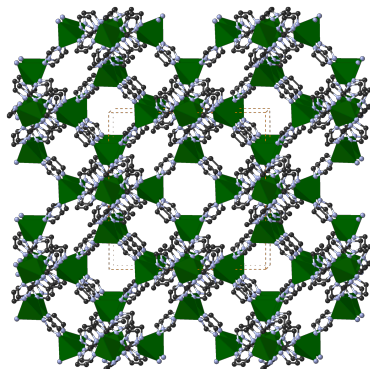


Porozimetrie

Zdeněk Moravec

hugo@chemi.muni.cz

- ▶ Skupina metod pro stanovení měrného povrchu a porosity materiálů.
- ▶ **Měrný povrch** - povrch materiálu vztažený na jednotku hmotnosti.
- ▶ **Rtuťová intruzní porozimetrie** – založena na vtlačování rtuti do pórů. Používá se pro stanovení pórů o velikostech od 4 nm do stovek mikrometrů.
- ▶ **Plynová porozimetrie** – sorpce plynu na povrch vzorku. Používá se pro stanovení pórů o velikostech od 0,33 nm do stovek nanometrů.

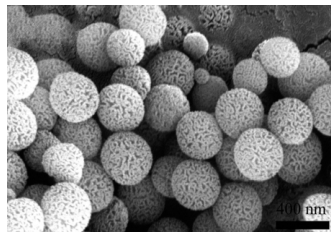


Struktura porézního zeolitu ZIF-8.¹

¹Zdroj: François-Xavier Coudert/ Commons

Měrný povrch je důležitou charakteristikou katalyzátorů, sorpčních materiálů, apod.

Materiál	SA [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
MOF	7140
Grafen	2700
Aktivní uhlí	500–3000
MCM-41 (SiO_2)	1000
Molekulová síta	až 1000
Faujesite	900
Alumina	200
CaCO_3	3



Mezoporézní silica.²

Velikost pórů:

Mikropóry <2 nm

Mezopóry 2–50 nm

Makropóry >50 nm

²Zdroj: Xin Min et al/Commons

Rtuťová porozimetrie

- ▶ Do vzorku je vtláčena rtuť.
- ▶ Jde o destruktivní metodu.
- ▶ Umožňuje měřit velikost pórů od 4 nm do stovek mikrometrů.
- ▶ Čím vyšší tlak působí, tím se dostává rtuť do menších pórů, spodní hranici ovlivňuje maximální možný tlak.
- ▶ Měření je poměrně rychlé.
- ▶ Problémem je toxicita rtuti.

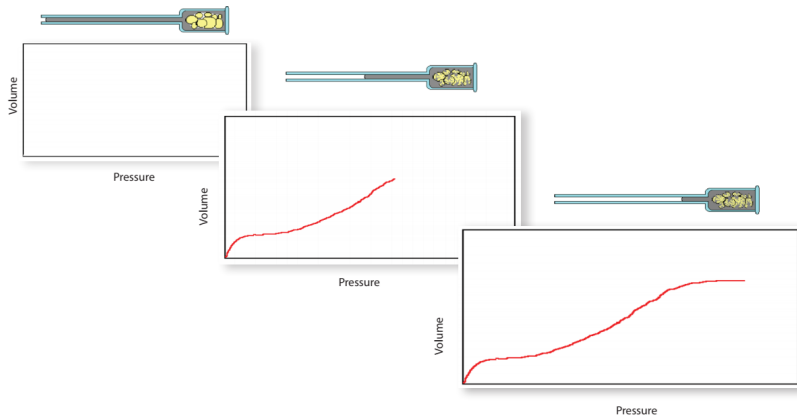


Rtuťový porozimetr.³

³Zdroj: Quantachrome

Porozimetrie

Rtuťová porozimetrie



Porozimetrie

Plynová porozimetrie

Plynová porozimetrie

- ▶ Stanovení porozity pomocí sledování sorpce plynu.
- ▶ Využívá se dusík, argon a krypton.
- ▶ Založeno na fyzisorpci – nedochází k chemickým reakcím.
- ▶ Tlaky se pohybují mezi atmosférickým tlakem a vakuem.
- ▶ Měření trvá hodiny až dny a probíhá při teplotě varu daného plynu.

Plyn	Teplota varu [°C]
Dusík	−195
Argon	−185
Krypton	−152



Porozimetrie

Plynová porozimetrie

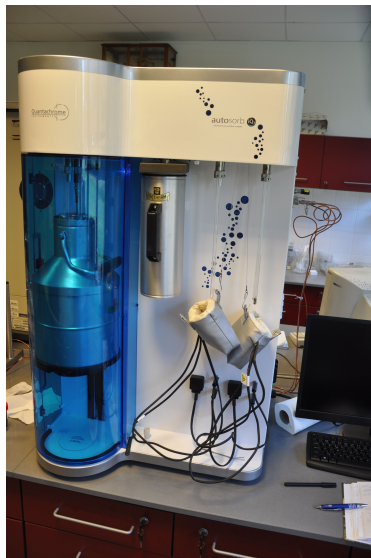
- ▶ Před měřením je nutné vzorek (přesně navážený) odplynit (degasovat).
- ▶ To se provádí zahříváním ve vakuu, doba a teplota závisí na konkrétním vzorku.
- ▶ Teplota by neměla překročit 80 % teploty tání nebo skelného přechodu, aby nedocházelo k povrchovým změnám.
- ▶ Teplotu je nutné volit i s ohledem na teplotní stabilitu vzorku.



Porozimetrie

Plynová porozimetrie

- ▶ Na začátku měření je vzorek evakuován a ochlazen na měřící teplotu.
- ▶ Přístroj provede automatickou kalibraci – stanovení *cold volume* a *warm volume*.
- ▶ Do kyvety se vkládá skleněná tyčinka, která zmenšuje velikost mrtvého objemu.
- ▶ Pro měření malých pórů je nutné dosáhnout velmi nízkého tlaku, k tomu se využívá *turbomolekulární* vývěva.



Porozimetrie

Plynová porozimetrie

- ▶ Byla vynalezena roku 1958 Dr. W.Beckerem.⁴
- ▶ Skládá se ze soustavy statických a rotujících lopatek.
- ▶ Rotující lopatky se pohybují velmi vysokou rychlostí (25 000–90 000 rpm).



Řez turbomolekulární vývěvou.⁵

⁴Turbomolecular pump

⁵Zdroj: Liquidat/Commons

Porozimetrie

Plynová porozimetrie

- ▶ Vyžaduje předřazenou vývěvu pro vytvoření dostatečného vakua pro start. Tlak by měl být pod 10 Pa.
- ▶ Hřídel s lopatkami je umístěna v magnetickém ložisku.
- ▶ Umožňují dosažení tlaku až 10^{-9} Pa a čerpací rychlosti až $4\,000\text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$.

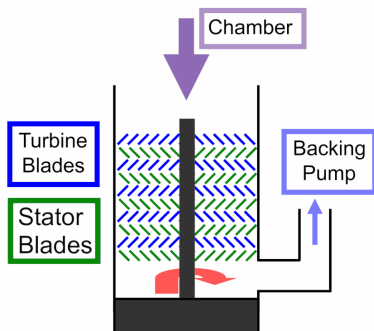


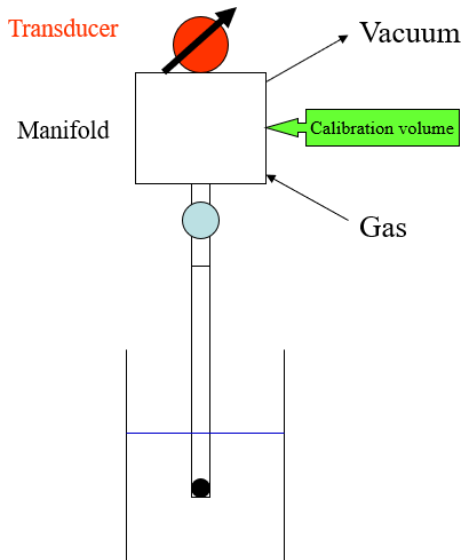
Schéma turbomolekulární vývěvy.⁶

⁶Zdroj: Kkmurray/Commons

Porozimetrie

Plynová porozimetrie

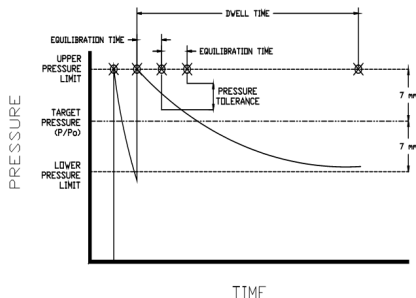
- ▶ Přístroj postupně zvyšuje tlak plynu v kyvetě a měření objem nasorbovaného plynu, který se projevuje poklesem tlaku.
- ▶ Aby bylo možné měřit tlak s dostatečnou přesností potřebujeme velice přesný manometr a velmi dobře kalibrovaný manifold.
- ▶ V manifoldu se nastaví vyšší tlak a po otevření kyvety dojde k poklesu tlaku, který lze dopředu spočítat ze známého objemu kyvety a manifoldu.



Porozimetrie

Plynová porozimetrie

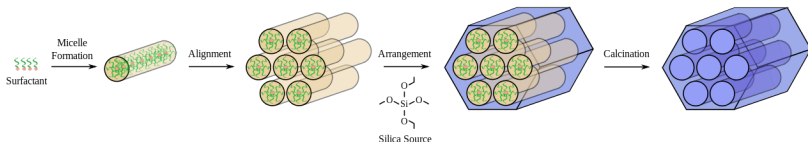
- Každý bod analýzy má zadány hodnoty *equilibration* a *tolerance*.
- Equilibration udává, jak dlouho bude přístroj čekat na ustavení rovnováhy.
- Tolerance udává rozptyl hodnot tlaků.
- Jakmile je bod změřen, zvýší se tlak a měří se další.
- Zpravidla měříme absorpčně-desorpční izotermu.



Porozimetrie

Plynová porozimetrie

- ▶ Příkladem mezoporézního materiálu je hexagonální silkát *MCM-41*.
- ▶ Jeho struktura sestává z válcovitých pórů o průměru 2 až 6 nm.
- ▶ Připravit ho lze vodnou solgelovou syntézou, jako zdroj křemíku slouží zpravidla TEOS.
- ▶ Velikost pórů můžeme ovlivnit volbou templátu, často se používá *cetyltrimethylammonium bromid*.

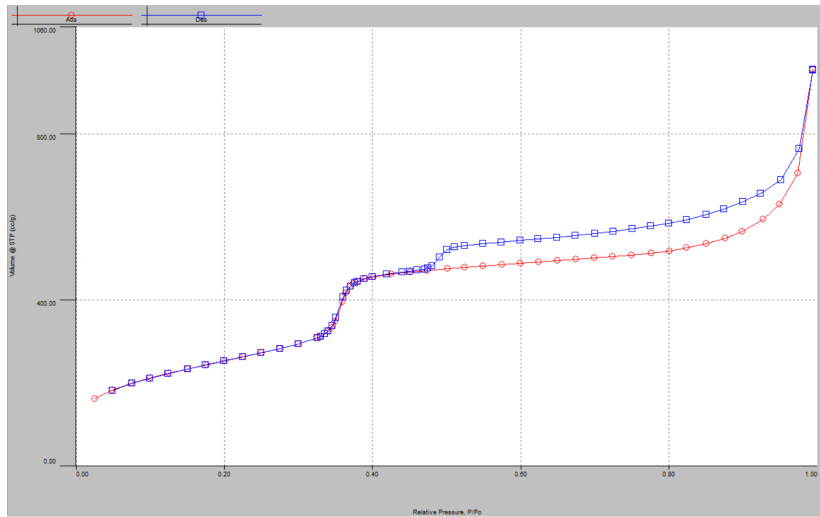


Syntéza mezoporézního materiálu MCM-41.⁷

⁷Zdroj: Hermann Luyken/ Commons

Porozimetrie

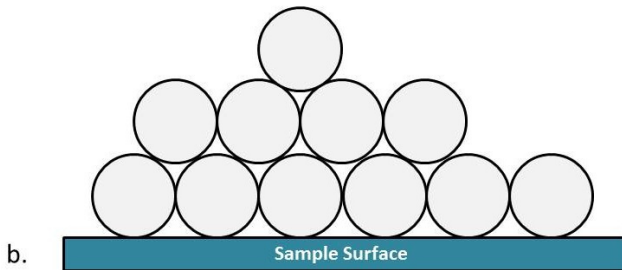
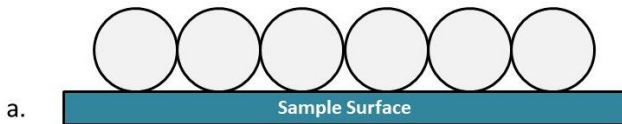
Plynová porozimetrie



Adsorpčně-desorpční izoterma MCM-41

Porozimetrie

Plynová porozimetrie



Adsorpce plynů na povrchu.⁸

⁸Zdroj: Ricardo Amaral/Commons

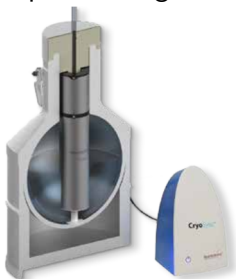
- ▶ Brunauer–Emmett–Teller (BET) – velmi používaný způsob výpočtu měrného povrchu.
- ▶ Využívá začátek adsorpční izotermy (P/P_0 0-0,3), kdy lze předpokládat vznik monovrstvy.
- ▶ Vychází z několika (bohužel nereálných) předpokladů:
 - ▶ plochý povrch adsorbentu
 - ▶ všechna adsorpční místa jsou energeticky ekvivalentní (homogenní)
 - ▶ neexistují vzájemné interakce mezi adsorbovanými molekulami
 - ▶ adsorpční energie je pro všechny molekuly vyjma první vrstvy rovna energii zkapalnění adsorbátu
 - ▶ neomezený počet adsorpčních vrstev, nekonečný při nasyceném tlaku
 - ▶ rychlost desorpce molekul v určité vrstvě je rovna rychlosti kondenzace ve vrstvě o jednu níže

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{p}{p_0}$$

Porozimetrie

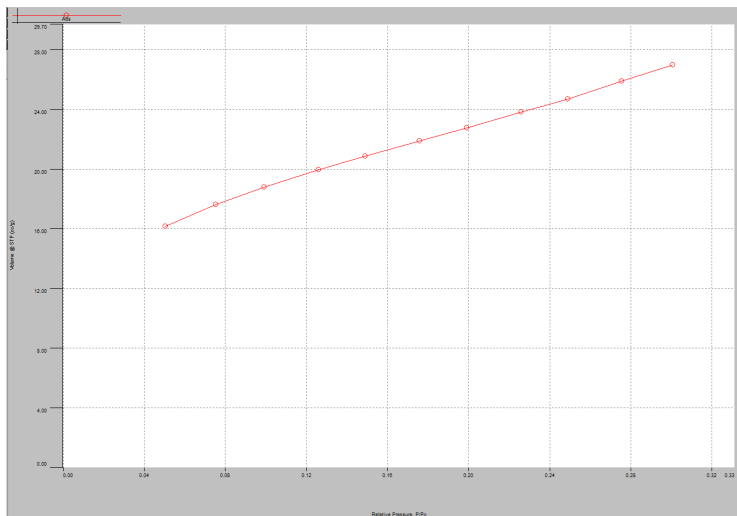
BET teorie

- ▶ Dříve se pro stanovení BET povrchu využívala sorpce v dusíku, dnes se doporučuje argon.
- ▶ Molekula dusíku může zkreslovat výslednou hodnotu kvůli kvadrupolárnímu momentu molekuly dusíku. Může docházet k interakci s polárními místy na povrchu vzorku.
- ▶ Pro měření s argonem potřebujeme kapalný argon nebo zařízení, které dokáže temperovat kyvetu na teplotu kapalného argonu.



Porozimetrie

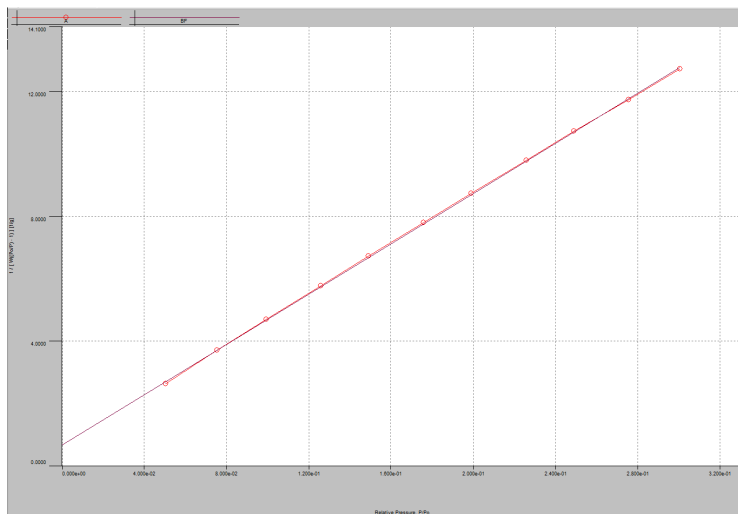
BET teorie



Jedenáctibodová izoterma

Porozimetrie

BET teorie



Jedenáctibodová BET křivka