

*Oddelenie hmôt a reológie
Ústav stavebníctva a architektúry SAV*

Analyzátor sorpcie plynov BET, Quantachrome Autosorb iQ

prof. Dr. Ing. Martin T. Palou.

Obsah:

1. Možnosti aplikovateľnosti metódy.
2. Teoretické základy
3. Prístroje, zariadenia, pomôcky a iné.
4. Požiadavky na materiál.
5. Časová náročnosť experimentov.
6. Zdroje chýb, neistoty, medza stanoviteľnosti.
7. Vyhodnotenie meraní a odhad chýb výsledkov.
8. Postup merania.
9. Postup pri čistení skla a použitého zariadenia.
10. Zoznam literatúry, normy, a pod.
11. Konzultanti (interní, externí).

Možnosti aplikovateľnosti metódy.

Automatický analyzátor fyzikálnej adsorpcie plynov s príslušenstvom je určený pre kvalitatívnu a kvantitatívnu charakterizáciu textúry a morfológie tuhých látok vo forme práškov, granúl, blokov a kompozitov. Špecifický povrch je významná vlastnosť práškových materiálov, ktorá ovplyvňuje ich tzv. povrchové aktivity ako aj ďalšie vlastnosti, ako je rýchlosť rozpúšťania, elektrostatické vlastnosti, rozptyl svetla, nepriepustnosť a pod. Rovnako mnohé fyzikálne vlastnosti látok s vysokou pórovitosťou sú ovplyvnené schopnosťou sorpcie a desorpcie plynov a pár.

Pokiaľ ide o citlivosť, presnosť a aplikačný rozsah merania povrchu uprednostňuje sa adsorpčná metóda (BET proces – podľa autorov Brunauer, Emmett a Teller), ktorá je najspoľahlivejšou metódou merania povrchu pri charakterizácii práškov.

Metóda je štandardizovaná: ISO 15901-2 Rozdelenie veľkosti pórov a pórovitosť tuhých materiálov ortuťovou porozimetriou a adsorpciou plynu. Časť 2: Analýza mezopórov a makropórov adsorpciou plynu; DIN 66131: Stanovenie špecifického povrchu tuhých látok adsorpciou plynu podľa Brunauera, Emmetta a Tellera (BET).

1. Teoretické základy

Základné pojmy:

- adsorpcia plynu: zachytávanie molekúl plynu na povrchu tuhej látky,
- adsorbent: tuhá látka, na ktorej povrchu prišlo k adsorpcii,
- adsorbát: použitý plyn,
- adsorpčná rovnováha: rovnováha medzi plynnou fázou a adsorbovanou vrstvou,
- desorpcia: odoberanie molekúl plynu z povrchu tuhej látky,
- adsorpčná izoterma: závislosť objemu adsorbovaného plynu na jeho rovnovážnom tlaku pri konštantnej teplote,

Hlavné charakteristiky práškov a pórovitých látok

Vnútoraná textúra látok je spojená s prítomnosťou pórov.

Pórová štruktúra.

Pod pojmom „pór“ si treba predstaviť voľný priestor v tuhej látke vo forme dutiny (kanálik, praskliny, dierky alebo medzera), ktorá má väčšiu hĺbku ako šírku. Póry môžeme rozdeliť na makropóry (póry s veľkosťou nad 50 nm), mezopóry (póry s veľkosťou medzi 2-50 nm) a mikropóry (póry s veľkosťou pod 2 nm).

NB: u nanomateriálov môžeme hovoriť o nanopóroch. Hoci bežné jednotka veľkosti pórov sa vyjadruje v nanometroch, v tejto úlohe nejde o nanomateriály.

Adsorpcia plynov poskytuje dôležité informácie o tuhej látke:

- špecifický povrch
- porozita (vonkajšie póry na povrchu vzorky)
- distribúcia širok pórov a ich objem
- špecifický povrch

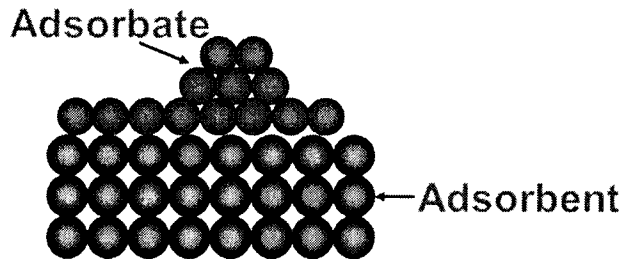
BET (Brunauer, Emmett, Teller) metóda

Stanovenie povrchu – BET (Brunauer, Emmett, Teller) metóda

Slúži na určenie špecifického povrchu, pričom pri výpočte sa vychádza z určitých predpokladov:

- Všetky adsorpčné centrá sú energeticky rovnocenné,
- Medzi adsorbovanými molekulami nedochádza k žiadnej interakcii,

- Popri tvorbe monovrstvy sa začína tvoriť aj ďalšia vrstva,
- Pri adsorpcii prvej vrstvy sa uvoľňuje teplo adsorpčné a v ostatných vrstvách teplo kondenzačné.



BET izoterma-multipoint -Rovnovážny tlak zodpovedajúce množstvo adsorbovaného plynu
 Dynamickú rovnováhu medzi voľnými molekulami adsorbátu a molekulami adsorbentu na
 povrchových miestach môžeme popísať rovnicou

$$\frac{p}{p_0} n_a = \frac{1}{K p_0 n_m} + \frac{p}{n_m} ,$$

kde

n_a je množstvo adsorbovaných molekúl pri rovnovážnej teplote a tlaku plynu na 1 g adsorbentu,
 n_m je množstvo adsorbátu potrebného k vytvoreniu monovrstvy (na 1 g adsorbentu),
 K je konštanta špecifická pre každú kombináciu adsorbent – adsorbát za danej teploty,
 p_0 je saturačný tlak.

Rozšírenie Langmuirevej teórie o ďalšie predpoklady:

- molekuly plynu fyzisorbujú na tuhú látku vo vrstvách
- adsorpčné vrstvy medzi sebou neinteragujú
- Langmuirovu teóriu možno aplikovať na každú vrstvu až do prvého skvapalnenia adsorbátu

$$\frac{p}{n_a(1 - \frac{p}{p_0})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \frac{p}{p_0} ,$$

kde

n_a je objem adsorbovaného plynu pri danej teplote a tlaku

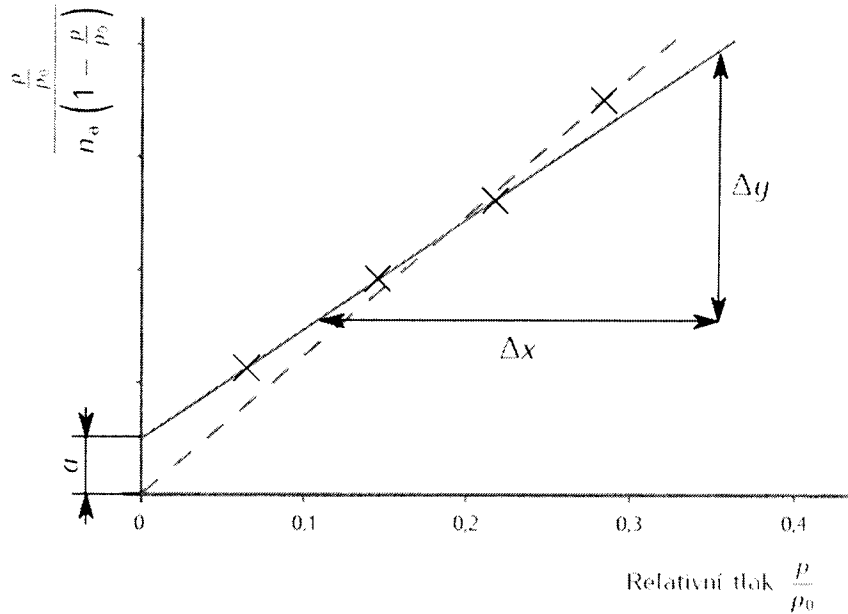
p a p_0 je rovnovážny a saturačný tlak adsorbátu

n_m je objem plynu v monovrstve

C je BET konštanta

Linearizovaný tvar ($y = a + b \cdot x$) BET izotermy platný v intervale relatívnych tlakov 0,05 až 0,3

- posun počiatku a musí byť kladný
- z úseku a a smernice b sa vypočíta objem monovrstvy plynu n_m

BET graf – závislosť BET rovnice na p/p_0

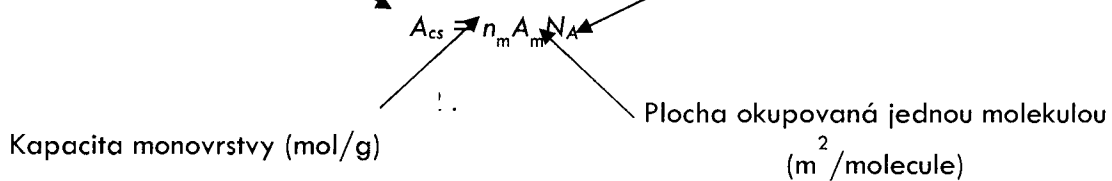
$$n_m = \frac{1}{a + b}$$

hodnota konštanty n_m je rozhodujúcim údajom pre určenie veľkosti špecifického povrchu S

Rovnako ako v prípade Langmuirovej metódy, možno potom špecifický povrch (S_{BET}) určiť zo hodnoty plochy, ktorú zaujíma jedna molekula adsorbátu, A_m , molárneho objemu adsorbátu, V_{mol} , a Avogadrovej konštanty, N_A .

Špecifický povrch (m^2/g)

Avogadrova konštantna



$$S_{BET} = \frac{W_m N_A A_{cs}}{Mw} = \frac{V_m N_A A_{cs}}{22.4 \times 1000w}$$

N_A – Avogadrova konštantna (6.0221415×10^{23} molecules/mol)

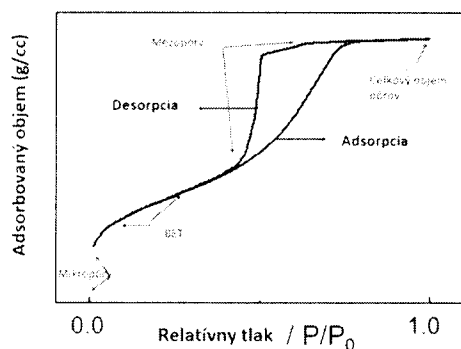
M – molová hmotnosť adsorbátu

W_m – hmotnosť monovrstvy

w – hmotnosť vzorky

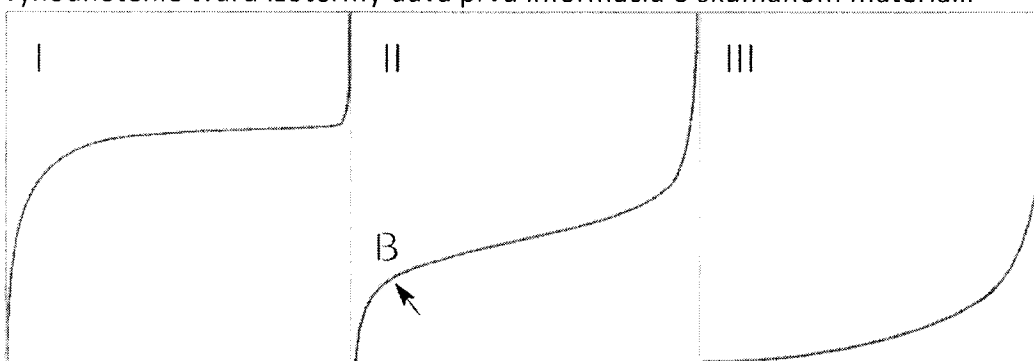
A_{cs} – plocha prierezu molekuly dusíka $16,2 \text{ \AA}^2$

Tvary hysteréznych kriviek

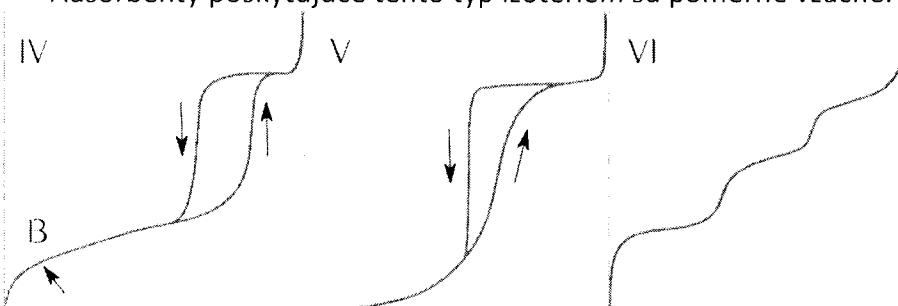


Klasifikácia adsorpčných izoteriem

Podľa systému IUPAC sa adsorpčné izotermy klasifikujú do šiestich skupín. Toto vyhodnotenie tvaru izotermy dáva prvú informáciu o skúmanom materiáli.

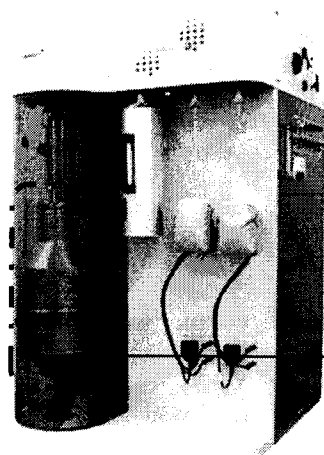


- Typ I: Čisto mikroporézny adsorbent (zeolity, aktívne uhlie a pod.).
- Typ II: Neporézne, prípadne čisto makroporézne adsorbenty.
- Typ III: Neporézne adsorbenty, u ktorých je veľmi slabá interakcia adsorbát – adsorbent. Adsorbenty poskytujúce tento typ izoteriem sú pomerne vzácne.



- Typ IV: Mezoporézny adsorbent. Tieto izotermy sa vyskytujú veľmi často. Ak stúpa počiatočná časť izotermy veľmi ostro, môže sa jednať o adsorbent obsahujúci súčasne mezopóry a mikropóry.
- Typ V: Mezoporézny adsorbent vyskytujúci sa pomerne zriedka. Platí tu to čo bolo povedané u typu III.
- Typ VI: Zriedkavý prípad, kedy adsorpcia prebieha v niekoľkých oddelených krokoch v rôznych intervaloch tlaku adsorbátu.

2. Prístroje, zariadenia, pomôcky a iné



Outgassing station

Analysis station

Liquid nitrogen bath

| Pomôcky / prístroje | Počet | Umiestnenie | Zodpovedný | Prístrojový kalendár |
|-------------------------------|-------|-----------------------|-------------------------|----------------------|
| Váhy | 1 | Laboratórium, | vyučujúci / | - |
| Pycnometer | 1 | | cvičiaci | |
| Notebook | 1 | | | |
| Váhy s presnosťou min. 0,001g | 1 | Laboratórium, Stôl | vyučujúci / cvičiaci | - |

3. Požiadavky na vzorky a materiál.

Materiály: práškové alebo porézne

4. Časová náročnosť experimentov

Laboratórne cvičenie počas jedného dňa trvajúce cca 6 hodín,

5. Zdroje chýb, neistoty, medza stanoviteľnosti.

Chyby vo výpočtoch, váženie, meranie objemu, nedodržanie experimentálnych podmienok.

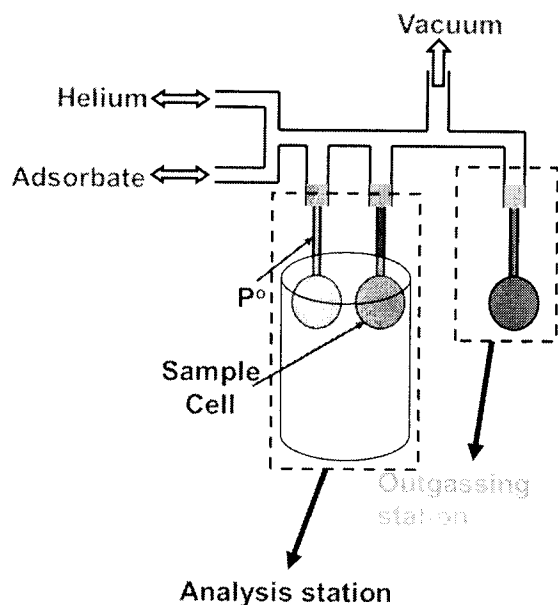
6. Vyhodnotenie meraní a odhad chýb výsledkov.

7. Postup:

Príprava vzoriek

Každá vzorka sa pred analýzou musí odplyňovať prietokom plynu alebo vákuom. Zbavovanie sa nečistôt, hlavne vlhkosti za vákua alebo prúdom inertného plynu za ohrevu. Príprava vzorky pre meranie fyzikálnu adsorpciu (fyziorpciu) zahŕňa optimalizáciu niekoľko kľúčových premenných, vrátane:

- výberu kvety pre danú vzorku
- výber teploty odplyňovania
- doby odplyňovania plynom



- Adsorbate (nitrogen, argon, carbon dioxide, krypton)
- Analysis temperature (liquid nitrogen, liquid argon, 0 °C)
- Quantity of sample (1 mg sample is sufficient)
- Number of points (single point, five points, seven points, eleven points, full analysis)

Úlohy

pri meraní adsorpcie dusíku na práškovom ZnO pri teplote 77 K boli získané nasledujúce objemy V adsorbovaného plynu a rovnovážne tlaky p

| | | | | | | | | |
|---------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $V, \text{cm}^3/\text{g}$ | 0,798 | 0,871 | 0,978 | 1,16 | 1,33 | 1,71 | 2,08 | 2,48 |
| p, kPa | 7,466 | 12,666 | 19,332 | 29,731 | 38,264 | 58,928 | 71,061 | 81,193 |

- a) Vytvorte graf závislosti V na p a zistite, či sa jedná o Langmuirovu izotermu.
- b) Pomocou linearizovaného grafu BET rovnica určte objem plynu zodpovedajúci vytvoreniu monovrstvy.
- c) Vypočítajte špecifický povrch ZnO.

9. Postup pri čistení kvvety a použitého zariadenia

Kyvety musí byť po skončení experimentov starostlivo vyumývané teplou vodou s použitím čistiacich prostriedkov a vhodnej kefy na čistenie **kyvety**. Po umytí sa **kyvety** opláchnu trochu destilovanej vody a po odkvapnutí / vysušení na stojane odloží na svoje miesto. Pracovný priestor v okolí použitých prístrojov sa skontroluje a za každých okolností poutiera a očistí vlhkou handričkou.

10-Zoznam literatúry, normy, a pod. (v prípade článkov priložte kópiu prvej strany)

- Pavol Hudec. Textúra tuhých látok: Charakterizácia adsorbentov a katalyzátor fyzikálnou adsorpciou dusíka, Slovenská Technická univerzita v Bratislave 2012
- S. Lowell & J. E. Shields, Powder Surface Area and Porosity, 3rd Ed. Chapman & Hall, New York, 1991
- Quantachrome Autosorb-I Operational Manual
- M.Thommes, R.Köhn, M.Fröba, Impact of Zeolites and other Porous Materials on the new Technologies at the Beginning of the new Millennium, Eds. R.Aiello e.a., Amsterdam, Elsevier, Stud. Surf. Sci. Catal., v.142B (2002) 1695-1704.
- J.Cejka, N.Zilkova, J.Rathousky, A.Zukal, Phys.Chem.Chem.Phys., 3, 22, 5076-5081, 2001.

11. Konzultanti

Kolektív Palou, Kuzielová, Žemlička, Kuliffayová a Bučičová