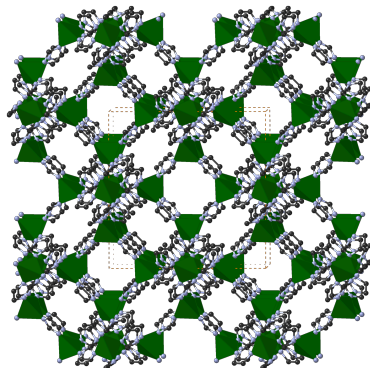


# Porozimetrie

Zdeněk Moravec

[hugo@chemi.muni.cz](mailto: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.

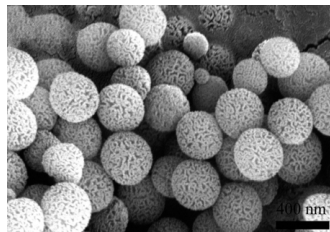


Struktura porézního zeolitu ZIF-8.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zdroj: François-Xavier Coudert/Commons

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

<b>Materiál</b>	<b>SA [<math>\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math>]</b>
MOF	7140
Grafen	2700
Aktivní uhlí	500–3000
MCM-41 ( $\text{SiO}_2$ )	1000
Molekulová síta	až 1000
Faujesite	900
Alumina	200
$\text{CaCO}_3$	3



Mezoporézní silica.<sup>2</sup>

### **Velikost pórů:**

Mikropóry <2 nm

Mezopóry 2–50 nm

Makropóry >50 nm

<sup>2</sup>Zdroj: Xin Min et al/Communs

### Rtuťová porozimetrie

- ▶ Do vzorku je vtlačena 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 rtuť.



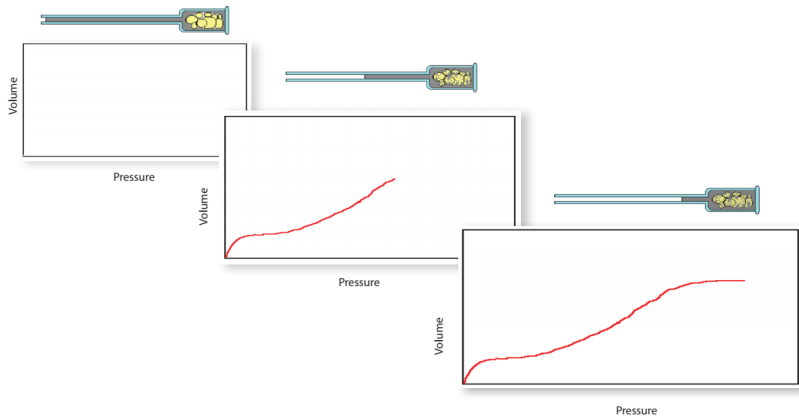
Rtuťový porozimetr.<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup>Zdroj: 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

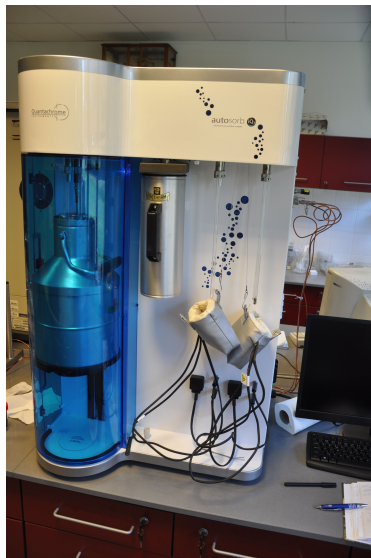
- ▶ Před měřením je nutné vzorek (přesně navážený) odplynit (degasovat).
- ▶ To se provádí zahříváním ve vakuu, doba a teplota závisí na konkrétním vzorku.
- ▶ Teplota by neměla překročit 80 % teploty tání nebo skelného přechodu, aby nedocházelo k povrchovým změnám.
- ▶ Teplotu je nutné volit i s ohledem 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.<sup>4</sup>
- ▶ Skládá se ze soustavy statických a rotujících lopatek.
- ▶ Rotující lopatky se pohybují velmi vysokou rychlostí (25 000–90 000 rpm).



Řez turbomolekulární vývěvou.<sup>5</sup>

---

<sup>4</sup>Turbomolecular pump

<sup>5</sup>Zdroj: 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  $4\,000\text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ .

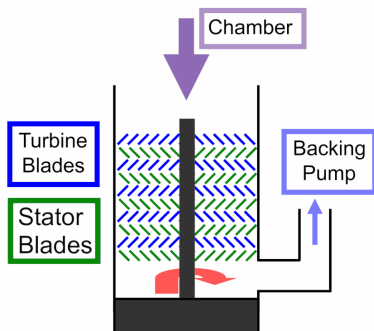


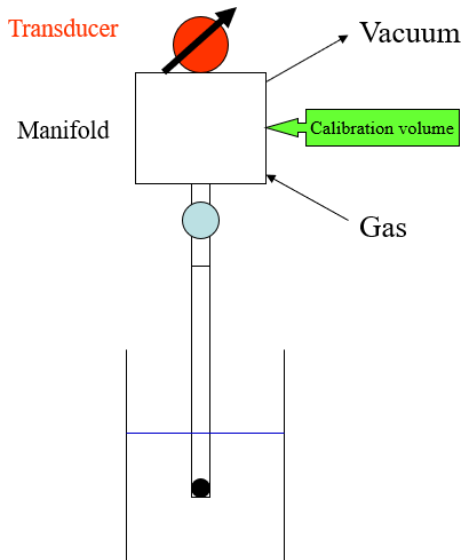
Schéma turbomolekulární vývěvy.<sup>6</sup>

<sup>6</sup>Zdroj: Kkmurray/Commons

# Porozimetrie

## Plynová porozimetrie

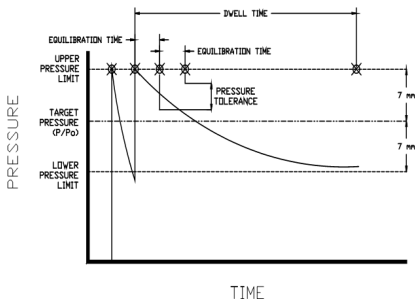
- ▶ Přístroj postupně zvyšuje tlak plynu v kyvetě a měření objem nasorbovaného plynu, který se projevuje poklesem tlaku.
- ▶ Aby bylo možné měřit tlak s dostatečnou přesností potřebujeme velice přesný manometr a velmi dobře kalibrovaný manifold.
- ▶ V manifoldu se nastaví vyšší tlak a po otevření kyvety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



# Porozimetrie

## Plynová porozimetrie

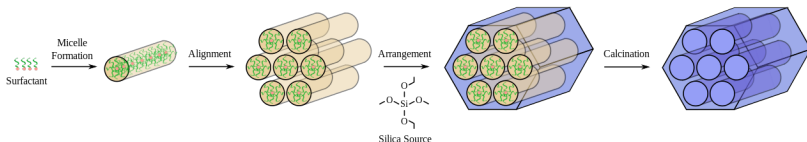
- Každý bod analýzy má zadány hodnoty *equilibration* a *tolerance*.
- Equilibration udává, jak dlouho bude přístroj čekat na ustavení rovnováhy.
- Tolerance udává rozptyl hodnot tlaků.
- Jakmile je bod změřen, zvýší se tlak a měří se další.
- Zpravidla měříme adsorpčně-desorpční izotermu.



# Porozimetrie

## Plynová porozimetrie

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

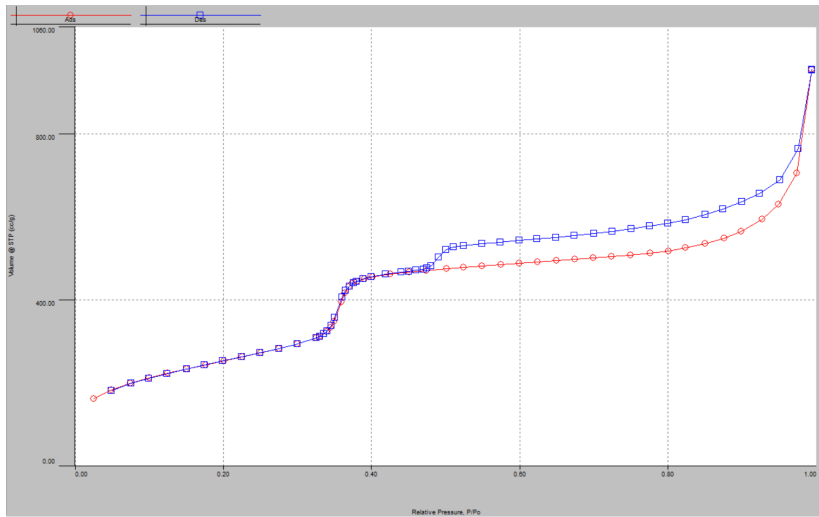


Syntéza mezoporézního materiálu MCM-41.<sup>7</sup>

<sup>7</sup>Zdroj: Hermann Luyken/Commons

# Porozimetrie

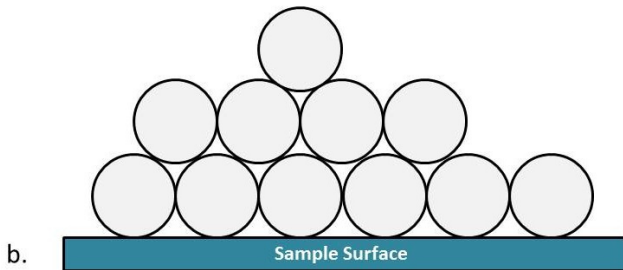
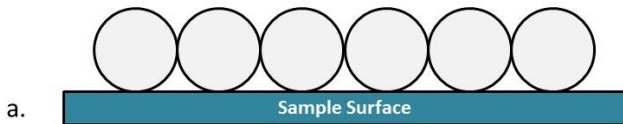
## Plynová porozimetrie



Adsorpčně-desorpční izoterma MCM-41

# Porozimetrie

## Plynová porozimetrie



Adsorpce plynů na povrchu.<sup>8</sup>

<sup>8</sup>Zdroj: 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

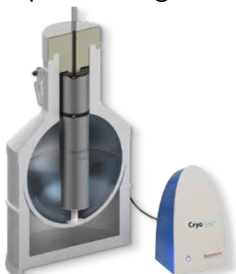
$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{p}{p_0}$$



# Porozimetrie

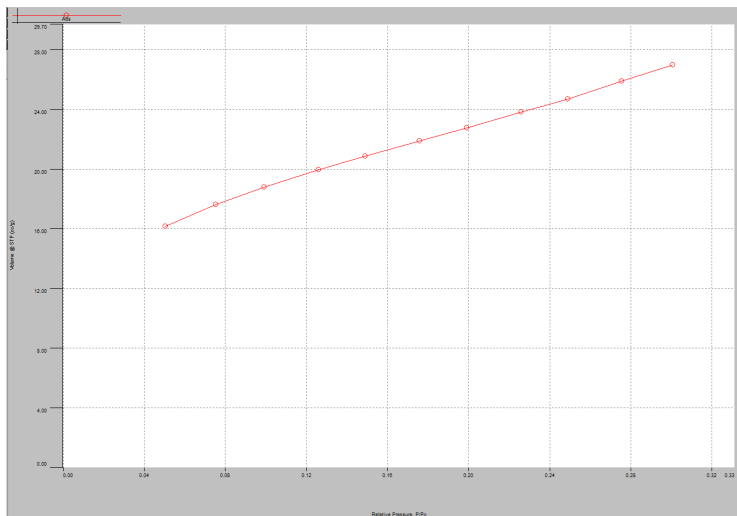
## BET teorie

- ▶ Dříve se pro stanovení BET povrchu využívala adsorpce dusíku při 77 K, dnes se doporučuje argon při 87 K.<sup>9</sup>
- ▶ 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

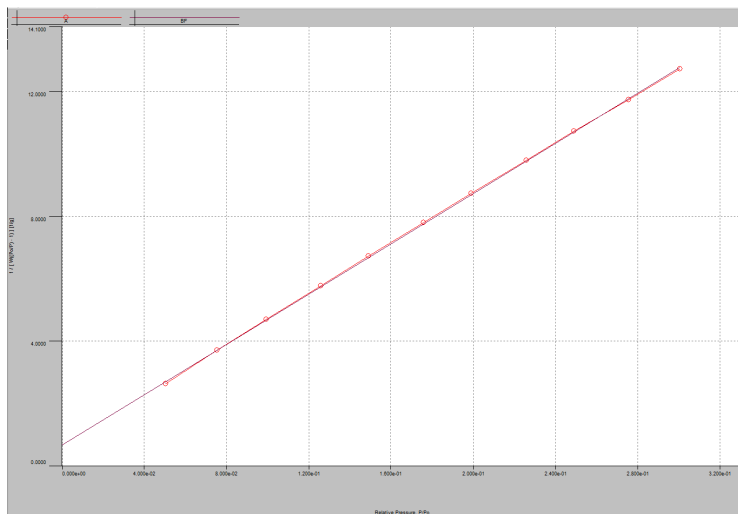
## BET teorie



Jedenáctibodová izoterma

# Porozimetrie

## BET teorie



Jedenáctibodová BET křivka