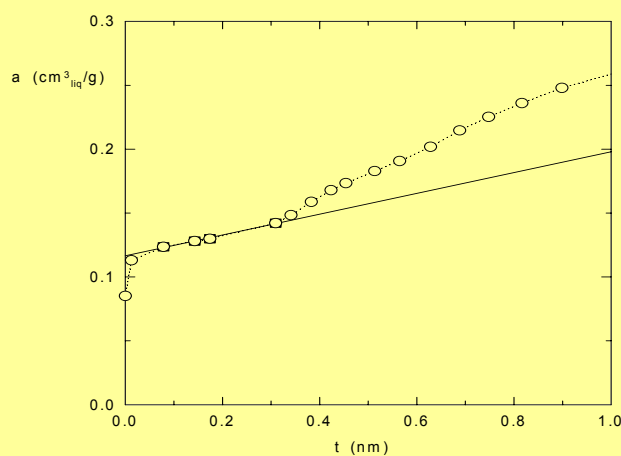
Směrnice $\approx S_{\text{meso}}$

Kapilární kondensace se projevuje adsorpcí zvýšenou nad přímkovou část závislosti a-t

Adsorpce nižší než udává přímka \Rightarrow omezení tvorby dalších vrstev adsorbátu vlivem stěn pórů

t-plot

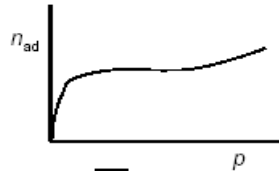
t - plot



Tvary t-plot

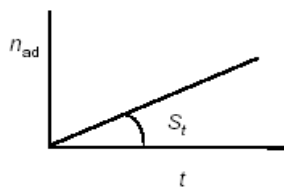
Adsorpční isoterma

$$t = \frac{n_{ad}}{n_m} \cdot 0.354 \text{ nm}$$

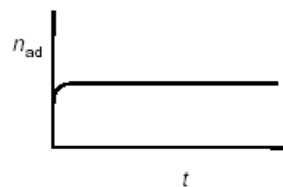


$$t = f(p)$$

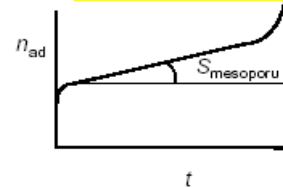
Neporezní



Mikroporezní



Mikro- a mesoporezní



α_S -plot

Metoda α_S -plot

Adsorbované množství na vzorku, a , se koreluje s adsorbovaným množstvím na neporézním referenčním vzorku (stejně chemické složení) při stejném relativním tlaku x , a_{ref} :

a versus a_{ref}

Místo a_{ref} se použije $\alpha_S = a/a_{0,4}$, kde $a_{0,4}$ je adsorbované množství na standardu při relativním tlaku $x=0,4$

a versus α_S

Na rozdíl od t-plot není při konstrukci grafu $a - \alpha_S$ třeba znát kapacitu adsorbované monovrstvy standardního vzorku, $(a_m)_{ref}$, a tloušťku monovrstvy adsorbovaného dusíku, σ_N [$t = (a/a_m)_{ref} \sigma_N$].

α_S -plot

Objem mikroporů: úsek lineární závislosti $a - \alpha_S$, proložené body z oblasti BET (x mezi 0,05 a 0,25-0,3)

Povrch mesoporů: ze směrnice lineární závislosti $a - \alpha_S$, proložené body z oblasti BET (x mezi 0,05 a 0,25-0,3)

$$S(\text{meso}) = \text{směrnice} \cdot S(\text{BET})_{\text{standard}} \cdot (a_{0,4})_{\text{standard}}$$

Jako u t-plot je znalost $(a_m)_{\text{standard}}$ a σ_N stejně potřebná

α_S -plot

	Veličiny potřebné pro	
	t-plot	α_S -plot
Konstrukce závislosti	$(a_m)_{\text{standard}}$ σ_N	-
Objem mikroporů	úsek a - t	úsek a - α_S
Povrch mesoporů	směrnice a - t	směrnice a - α_S $(a_m)_{\text{standard}}$ σ_N

Standardní isotermy

Standardní isoterma

neporézní vzorek

počet úplných vrstev: $n = a/a_m$

tloušťka filmu adsorbátu: $t = n \sigma_N$

tloušťka jedné vrstvy adsorbátu: σ_N

$$\sigma_N = \frac{V_N}{\Sigma_N A}$$

V_N ...molární objem kapalného dusíku (mol. váha/hustota)

$$= 28,014/0,81 \text{ cm}^3/\text{mol} = 34,59 \text{ cm}^3/\text{mol} =$$

$$= 34,59 \cdot 10^{21} \text{ nm}^3/\text{mol}$$

Σ_N ...0,162 nm²

A ...6,022·10²³ 1/mol

$$\sigma_N = 0,354 \text{ nm}$$

experimentální data

$$a - x \Rightarrow n - x \Rightarrow t - x$$

Standardní isotermy

empiricky vystiženo:

Halseyova rovnice

$$t(x) = \sigma_N \left(\frac{5}{-\ln(x)} \right)^{1/3} \text{ nm}$$

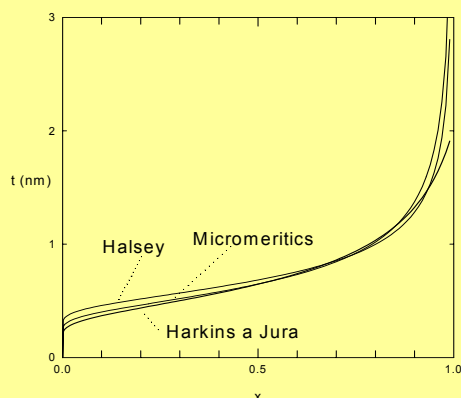
Micromeritics

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

Harkins-Jura

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

Standardní isotermy



Petr Schneider ICPF CAS

Standardní isotermy

Nedávno:

parametr C z BET isotermy

$$C = K_1 p_0 / f_g^{\text{sts}}$$

vliv interakce adsorbent-adsorbát při adsorpci v 1. vrstvi
adsorpce v dalších vrstvách = kondensace

Standardní isotermy pro adsorbenty s různým C

Lecloux-Pirard

třídy C: 20 - 30, 30 - 40, 40 - 100, 100 - 300, > 300

$$x < 0,6$$

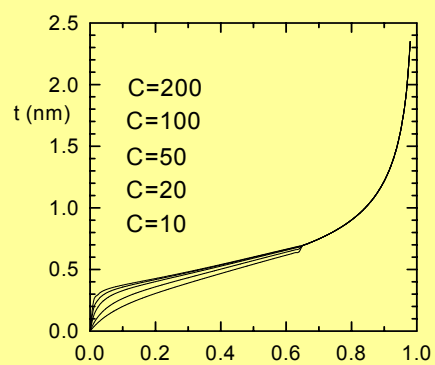
$$t(x) = 0,354 \frac{(0,95x)^C}{1 - (0,95x)^C} \frac{1 - 5,18(0,95x)^{4,18} + 4,18(0,95x)^{5,18}}{1 + (C - 1)(0,95x)^C - C(0,95x)^{5,18}}$$

$$t(x) = 0,276 \left(\frac{-5,885}{\ln(x)} \right)^{0,399} \quad x > 0,6$$

Petr Schneider ICPF CAS

Standardní isotermy

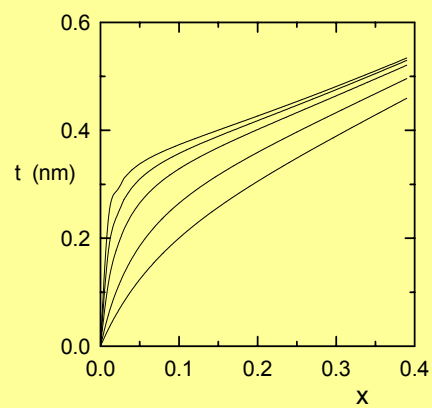
Lecloux - Pirard



Petr Schneider ICPF CAS

Standardní isotermy

Lecloux - Pirard



Petr Schneider ICPF CAS

Textura

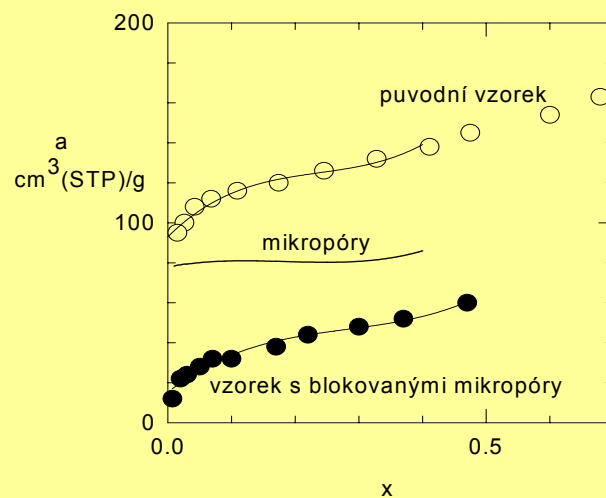
Preadsorpce nonanu

Sing 1975

- adsorpce dusíku při 77 K (mikro-, meso-, makropóry)
- adsorpce nonanu; evakuace při 150°C.
- odstraní se nonan z mesopórů.
- mikropóry blokovány nonanem.
- adsorpce dusíku při 77 K (meso-, makropóry)

z rozdílu isoterem informace mikropórech

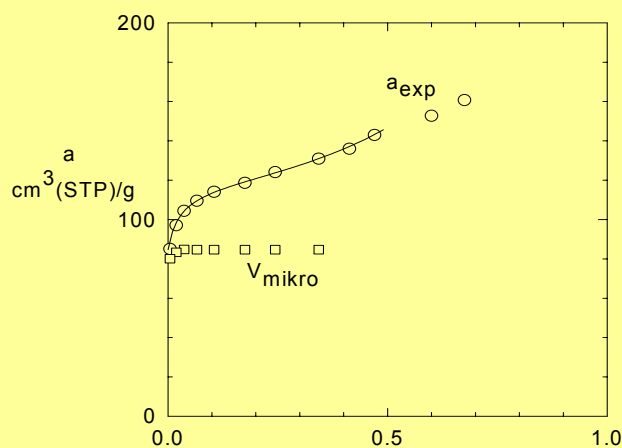
Textura



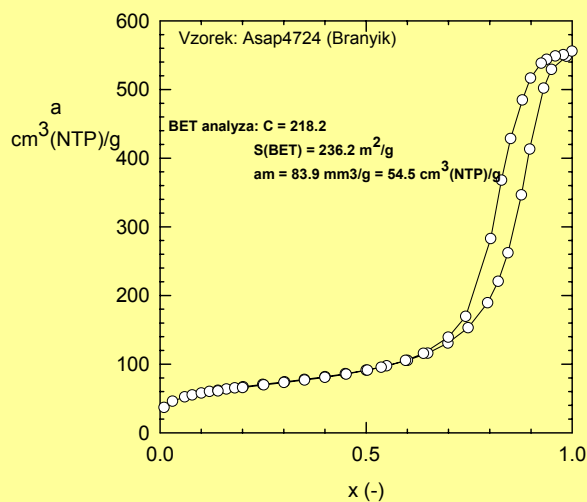
Modifikovaná isoterma BET

Tříparametrová modifikovaná BET isoterma

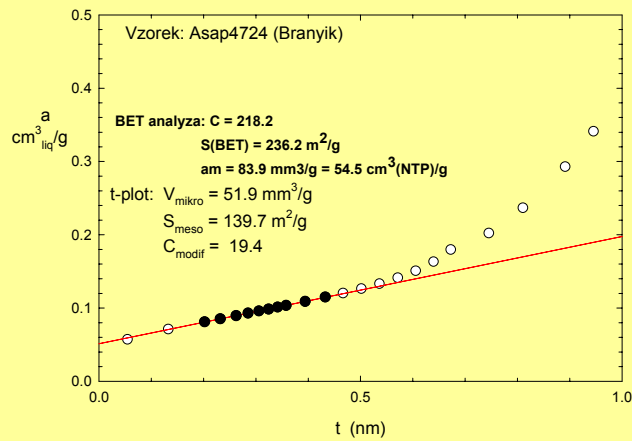
$$a = V_{\text{mikro}} + \frac{a_m Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]}$$



Textura



Textura



Petr Schneider ICPF CAS

Textura

BET analyza: $C = 218.2$
 $S(\text{BET}) = 236.2 \text{ m}^2/\text{g}$
 $am = 83.9 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$

t-plot: $V_{\text{mikro}} = 51.9 \text{ mm}^3/\text{g}$
 $S_{\text{meso}} = 139.7 \text{ m}^2/\text{g}$
 $C_{\text{modif}} = 19.4$

Modif BET isoterma: $C_{\text{modif}} = 19.4$
 $S_{\text{meso}} = 145.3 \text{ m}^2/\text{g}$
 $V_{\text{micro}} = 51.5 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$

Petr Schneider ICPF CAS

Mikropory

Mikropóry

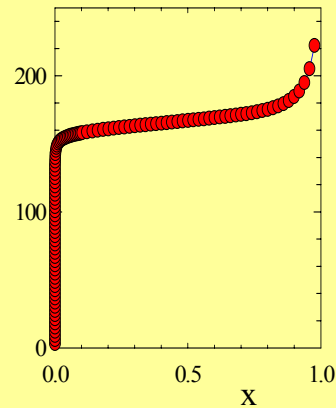
charakteristika objem, ne povrch !!!

povrch 1000 m²/g nemá smysl

čistě mikroporézní látky (isoterma typu I)

i) $V_{\text{mikro}} \sim$ výška horizontální části

ii) $V_{\text{mikro}} =$ úsek t-plot
směrnice t-plot = S_{meso}
(S_{meso} by mělo být ~ 0)



Kelvinova rovnice

Distribuce mesopórů

Kelvinova rovnice udává tlak nasycených par, p , nad (zakřiveným) povrchem o poloměru 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 ..plynová konstanta ($R = 8,314$ J/mol K)

T .. teplota (K)

r_k ..poloměr křivosti povrchu

$r_k > 0$ vypuklý povrch (kapka)

$r_k < 0$ vydutý povrch (meniskus)

V .. molární objem kapaliny

γ .. povrchové napětí kapaliny

θ .. úhel smáčení

Textura

Koule

$$RT \ln(x) = (2/r_K) \gamma V \cos(\theta)$$

Valec

$$RT \ln(x) = (1/r_K) \gamma V \cos(\theta)$$

Kelvinova rovnice

Pro **dusík** při 77,4 K

$$\theta = 0 \text{ (tzn. } \cos(\theta) = 1)$$

$$\gamma = 8,88 \text{ mPa}\cdot\text{m}$$

$$V = 34,68 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$p_o = 101,325 \text{ kPa (= 760 Torr).}$$

Kelvinova rovnice

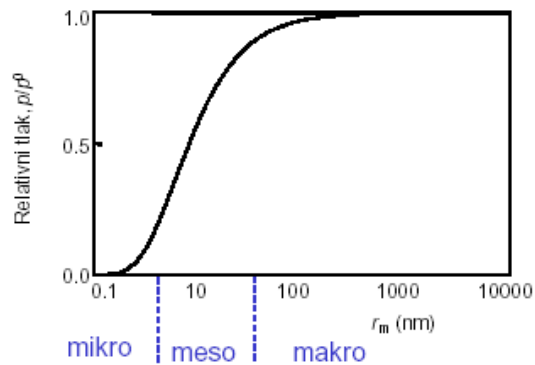
Meniskus	Vztah $r_k - x$
Kulový vypuklý (kapka)	$r_k = 0,953/\ln(x)$
Kulový vydutý (pór)	$r_k = 0,953/(-\ln(x))$
Válcový vydutý (pór)	$r_k = 0,953/(-2 \ln(x))$

Kelvinova rovnice

r_k (nm)	$x = p/p_0$		
	nad kapkou	nad kulovým vydutým meniske m	nad válcovým vydutým meniskem
1	2.592	0.386	0.621
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 pro dusik

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{2\gamma V_L}{RT} \frac{1}{r_m}$$



$V_L = 34.68 \text{ cm}^3/\text{mol}$
 $\gamma = 8.88 \text{ mN/m}$

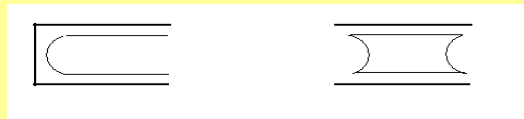
Petr Schneider ICPF CAS

Hystereze

Vznik hystereze

Polouzavřený pór

Otevřený pór



Při adsorpci

Kapilární kondenzace začne na konci póru. Vznikne polokulový meniskus

Roste tloušťka ads. filmu. Při kritickém tlaku se zaplní celý pór. Vzniknou polokulové menisky na obou koncích póru

Petr Schneider ICPF CAS

Hysterese

Polouzavřený pór

Otevřený pór

Při desorpci

$$\ln(x) = k/r$$

$$\ln(x) = k/2r$$

Hysterese

nevzniká

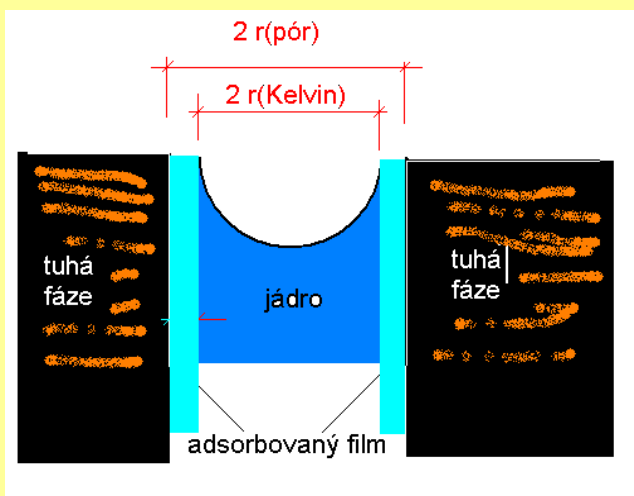
vzniká

Cohen L..H.: J. Am. Chem. Soc. 60, 433 (1938)

Petr Schneider ICPF CAS

Kelvinova rovnice

Modifikovaná Kelvinova rovnice



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

obvykle

$$t(\text{nm}) = 3.54 \left[\frac{-5}{\ln(p/p_0)} \right]^{1/3}$$

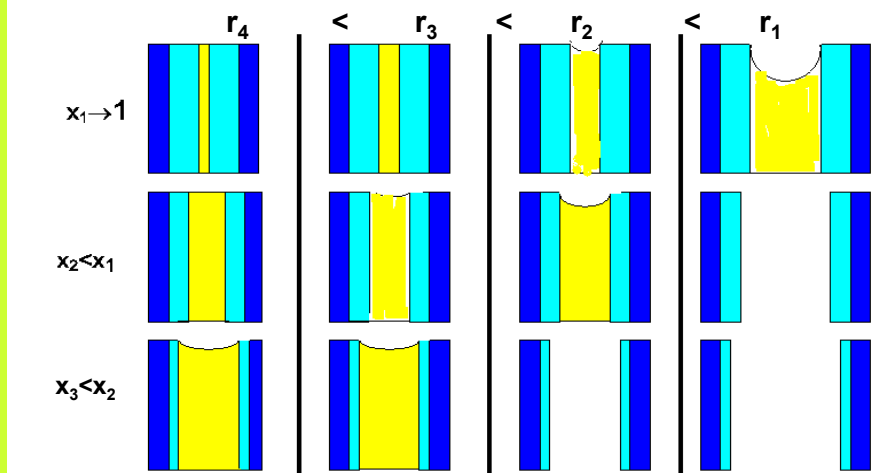
Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.B.: J. Am. Chem. Soc. 73, 373 (1951)

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

Petr Schneider ICPF CAS

Distribuce mesoporů

Vyprazdňování jader a zužování tloušťky ads. filmu



Petr Schneider ICPF CAS

Distribuce mesoporů

1. Desorpční isoterma zkoumaného vzorku se nejprve vyjádří jako adsorbovaný objem kapaliny, a .

2. Relativní tlaky se nahradí poloměry pórů, $r = r_k + t$, (Kelvinova rovnice (r_k), rovnice pro tloušťku adsorbovaného filmu adsorbátu (t)).

3. Pro řadu skupin pórů s poloměry podle bodu 2, r_j ($j=1, 2, \dots$) se určí desorbované množství adsorbátu,

$$w_j = a_{\max} - a_j (j = 1, 2, \dots),$$

(a_{\max} je nejvyšší adsorbované množství, a_j je adsorbované množství při relativním tlaku, který odpovídá skupině pórů s poloměrem r_j).

Petr Schneider ICPF CAS

Distribuce mesoporů

4. Objem pórů V_j se určí jako $V_j = Q_{j,j} \left(w_j - \sum_{i=1}^{j-1} \frac{V_i}{Q_{i,j}} \right)$

matice \mathbf{Q} má prvky $Q_{i,j}$ $Q_{i,j} = \left(\frac{r_i}{r_i - r_j} \right)^2$

(přepočítání 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 $V_2 = Q_{2,2} [w_2 - (V_1/Q_{1,2})]$. Tak se postupuje ve všech skupinách pórů a při každém kroku se využívají již napočítané objemy skupin pórů s vyšším poloměrem.

Distribuce mesoporů

Povrch skupiny pórů

$$S_i = 2\pi r_i L$$

$$V_i = \pi r_i^2 L$$

$$\frac{S_i}{V_i} = \frac{2}{r_i}$$

$$S_i = 2 \frac{V_i}{r_i}$$

Kumulativní povrch

$$S = \sum_{i=1}^n S_i$$

Distribuce mesoporů

Distribuce pórů, $f(r)$, je řešení integrální rovnice

$$a(x) = \int_{r_{k,\min}}^{r_{k(x)}} f(r) dr + \int_{r_{k(x)}}^{r_{k,\max}} f(r) \left[\frac{r}{r-t(x)} \right]^2 dr$$

neznámá funkce $f(x)$

$f(r)dr$.. objem pórů s poloměry $r-r+dr$

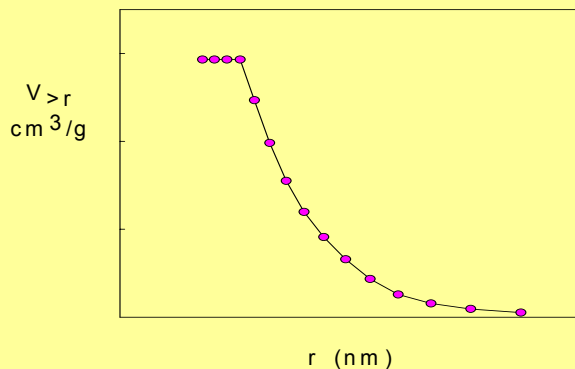
Saito S.: J. Chem. Eng. Japan 21, 534 (1988)

Petr Schneider ICPF CAS

PSD

Kumulativní distribuce objemu pórů

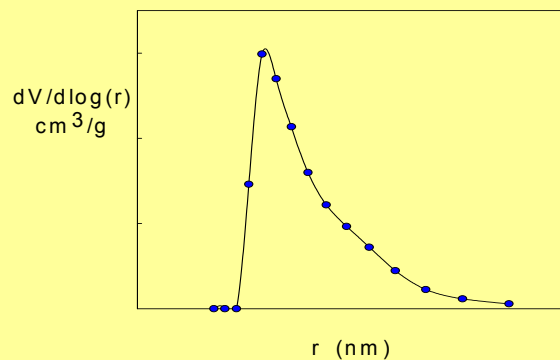
Kumulativní povrch by neměl převýšit $S(\text{BET})$



Petr Schneider ICPF CAS

PSD

(diferenciální) distribuce objemu pórů



Petr Schneider ICPF CAS

PSD

Dekonvoluce

Teoretické isotermy:

Kelvinova rovnice + $t(x)$ podle Broekhoffa a deBoera aj.

Sečtení teoretických isoterem s vahami, tak aby součet reprodukoval experimentální isotermu (dekonvoluce)

Přítomnost mikropórů vadí

Kumulativní distribuce povrchu a objemu

Diferenciální distribuce povrchu a objemu

Petr Schneider ICPF CAS

PSD

Všechny distribuce pórů jsou založeny na nerealistickém modelu přímých, neprotínajících se válcových kapilár.

Dosud neexistují postupy pro realističtější modely.

Mikropory

Distribuce mikropórů

Předpoklad:

Objemové zaplňování mikropórů

Při (nízkém) tlaku, x , se objemově zcela zaplní póry o poloměru r

Mikropory

Horvath, Kawazoe:

zjednodušená metoda statistické fyziky.

$$\ln(x) = \frac{A}{RT} \frac{\kappa}{\sigma^4(L-2d_0)} \left[\frac{\sigma^4}{3(L-d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(L-d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3d_0^3} + \frac{\sigma^{10}}{9d_0^9} \right]$$

A... Avogadrovo číslo ($6,022 \cdot 10^{23}$ molekula/mol)

R... universální plynová konstanta ($8,314 \cdot 10^7$ erg/mol K)

T... teplota lázně

$\sigma = (Z_A + Z_S)/2$

Z_A, Z_S ... rovnovážné vzdálenosti jader adsorbátu a adsorbentu při nulové energii interakce

L... šířka štěrbiny (od jádra adsorbentu k jádru adsorbentu)

$d_0 = (D_A + D_S)/2$

D_A ... průměr molekuly adsorbátu

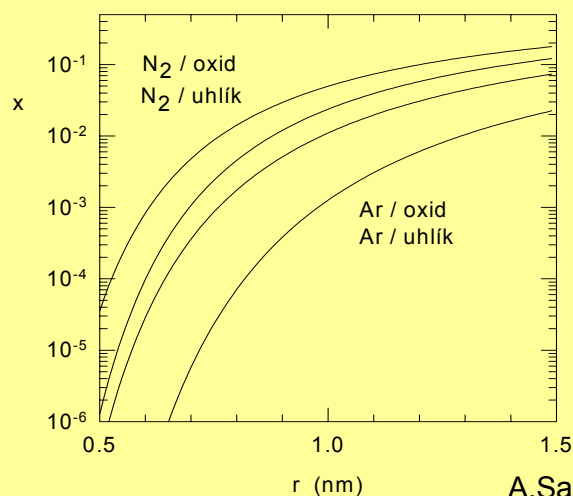
D_S ... průměr atomu adsorbentu

κ ... interakční parametr

Petr Schneider ICPF CAS

Mikropory

r(x) pro
válcové pory



A.Saito, H.C.Foley:

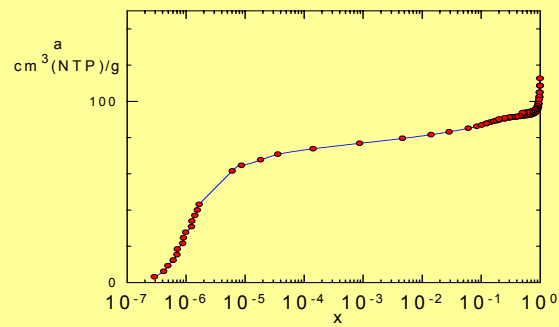
Petr Schneider ICPF CAS

AICHE J.37(3)429(1991)

Mikropory

Místo x se užije r . Dostane se kumulativní distribuce pórů.

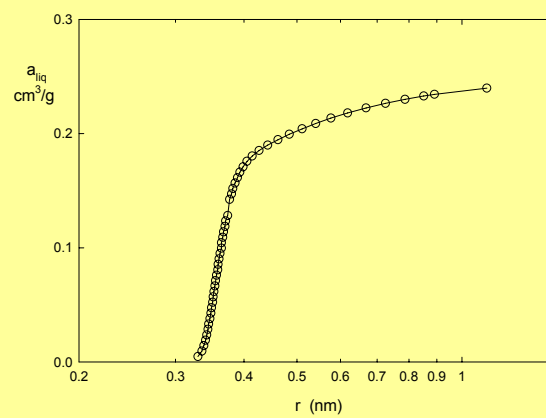
derivací => diferenciální distribuce



Petr Schneider ICPF CAS

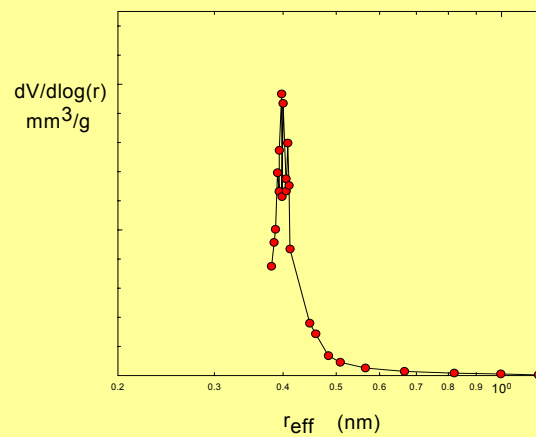
Mikropory

$a - r_{\text{micro}}$



Petr Schneider ICPF CAS

Mikropory



Petr Schneider ICPF CAS

Textura

DFT - Density functional theory

Statistická fyzika: výpočet isotermy pro póry různých velikostí

Sečtení teoretických isoterem s vahami, tak aby součet reprodukoval experimentální isotermu

Klady:

celá isoterma bez dělení na mikro- a mesopory

nepoužívá se Kelvinova rovnice $r(x)$

nepoužívají se empirické vztahy $t(x)$

Slabiny:

zatím jen štěrbin (příp. válce)

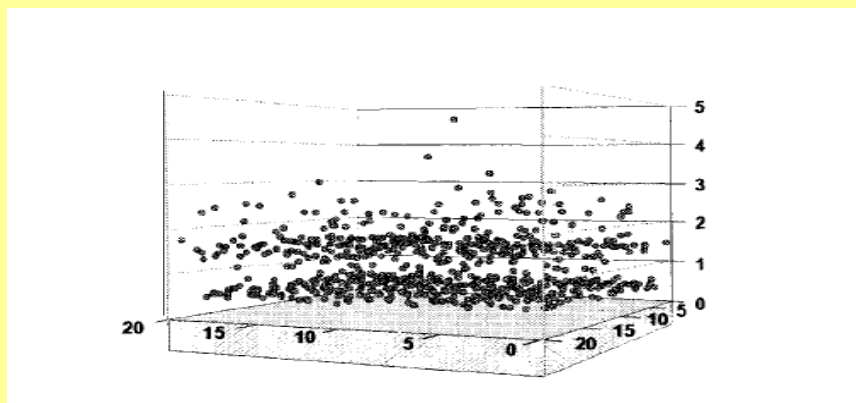
znalost vlastností adsorbentu

Petr Schneider ICPF CAS

Textura

Adsorpce Ar na uhlíku (DFT)

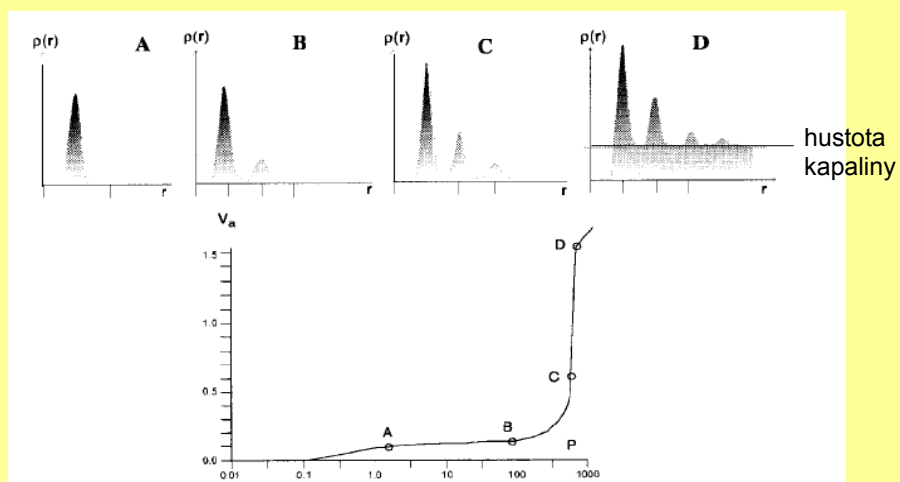
$p_0 = 0,5$ stěrbinový pór (4 nm)



Petr Schneider ICPF CAS

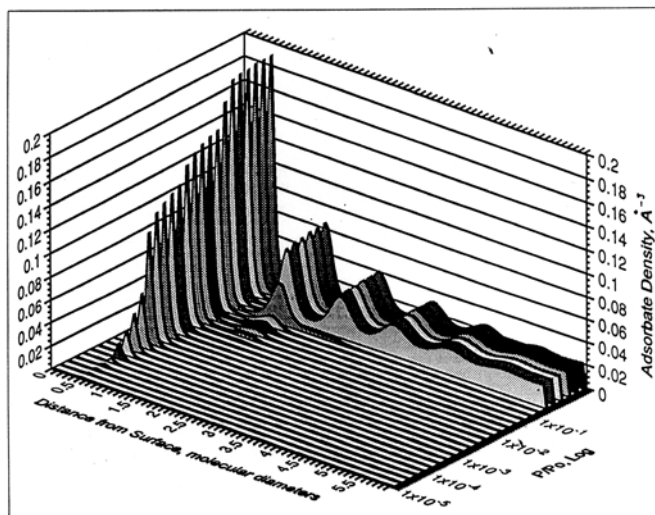
Textura

Vytváření adsorpčních vrstev



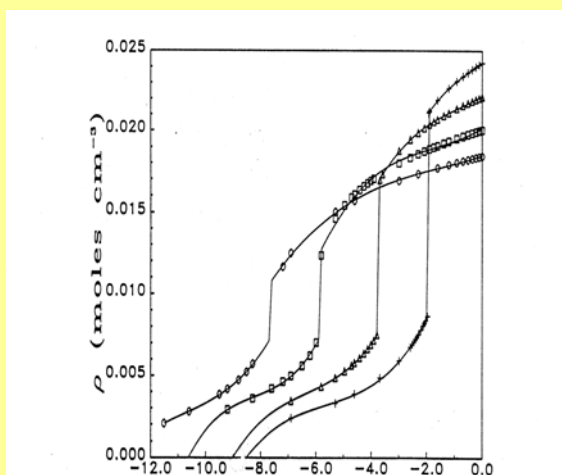
Petr Schneider ICPF CAS

Textura



Petr Schneider ICPF CAS

Textura



Petr Schneider ICPF CAS

Textura

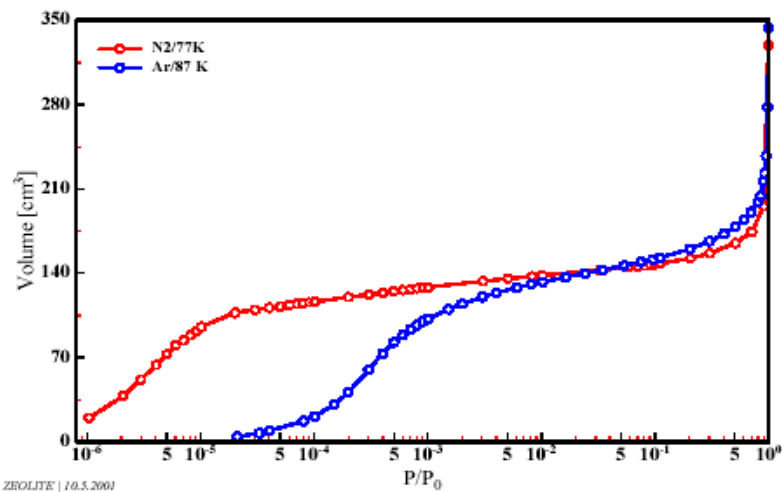


Fig. 1 Nitrogen and argon sorption isotherms at 77.4 K and 87.3 K on a faujasite-type zeolite

Petr Schneider ICPF CAS

Textura

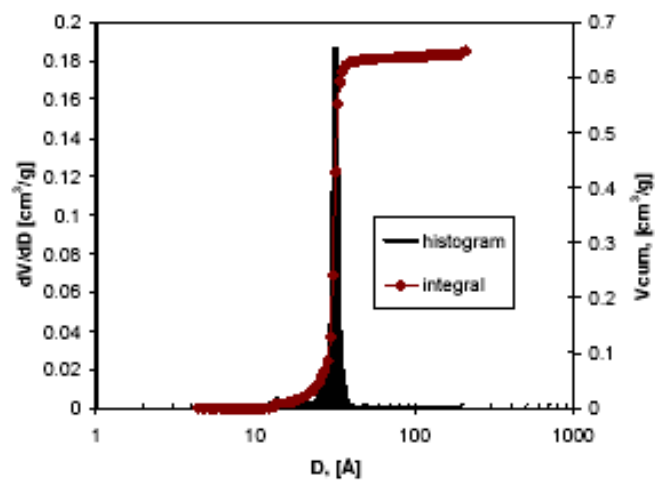
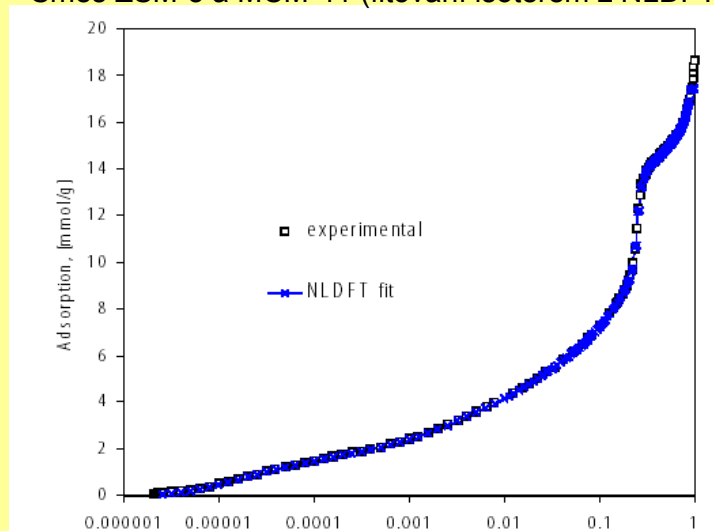


Fig. 3b. Pore size distribution of reference MCM-41.

Petr Schneider ICPF CAS

Textura

Směs ZSM-5 a MCM-41 (fitování isoterem z NLDFT)



Petr Schneider ICPF CAS

Textura

Jiné adsorbáty

	Mol.v. (g/mol)	b.t. (K)	b.v. (K)
N ₂	28	63.3	77.35
Ar	40	83.8	87.29
Kr	84	116.6	120.8

Petr Schneider ICPF CAS

Textura

Plocha pokrytá jednou molekulou adsorbátu

	Teplota (K)	σ (nm ²)
N ₂	liq.N ₂	0.162
Ar	liq.Ar	0.142
Ar	liq. N ₂	?(solid/liquid)
Kr	liq. N ₂	0.210

Textura

Tlak nasycených par

		p_o (Torr)
N ₂	liq. N ₂	760
Ar	liq. Ar	760
Ar	liq. N ₂	195
Kr	liq. N ₂	2,5

Textura

Ar kulové molekuly, nepolární, žádné dipolové interakce
výhodné, ale kapalný Ar je drahý a málo dostupný
v kapalném N₂ nejasnost (kapalinax tuhá látka)

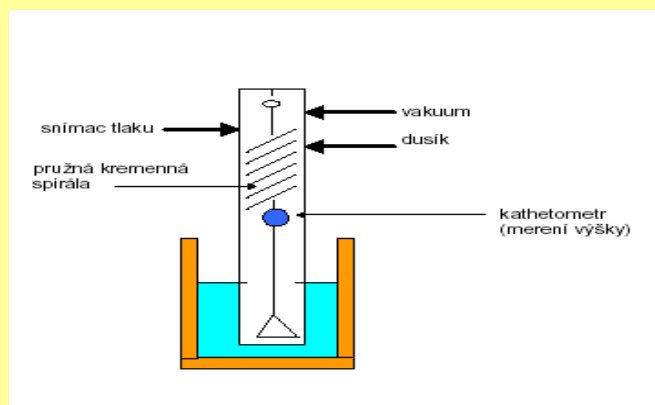
N₂ nekulové molekuly, dipolmoment
kapalný N₂ snadno dostupný

Kr pro malé povrchy (< 1 m²/g)
 $p_0(\text{liq. N}_2) = 2.5 \text{ Torr}$ (1/300 $p_0(\text{N}_2, \text{liq. N}_2)$)
malá korekce na obsah adsorbátu v měřícím objemu

Textura

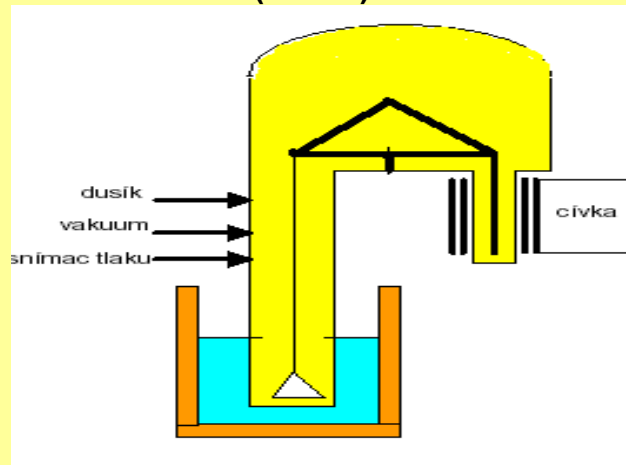
Jiné způsoby měření adsorpce

McBainova (spirálová) váha



Textura

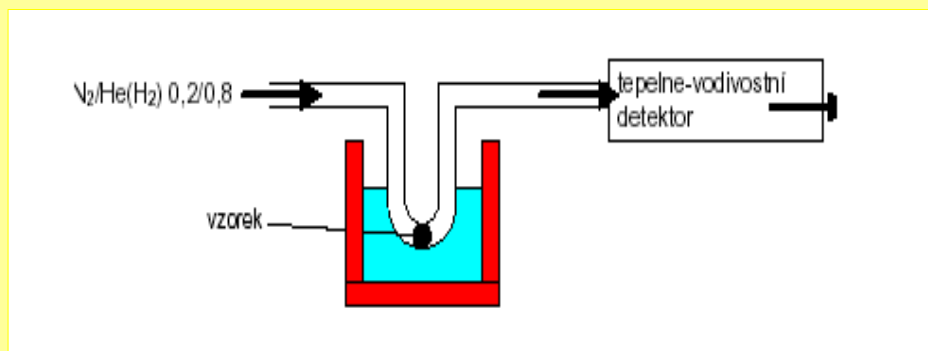
Jiné způsoby měření adsorpce Cahnova (mikro) váha



Petr Schneider ICPF CAS

Textura

Jiné způsoby měření adsorpce Dynamická metoda

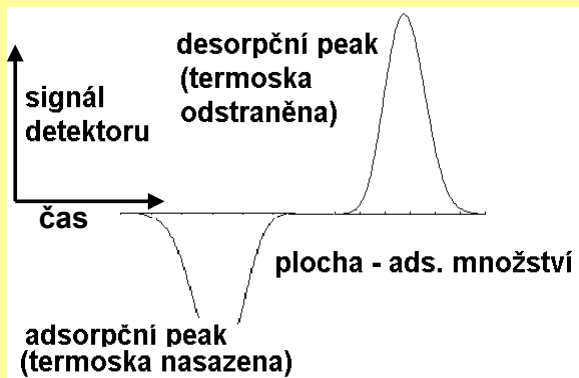


Petr Schneider ICPF CAS

Textura

Jiné způsoby měření adsorpce Dynamická metoda

jeden bod ads. isotermy



Porovnáním plochy peaku (na 1 g vzorku) s plochou peaku standardu (na 1 g standardu) o známém S(BET) se určí S(BET)-vzorku

**POZOR na přítomnost
mikroporů**

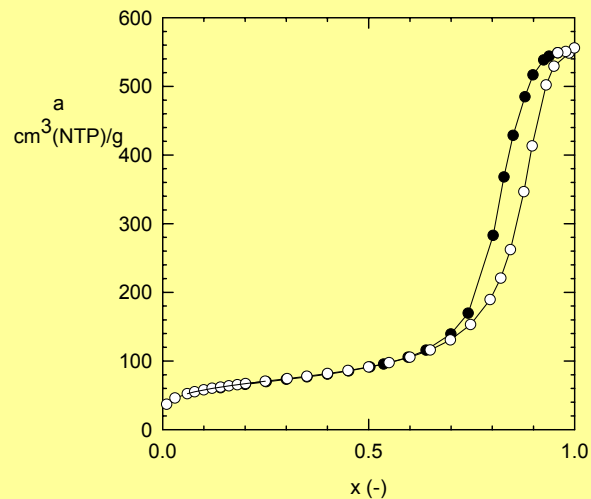
Standard co nejpodobnější vzorku.
(stejně C(BET))

Textura

Příklad

Textura

Příklad
Isoterma



Petr Schneider ICPF CAS

Postup při analýze adsorpční isotermy I.

1. Nakreslit graf isotermy
2. Posoudit přítomnost mikroporů:
 - A) když se nezdá, že vzorek obsahuje mikropory, pak
 - a) vybrat body z BET oblasti ($x = 0,05-0,25$)
 - b) výpočítat parametry BET-isotermy: a_m , C
 - c) výpočítat $S(\text{BET})$ z a_m
 - d) ověřit pomocí t-plot nepřítomnost mikroporů

Petr Schneider ICPF CAS

Postup při analýze adsorpční isotermy II.

B) když se zdá, že vzorek obsahuje mikropory, pak
buď

a) z t-plot určit objem mikroporů, $V(\text{mikro})$,
a specifický povrch mesoporů, $S(\text{meso})$

nebo

b) použít tříparametrovou BET-isotermu a spočítat
 C , $V(\text{mikro})$ a $S(\text{meso})$

Textura

Přepočítání $\text{cm}^3(\text{g})$ na $\text{cm}^3(\text{liq})$:

$$\begin{aligned} 1 \text{ cm}^3_{\text{g}} &= 0,0015468 \text{ cm}^3_{\text{liq}} \\ &= 1.5468 \text{ mm}^3_{\text{liq}} \end{aligned}$$

pozn.: $1 \text{ cm}^3 = 1000 \text{ mm}^3$

Postup při analýze adsorpční isotermy III.

Spočítat distribuce objemu porů podle
poloměru/průměru:

dV/dr , $dV/d\log(r)$

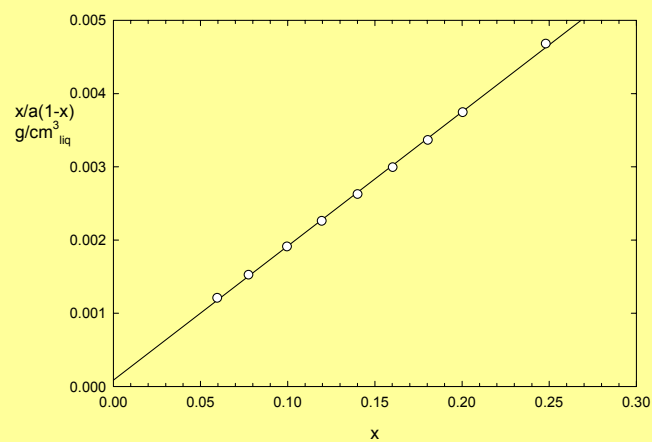
Textura - příklad

Příklad

BET souřadnice

usek = $8.642 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3_{\text{liq}}$
smernice = $0.01831 \text{ g/cm}^3_{\text{liq}}$

$C(\text{BET}) = 212.9 (-)$
 $S(\text{BET}) = 236.6 \text{ m}^2/\text{g}$
 $a_m = 54.35 \text{ cm}^3(\text{NTP})/\text{g}$
 $a_m = 84.07 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$



Textura - příklad

Příklad

Tříparametrova BET isoterma:

$$C = 19.28 \text{ (-)}$$

$$S(\text{meso}) = 139.8 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$V(\text{mikro}) = 33.63 \text{ cm}^3(\text{NTP})/\text{g} = 56.02 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$$

Textura - příklad

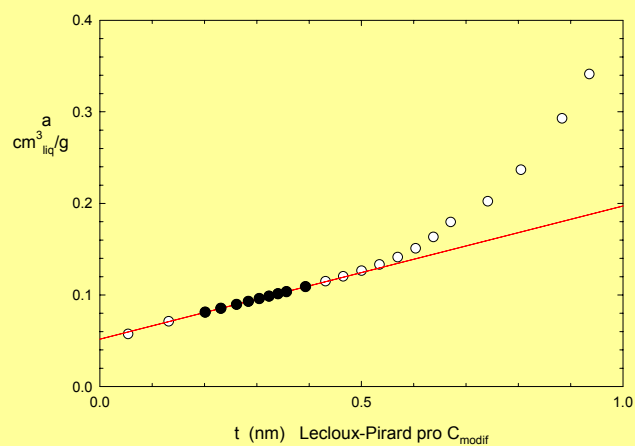
Příklad

t-plot

$$C_{\text{modif}} = 19.28 \text{ (-)}$$

$$V_{\text{mikro}} = 51.6 \text{ (mm}^3/\text{g)}$$

$$S_{\text{meso}} = 139.8 \text{ (m}^2/\text{g)}$$



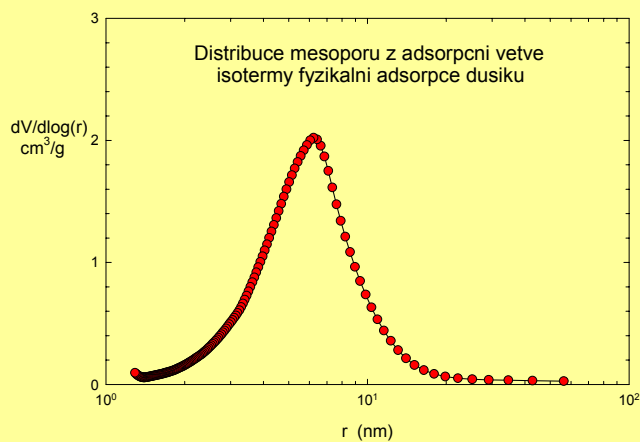
Textura - příklad

BET analyza:	$C = 218.2$
	$S(\text{BET}) = 236.2 \text{ m}^2/\text{g}$
	$a_m = 83.9 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$
t-plot:	$V_{\text{mikro}} = 51.9 \text{ mm}^3/\text{g}$
	$S_{\text{meso}} = 139.7 \text{ m}^2/\text{g}$
	$C_{\text{modif}} = 19.4$
Modif BET isoterma:	$C_{\text{modif}} = 19.4$
	$S_{\text{meso}} = 145.3 \text{ m}^2/\text{g}$
	$V_{\text{micro}} = 51.5 \text{ mm}^3_{\text{liq}}/\text{g}$

Petr Schneider ICPF CAS

Textura

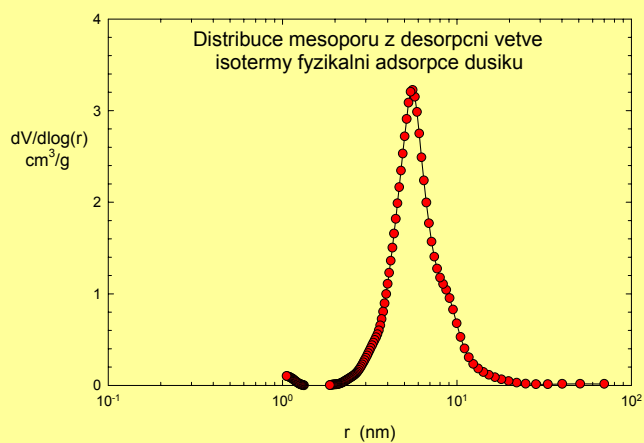
Příklad



Petr Schneider ICPF CAS

Textura

Příklad

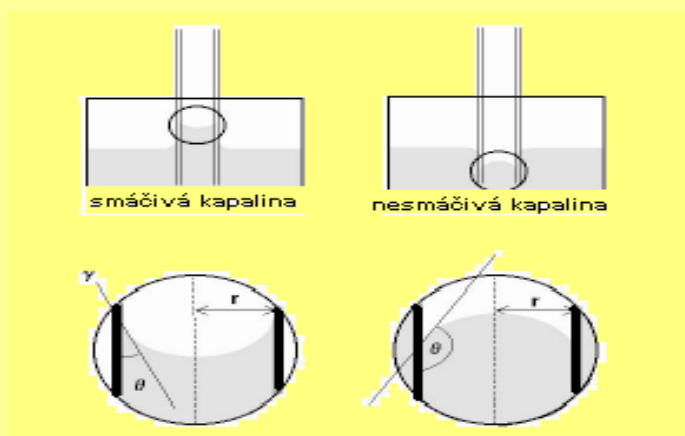


Petr Schneider ICPF CAS

Rtuťová porozimetrie

Kapilární elevace

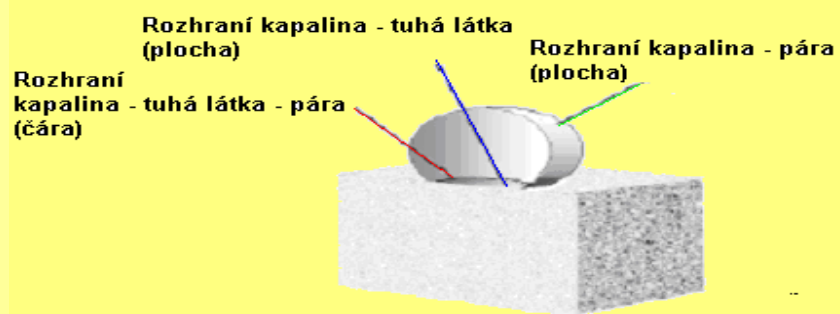
Kapilární deprese



Petr Schneider ICPF CAS

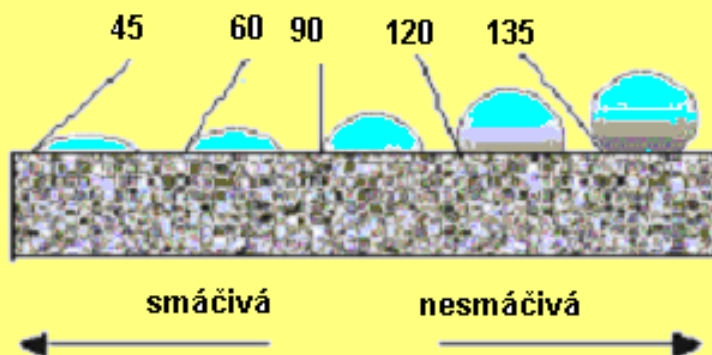
Rtuťová porozimetrie

Fázová rozhraní



Rtuťová porozimetrie

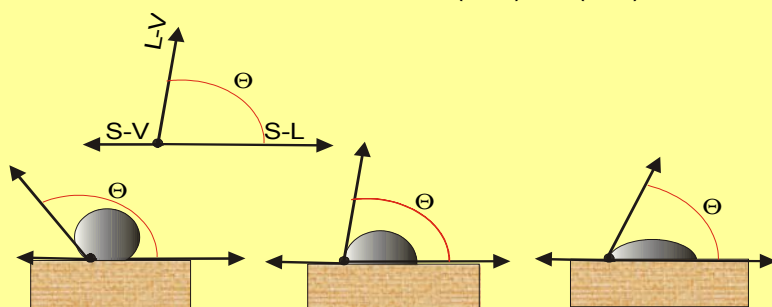
Úhly smáčení



Rtuťová porozimetrie

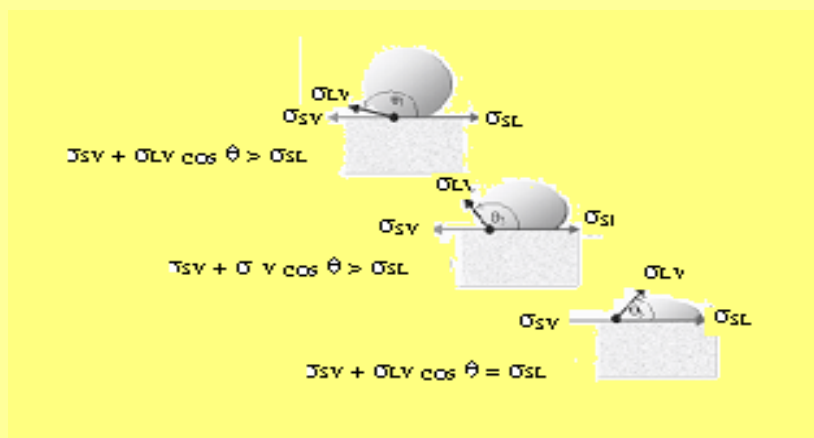
Vytvoření kapky na tuhém povrchu – smáčení povrchu

$$\sigma(S-V) + \sigma(L-V) \cos \theta = \sigma(S-L)$$



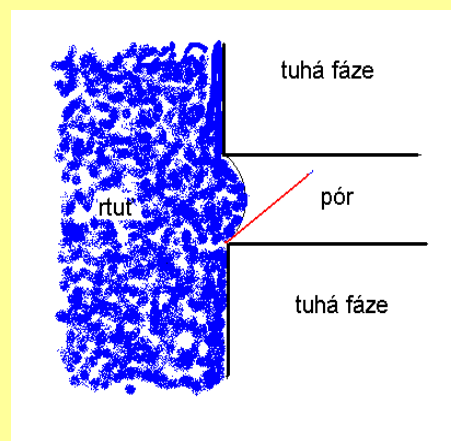
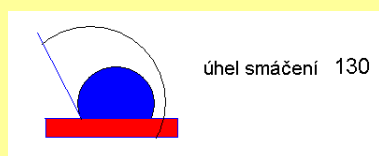
Rtuťová porozimetrie

Vytvoření kapky na tuhém povrchu – smáčení povrchu



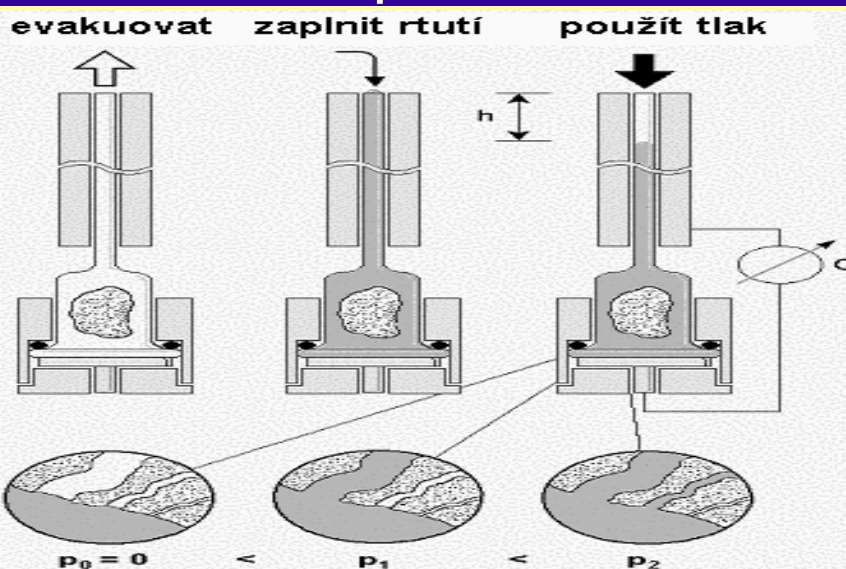
Rtuťová porozimetrie

Rtuť nesmáčí většinu povrchů



Petr Schneider ICPF CAS

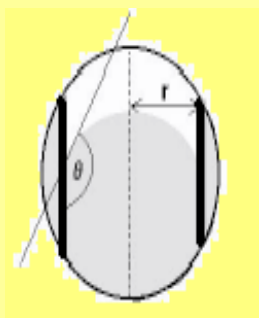
Rtuťová porozimetrie



Petr Schneider ICPF CAS

Rtuťová porozimetrie

Washburnova rovnice



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

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

γ ...povrchové napětí rtuti (20°C $\gamma = 0,485$ N/m)

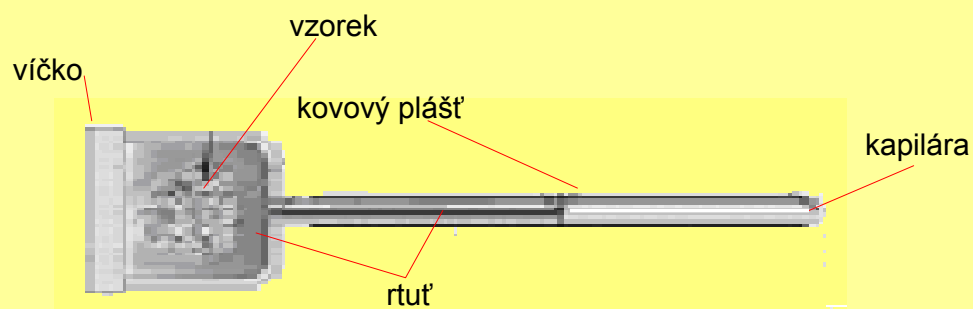
θ ...úhel smáčení povrchu porézní látky rtutí (obvykle 130°)

r ...poloměr póru, do kterého rtuť vstupuje právě při tlaku p

$$r[\text{nm}] = \frac{623.5}{p[\text{MPa}]}$$

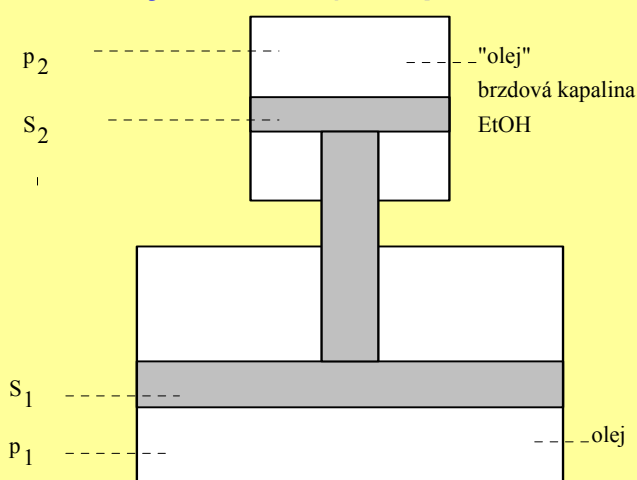
Rtuťová porozimetrie

Dilatometr (penetrometr)



Rtuťová porozimetrie

Tlakový násobič (multiplikátor)



Petr Schneider ICPF CAS

Rtuťová porozimetrie

síla působící na spodní píst

$$F = p_1 S_1$$

síla působící na horní píst

$$F = p_2 S_2$$

tlak v horní komoře

$$p_2 = p_1 S_1 / S_2$$

Carlo Erba:

p_1 0 - 10 atm

S_1/S_2 100

p_2 0 - 1000 atm

poloměr pórů > 7.5 nm

Micromeritics, AutoPore 9200

p_1 0 - 160 atm

S_1/S_2 25

p_2 0 - 4000 atm

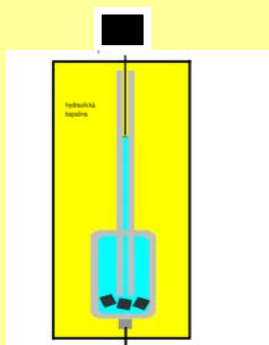
poloměr pórů > 1,4 nm

Petr Schneider ICPF CAS

Rtuťová porozimetrie

Snímání polohy hladiny rtuti v kapiláře dilatometru

Carlo Erba: mechanické sledování polohy jehly

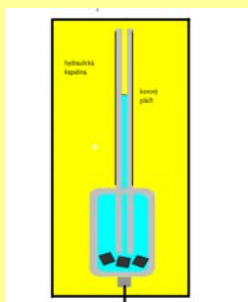


Petr Schneider ICPF CAS

Rtuťová porozimetrie

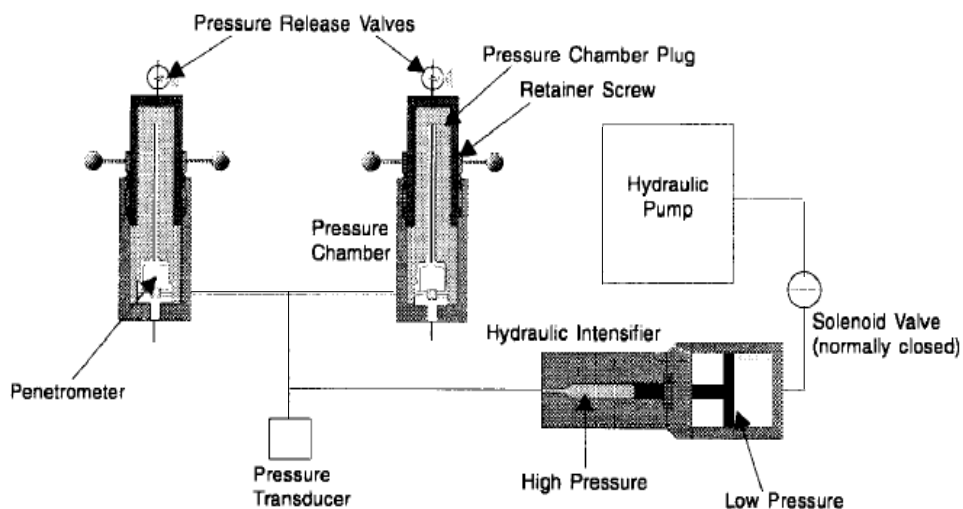
Micromeritics aj.: změna kapacity kondensátoru

(kapilára dilatometru)



Petr Schneider ICPF CAS

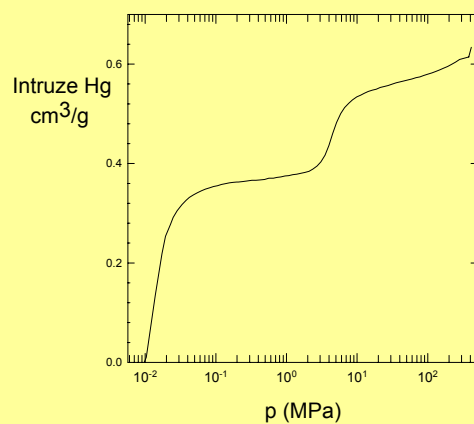
Rtuťová porozimetrie



Petr Schneider ICPF CAS

Rtuťová porozimetrie

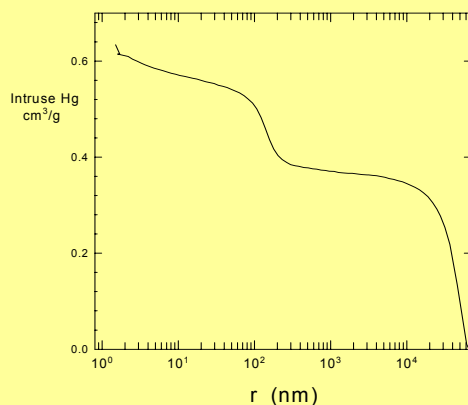
Intruzní křivka rtuti



Petr Schneider ICPF CAS

Rtuťová porozimetrie

Kumulativní distribuce pórů

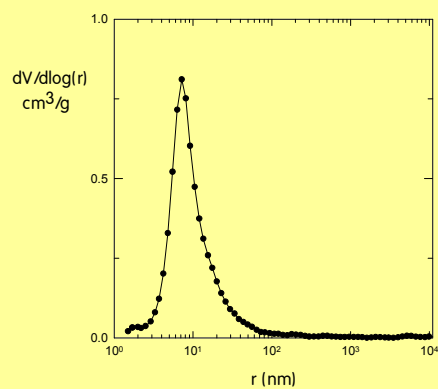


Petr Schneider ICPF CAS

Rtuťová porozimetrie

Diferenciální distribuce pórů

Monodispersní struktura

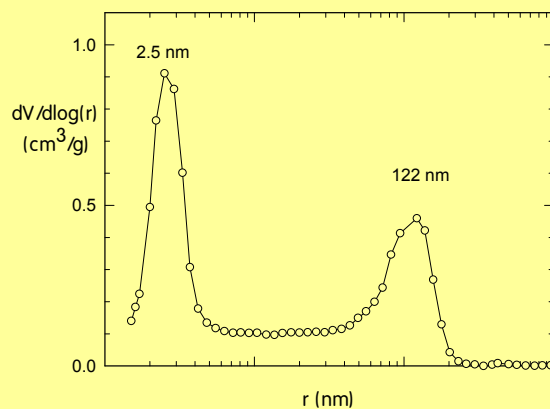


Petr Schneider ICPF CAS

Rtuťová porozimetrie

Diferenciální distribuce pórů

Bidispersní struktura



Petr Schneider ICPF CAS

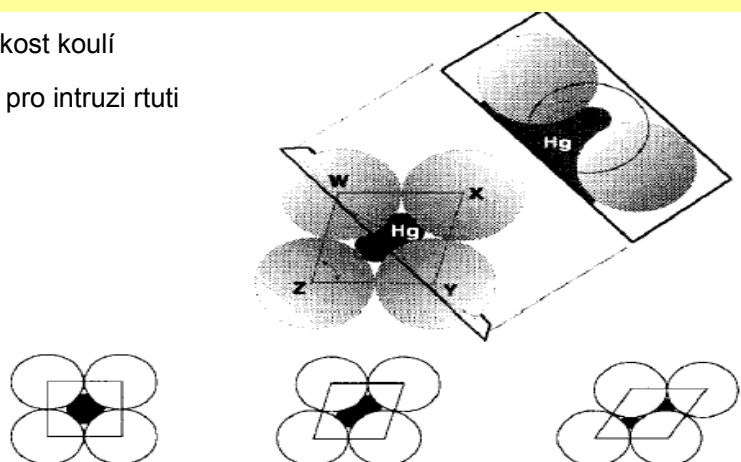
Rtuťová porozimetrie

Prášky

Vnikání rtuti mezi částice prášku

velikost mezer \approx velikost koulí

velikost koulí \approx tlak pro intruzi rtuti

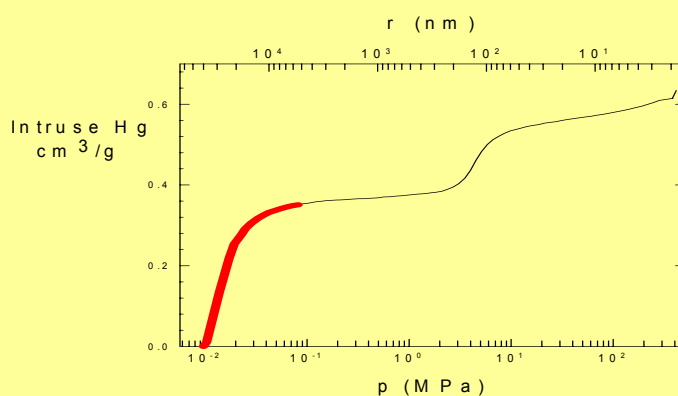


Petr Schneider ICPF CAS

Rtuťová porozimetrie

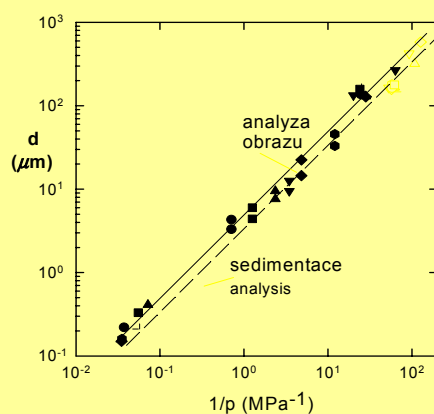
vzestup intruze rtuti při nízkých tlacích \Rightarrow

předstírání přítomnosti velkých pórů



Petr Schneider ICPF CAS

Rtuťová porozimetrie



Při rtuťové porozimetrii:
pozor na (zdánlivou)
přítomnost širokých pórů

!!!

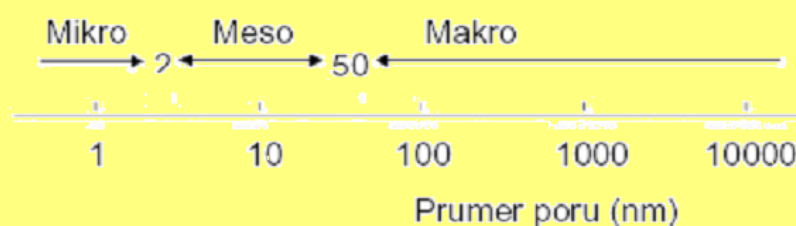
$$d(\text{prášek}) = \left\{ \frac{6}{8} \right\} r(\text{pór})$$

Petr Schneider ICPF CAS

Rozměry porů a měřící techniky

Hg porozimetrie

N₂ kapilární kondensace



Porozimetrie x adsorpce dusíku

- ◆ Hg nemůže penetrovat do mikroporu, dusík ano
- ◆ Neznalost uhlu smaceni a povrchového napeti
- ◆ Drobení a deformace vzorku

Zcela rozdílné fyzikální procesy; odlišné ovlivnění
např. zúžením/spojením porů aj.

•
•
•

Textura

•
•
•

Textura