

Úloha 7. Stanovení měrného povrchu metodou BET

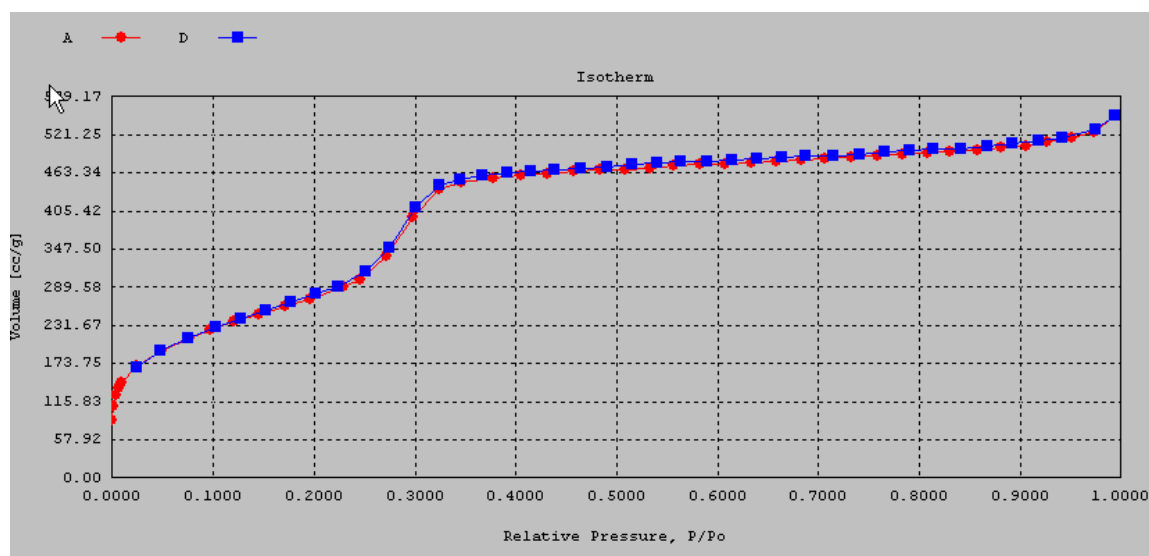
Doc. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D., Mgr. Zdeněk Moravec
Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, MU Brno

7.1 Úvod

Pokud je plyn nebo pára (adsorptiv) v kontaktu s pevnou látkou (adsorbent) může dojít ke snížení počtu molekul v plynné fázi. Adsorpcí nazýváme jev, kdy molekuly plynu vstupují nebo se rozpouštějí v pevné látce. V případě, že zůstávají na povrchu adsorbentu, mluvíme o adsorpci a molekuly plynu zachycené na povrchu nazýváme adsorbát. Adsorpce (fyzisorpce) je fyzikální jev probíhající za všech teplot a tlaků, měřitelnou se však stává jen za velmi nízkých teplot. Měření se proto obvykle provádí za teploty varu kapalného dusíku za atmosférického tlaku ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fyzisorpce je způsobena Van der Waalsovými silami, které jsou relativně slabé. Molekuly adsorbátu si zachovávají svou chemickou identitu. Energie uvolněná při adsorpci je srovnatelná s kondenzační entalpií (20 kJ mol^{-1}). Silnější chemisorpce je způsobena vznikem kovalentních vazeb mezi adsorbentem a adsorbátem. Enthalpie chemisorpce je řádově větší, kolem 200 kJ mol^{-1} . Aby byla fyzisorpce termodynamicky samovolným procesem, musí být ΔG záporná. Jelikož translační stupně volnosti jsou ztraceny při adsorpci molekul plynu na povrchu, ΔS je záporná. Ze vztahu $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ vyplývá, že ΔH musí být exothermní.

Základem měření adsorpce plynů na povrchu pevných látek je stanovení adsorpční izotermy tj. závislosti adsorbovaného množství plynu na rovnovážném tlaku (Obr. 1). Nejprve je vzorek zbaven povrchových kontaminací zahříváním ve vakuu. Po vyčistění povrchu a ustálení teploty jsou postupně k měřené látce přidávány malé dávky plynu. Měří se množství plynu, které se adsorbuje na povrchu. Při vytvoření molekulární monovrstvy lze podle BET teorie vypočítat měrný povrch ze znalosti plochy, kterou zaujímá jedna molekula, a z počtu adsorbovaných molekul. Další adsorpce vede k tvorbě multivrstev a z adsorpční izotermy lze např. metodou BJH určit distribuci velikostí pórů. Po úplném zaplnění póru lze ze znalosti hustoty adsorbátu vypočítat celkový objem pórů. Vyhodnocením hystereze na záznamu adsorpční a desorpční části izotermy můžeme určit tvar pórů.



Obr. 1 Adsorpční isoterma dusíku na MCM-41 naměřená na přístroji Autosorb-IMP

7.2 Tvar adsorpční isotermy

Podle systému IUPAC se adsorpční isotermy klasifikují do šesti skupin (Obr.2). Toto vyhodnocení tvaru isotermy dává první informaci o zkoumaném materiálu.

Typ I vykazují mikroporézní materiály s malým vnějším povrchem jako zeolity, aktivní uhlí a některé porézní oxidy. Limitní naadsorbované množství je určeno objemem mikropórů. Pokud není dosaženo limitní adsorpce do relativního tlaku 0.1 jsou patrně přítomny i mezopóry.

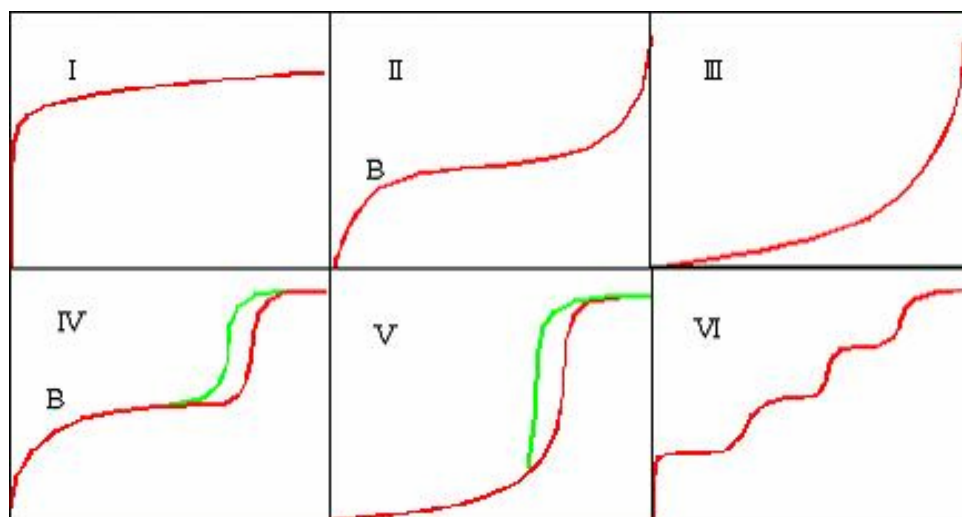
Typ II vykazují neporézní nebo makroporézní materiály s malou velikostí částic, zpočátku monovrstvá potom multivrstvá adsorpce. Adsorpční a desorpční křivka koinciduje.

Typ III není běžný, přítomny laterální interakce mezi molekulami adsorbátu.

Typ IV ukazují zpočátku monovrstvou potom multivrstvou adsorpci následovanou kapilární kondenzací. Limitu naadsorbovaného množství je dosaženo při vyšších relativních tlacích, kdy se zcela zaplní mezopóry adsorbátem. Vykazují hysterezi způsobenou rozdílným tlakem při kapilární kondenzaci a kapilárním odpařování v mezopórech.

Typ V není běžný, interakce mezi molekulami adsorbátu a povrchem jsou slabé.

Typ VI prozrazuje násobnou multivrstvou adsorpci.



Obr. 2 Typy adsorpčních isoterem

7.3 Tvary hysterezních křivek

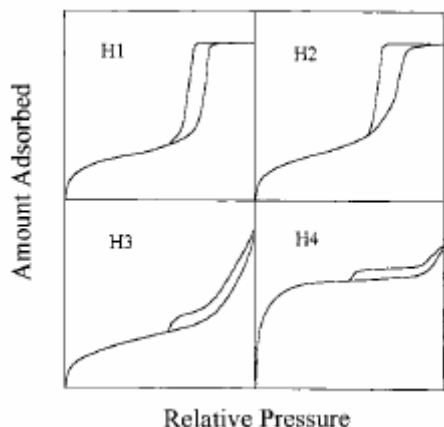
Tvary hysterezních křivek jsou klasifikovány do čtyř typů a vypovídají o tvaru mezopórů (Obr. 3).

H1 je charakterizována paralelními a skoro svislými křivkami adsorpce a desorpce. Vyskytuje se u aglomerátů kulových částic a také u válcovitých mezopórů uniformním poloměrem.

H2 vykazuje trojúhelníkový tvar a příkrou desorpční větev. Charakteristická pro řadu anorganických oxidů a je spojována s tzv. ink bottle póry se zúženým ústím.

H3 není ukončena plochou částí a ukazuje na agregáty destičkovitých částic, které vytvářejí štěrbinovité póry.

H4 vykazuje paralelní a téměř horizontální větve. Přisuzována úzkým štěrbinovitým pórům nebo vnitřním dutinám nepravidelných tvarů a široké distribuce velikostí.



Obr. 3 Tvary hysterezních křivek pro isotermy typu II a IV

7.4 Langmuirova isoterma

Langmuirova rovnice charakterizuje monovrstvou adsorpci na isothermách typu I, II a IV.

Byla odvozena za několika předpokladů:

- všechna adsorpční místa jsou energeticky ekvivalentní
- počet adsorpčních míst je konstantní
- molekuly plynu a adsorbované na povrchu jsou v dynamické rovnováze
- pravděpodobnost, že molekula je adsorbována nezávisí na obsazenosti sousedních míst

Dynamickou rovnováhu mezi volnými molekulami adsorbátu (A) a molekulami adsorbovanými (AS) na povrchových místech (S) můžeme popsat rovnicí:



pro kterou můžeme napsat výraz pro termodynamickou rovnovážnou konstantu:

$$K = \frac{[SA]}{[S][A]}$$

Když θ bude zlomek obsazených míst na povrchu ($0 < \theta < 1$)

[SA] je úměrná pokrytí povrchu adsorbovanými molekulami, tedy θ

[S] je úměrná počtu volných míst, tedy $(1 - \theta)$

[A] je úměrná tlaku plynu, p

pak

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta)p} \qquad \theta = \frac{Kp}{1+Kp}$$

Stejně tak lze říci, že rychlost adsorpce je úměrná počtu volných míst na povrchu a tlaku plynu, N je celkový počet míst:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta)$$

Naopak rychlost desorpce je úměrná pokrytému povrchu

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta$$

k_a a k_d jsou rychlostní konstanty pro adsorpci a desorpci. Za rovnováhy je pokrytí povrchu nezávislé na čase a rychlosti adsorpce a desorpce jsou si rovny.

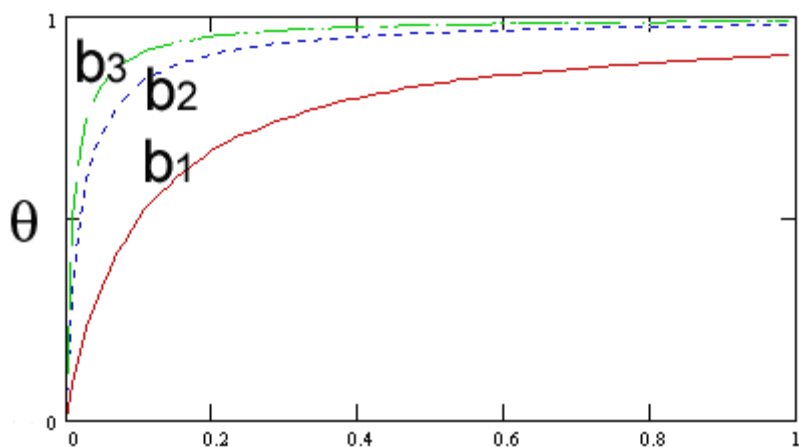
$$k_a p N (1 - \theta) = k_d N \theta$$

když bude $K = k_a / k_d$

dostaneme opět Langmuirovu rovnici.

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{b \frac{P}{p_0}}{1 + b \frac{P}{p_0}}$$

Pro nízké tlaky rovnice přechází na lineární ($1 \gg bP$) a při vysokých tlacích ($1 \ll bP$) přejde na konstantní hodnotu (Obr. 4).



Obr. 4 Tvary Langmuirových isoterem pro různé hodnoty b

Po linearizaci Langmuirovy rovnice lze ze směrnice učit V_m , tj. objem monovrstvy plynu.

$$\frac{\left(\frac{P}{p_0}\right)}{V} = \frac{\left(\frac{P}{p_0}\right)}{V_m} + \frac{1}{bV_m}$$

Předpokládáme-li nejtěsněji uspořádanou monovrstvu adsorbovaných molekul na povrchu adsorbentu, lze pak specifický povrch určit ze znalosti plochy, kterou zaujímá jedna molekula adsorbátu, pro N_2 je to 16.27 \AA^2 .

7.5 BET isoterma

BET rovnice zobecňuje Langmuirovu rovnici pro vícevrstvou adsorpci. Uplatňuje se pro isotermy typu II a IV. Vychází z několika předpokladů, které nejsou ve skutečnosti splněny, nicméně představují velmi užitečnou aproximaci:

- a) plochý povrch adsorbentu
- b) všechna adsorpční místa jsou energeticky ekvivalentní = homogenní
- c) neexistují vzájemné interakce mezi adsorbovanými molekulami
- d) adsorpční energie je pro všechny molekuly vyjma první vrstvy rovna energii zkapalnění adsorbátu
- e) neomezený počet adsorpčních vrstev, nekonečný při nasyceném tlaku
- f) rychlost desorpce molekul v určité vrstvě je rovna rychlosti kondenzace ve vrstvě o jednu níže

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

Pro linearizaci se použije část isotermy v oblasti nízkých tlaků do $p/p_0 = 0.3$. Korelační koeficient by měl být co nejbližší 1. Toho lze dosáhnout volbou bodů zahrnutých do linearizace. Doporučený spolehlivý interval je $p/p_0 = 0.05-0.23$. Z úseku na ose y a ze směrnice vypočítáme objem monovrstvy plynu V_m .

$$V_m = \frac{1}{ús + sm}$$

Konstanta C v rovnici BET ukazuje, jakou afinitu mají molekuly adsorbátu k povrchu pevné látky. Aby mohla být rovnice použita, měla by konstanta C nabývat hodnot od asi 20-50 po 150-200. Hodnoty nad 200 indikují přítomnost mikropórů.

$$C = \exp\left(\frac{q_1 - q_L}{RT}\right)$$

q_1 je teplo uvolněné při adsorpci první vrstvy

q_L je kondenzační teplo

Když je afinita vysoká, pak $q_1 \gg q_L$ a C má vysoké hodnoty (100). Pro malé afinity je $q_1 \approx q_L$ a C je v řádu jednotek.

Stejně jako v případě Langmuirovy metody, lze pak specifický povrch (S_{BET}) určit ze znalosti plochy, kterou zaujímá jedna molekula adsorbátu, A_m , molárního objemu adsorbátu, V_{mol} , a Avogadrovy konstanty, N_A .

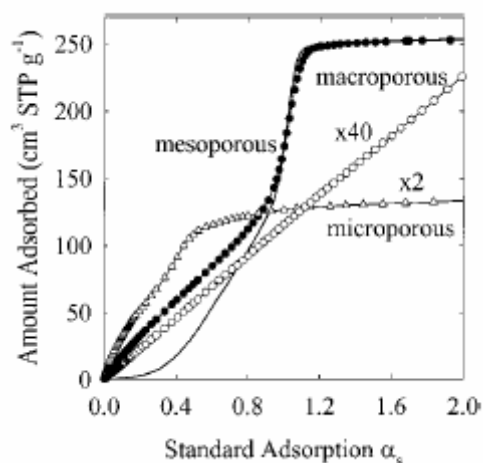
$$S_{BET} = \frac{V_m A_m N_A}{V_{mol}}$$

Plocha zaujímaná jednou molekulou, A_m , v hexagonálním nejtěsnějším uspořádání je rovna (geometrický faktor $f = 1.091$ pro dusík):

$$A_m = f \left(\frac{M}{\rho_A N_A} \right)^{\frac{2}{3}}$$

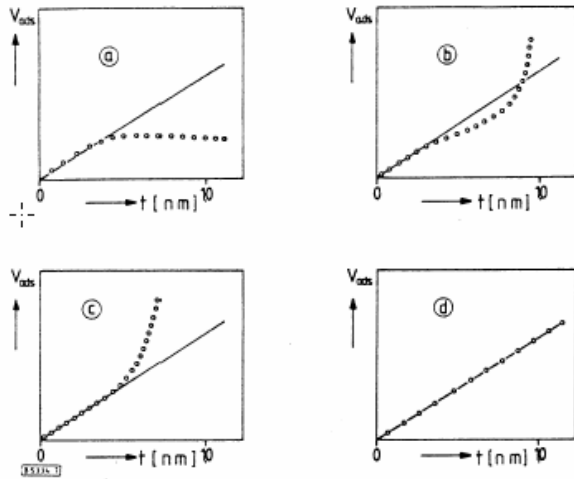
7.6 Komparativní metoda a t-křivky

Novější alternativou k BET metodě je empirická nebo komparativní metoda, která porovnává adsorpční isotermy měřeného materiálu s referenční isothermou neporézní látky, která má stejné adsorpční vlastnosti povrchu vzhledem k použitému adsorbátu. Vynesené křivky porovnávají množství naadsorbované při stejném relativním tlaku na měřené a srovnávací látce. Ze získané přímkové závislosti lze vypočítat specifický povrch neznámého vzorky jednoduše ze znalosti specifického povrchu standardu.



Obr. 5 Komparativní křivky mikroporézní, mezoporézní a makroporézním látky ve srovnání s makroporézním standardem

Množství naadsorbované na standardu se vyjadřuje jako standardní redukovaná adsorpce, α_s , tj. adsorbované množství dělené naadsorbovaným množstvím při relativním tlaku 0.4. Odklon křivky α_s vzhůru při $p/p_0 > 0.4$ indikuje kapilární kondenzaci v mezopórech, odklon vzhůru při nižších tlacích napovídá o přítomnosti mikropórů (1-2 nm).



Obr. 6 *t*-křivky pro (a) čistě mikroporézní, (b) mikroporézní a mezoporézní, (c) mezoporézní, a (d) makroporézním nebo neporézní látky

7.7 Celkový objem a střední poloměr pórů

Celkový objem pórů, V_p , zaplněných zkondenzovaným adsorbátem lze vypočítat z adsorbovaného množství při tlaku blízkém nasycenému tlaku par adsorbátu, např. při relativním tlaku $0.994 < p/p_0 < 0.999$. Převodní faktor tohoto objemového množství (vyjádřeného jako $\text{cm}^3 \text{STP g}^{-1}$) na objem kapalného adsorbátu V_p za teploty měření (77.4 K) je roven 0.0015468 pro dusík. Předpokladem je, že hustota adsorbátu v pórech je rovna hustotě adsorbátu jako kapaliny (0.808 g cm^{-3}).

$$V_p = \frac{p_a V_a V_m}{RT}$$

Pro dusík $V_m = 34.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Střední poloměr pórů vypočteme ze specifického povrchu a specifického objemu pórů.

$$r = \frac{2V_p}{S_{BET}}$$

7.8 Distribuce mezopórů

Pro výpočet distribuce mezopórů je základem Kelvinova rovnice, která popisuje kapilární kondenzaci ve válcovitých pórech o poloměru r .

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma M}{rRT} \cos \theta$$

γ je povrchové napětí kapalného adsorbátu

r je poloměr pórů

θ je smáčecí úhel, když kapalný adsorbát dokonale smáčí povrch adsorbentu, pak $\cos \theta = 1$

Při určitém tlaku p_1 existuje poloměr r_1 takový, že všechny póry s $r < r_1$ jsou zaplněny kapalinou a všechny póry s $r > r_1$ jsou prázdné.

Tohoto využívá další model Barrett, Joyner a Halenda (BJH), který uvažuje změny v počtu následných adsorbovaných vrstev. Poloměr póru je pak součet Kelvinova poloměru a tloušťky multivrstvy:

$$r = t(m) + r_K$$

Po volbě vhodné funkce $t(m) = f(p/p_0)$ lze vypočítat distribuci pórů z desorpční větve isotermy.

$$t(m) = 0.43 \left[\frac{5}{\ln \frac{p}{p_0}} \right]^{\frac{1}{3}}$$

7.9 Postup měření

Měření adsorpčních izoterem dusíku a měření měrného povrchu metodou BET, distribuce velikostí, celkového objemu a tvaru pórů bude použito k charakterizaci materiálů připravených v několika úlohách (zeolit X, MCM-41, nano-Fe₂O₃).

Při přípravě vzorku a vlastním měření postupujte podle pokynů uvedených v návodu k obsluze přístroje Autosorb-1MP.

7.10 Úkoly

1. Při měření adsorpce dusíku na práškovitém ZnO při teplotě 77 K byly získány následující objemy V adsorbovaného plynu (redukováno na standardní podmínky 0 °C a 101,325 kPa) a rovnovážné tlaky p .

V , cm ³ /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

Plocha zaujímaná jednou molekulou dusíku na povrchu je 16.0 Å² a nasycený tlak par kapalného dusíku p_0 při 77 K je 101,325 kPa.

- Vytvořte graf závislosti V na p a zjistěte, zda se jedná o Langmuirovu isotermu.
- Pomocí linearizovaného grafu BET rovnice určete objem plynu odpovídající vytvoření monovrstvy.
- Vypočítejte specifický povrch ZnO.

2. V řadě vzácných plynů určete ten adsorbát, který bude mít největší afinitu k adsorbentu a vysvětlíte svou odpověď.

Literatura

F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids, Academic Press, London, 1999.

S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.

J. Oščik, I. L. Cooper, Adsorption, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1982.

M. Kruk, M. Jaroniec, Chem. Mater. 13 (2001) 3169-3183.

E. M. Serwicka, Catalysis Today 56 (2000) 335–346.

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. Zupal, Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 22, (2001) 5076-5081.