

**ÚSTAV ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE**  
Oddělení technické katalýzy

LABORATORNÍ PRÁCE

**Stanovení specifických povrchů  
pevných látek**

# TEORETICKÉ ZÁKLADY

## Adsorpce na pevných látkách

Atomy a molekuly pevné látky jsou k sobě poutány silami různé povahy. Tyto síly mohou být u povrchových atomů nasyceny pouze částečně ve směru do objemové fáze. Zbylá, nenasyčená část vytváří kolem povrchu pevné látky silové pole, které působí na molekuly v plynné fázi, které jsou pak přitahovány k povrchu pevné látky, kde posléze ulpívají. Tento proces bývá označován jako **adsorpce**. Pochod opačný k adsorpci, kdy dochází k uvolňování zachycené látky z povrchu pevné fáze označujeme jako **desorpce**.

Tuhou látku na jejímž povrchu dochází k adsorpci označujeme jako **adsorbent**. Adsorbovanou látku označujeme jako **adsorptiv**.

Na základě povahy sil, kterými je molekula poutána k povrchu pevné fáze rozlišujeme:

**Fyzikální adsorpce:** Molekula je vázána k povrchu fyzikálními silami.

Příčinou fyzikální adsorpce jsou mezimolekulární fyzikální síly, tytéž, které se uplatňují při kondenzaci par v kapalinu. Protože molekuly všech plynů podléhají více méně fyzikálním kohezním silám, může se na povrchu pevné látky zachytit tímto způsobem každý plyn. Množství adsorbovaného plynu závisí na velikosti silové interakce jeho molekul s povrchem pevné látky. Dosah účinnosti fyzikálních sil je takový, že se na povrchu pevné látky může zachytit více než jediná vrstva adsorptivu. Rychlost fyzikální adsorpce je značná a fyzikální adsorpce je vratná (plyn vázaný k povrchu fyzikálními silami lze opět odstranit evakuací nebo zvýšením teploty).

**Chemisorpce:** Molekula je vázána k povrchu chemickými valenčními silami. Na rozdíl od fyzikálních sil, mohou chemické valence poutat k povrchu jen molekuly nebo atomy určitých plynů a to těch, k nimž má pevná látka chemickou afinitu. Chemisorpce je tedy vždy specifická. Vzhledem k povaze valenčních sil může vzniknout na povrchu pouze jediná vrstva adsorbovaných molekul. Chemisorpce zpravidla neprobíhá na celém povrchu, ale pouze na jeho určitých částech, tzv. aktivních místech, která jsou mimořádně bohatá na povrchovou energii. Chemisorpce bývá ve srovnání s fyzikální sorpcí pomalá a její rychlost značně vzrůstá s teplotou, podobně jako je tomu u chemických reakcí. Chemisorpci tedy lze přisoudit jistou aktivační energii a nazývá se někdy také aktivovaná adsorpce. Chemisorpce bývá na rozdíl od fyzikální adsorpce nevratná (pouhá evakuace tedy nepostačuje k odstranění chemisorbovaného plynu).

Data o adsorpci se nejčastěji zaznamenávají ve formě adsorpční izotermy. **Adsorpční izoterma** je závislost adsorbovaného množství složky na jejím tlaku nad adsorbentem za konstantní teploty. Pro matematický popis adsorpčních izoterm lze v literatuře najít několik modelových představ. V naší práci se budeme zabývat Langmuirovou izotermou a izotermou BET.

## Langmuirova izoterma

### Předpoklady:

- Stejnorodost povrchu (všechna adsorpční místa na povrchu jsou z hlediska adsorpce rovnocenná).
- Molekuly adsorptivu se vzájemně neovlivňují.
- Adsorptiv vytváří na povrchu adsorbentu pouze jedinou vrstvu molekul.

$$n_a = q_F \frac{K p}{(1 + K p)} \quad (1)$$

p ..... parciální tlak složky nad adsorbentem

$n_a$  ..... látkové množství adsorptivu připadající na 1g adsorbentu

$q_F$  ..... celkové látkové množství aktivních center připadajících na 1g adsorbentu

K ..... rovnovážný koeficient adsorpce

Langmuirova izoterma byla odvozena pro případ adsorpce v jediné vrstvě, tedy pro chemisorpci. Fyzikální adsorpce je většinou více vrstevná a použití Langmuirovy izotermy je zde méně časté.

## BET izoterma

Za předpokladu, že molekuly sorbuující se složky mohou být zachycovány na povrchu pevné fáze ve více vrstvách, odvodili Brunauer, Emmett a Teller rovnici adsorpční izotermy BET, která se v současnosti nejčastěji využívá v výpočtu specifického povrchu pevných látek.

### Předpoklady:

- Stejnorodost povrchu
- Molekuly adsorptivu se vzájemně neovlivňují
- Adsorpce probíhá ve více vrstvách

### Rovnice isotermy BET:

$$\frac{p}{n_a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p^0} \quad (2)$$

Zavedeme-li relativní tlak  $X = \frac{p}{p_0}$  lze výše uvedenou rovnici přepsat do tvaru:

$$\frac{X}{n_a(1-X)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} X \quad (3)$$

Uvědomíme-li si, že adsorpční izoterma je závislost adsorbovaného množství  $n_a$  složky na jejím tlaku  $p$  u povrchu adsorbentu za konstantní teploty, lze výše uvedenou rovnici po zavedení nových proměnných napsat ve tvaru:

$$Y = b_0 + b_1 X \quad (4)$$

kde

$$Y = \frac{X}{n_a(1-X)} \quad b_0 = \frac{1}{n_m C} \quad b_1 = \frac{C-1}{n_m C} \quad X = \frac{p}{p_0}$$

$p$  ..... parciální tlak složky ( $N_2$ ) nad adsorbentem

$p^0$  ..... tenze nasycených par složky ( $N_2$ ) při dané teplotě

$N$  ..... Avogadrova konstanta ( $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ )

$A_M$  ..... plocha připadající na 1 molekulu  $N_2$  ( $1,62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ )

$S_g$  ..... specifický povrch vzorku

$n_a$  ..... látkové množství adsorptivu ( $N_2$ ) připadajícího na 1g adsorbentu

$n_m$  ..... látkové množství adsorptivu ( $N_2$ ) připadajícího na 1g adsorbentu, které je zapotřebí k pokrytí povrchu monomolekulární vrstvou.

K určení hodnoty  $n_a$  je nutno provést kalibraci TCD detektoru. Kalibrací se rozumí zjištění závislosti odezvy detektoru ( plochy pod vykreslovanými píky) na látkovém množství dávkovaného  $N_2$ . Při kalibraci je třeba dbát, aby rozsah kalibrační křivky zahrnoval hodnoty získané pro všechny proměřované vzorky.

**Stanovení velikosti povrchu pevných látek**

Velikost povrchu pevné látky lze stanovit z průběhu adsorpční izotermy vhodného plynu na zkoumané pevné látce. Z průběhu adsorpční izotermy je nutné určit parametr  $n_m$ , který udává počet molů adsorptivu potřebných na pokrytí povrchu souvislou monomolekulární vrstvou.

Známe-li plochu  $A_M$  tj. plochu, kterou zabere v nejtěsnějším uspořádání vrstvy jedna molekula adsorptivu, lze specifický povrch  $S_g$  [ $m^2/g$ ] vzorku určit ze vztahu:

$$S_g = N \cdot n_m \cdot A_M \quad (5)$$

kde  $N$  je Avogadrovo číslo ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

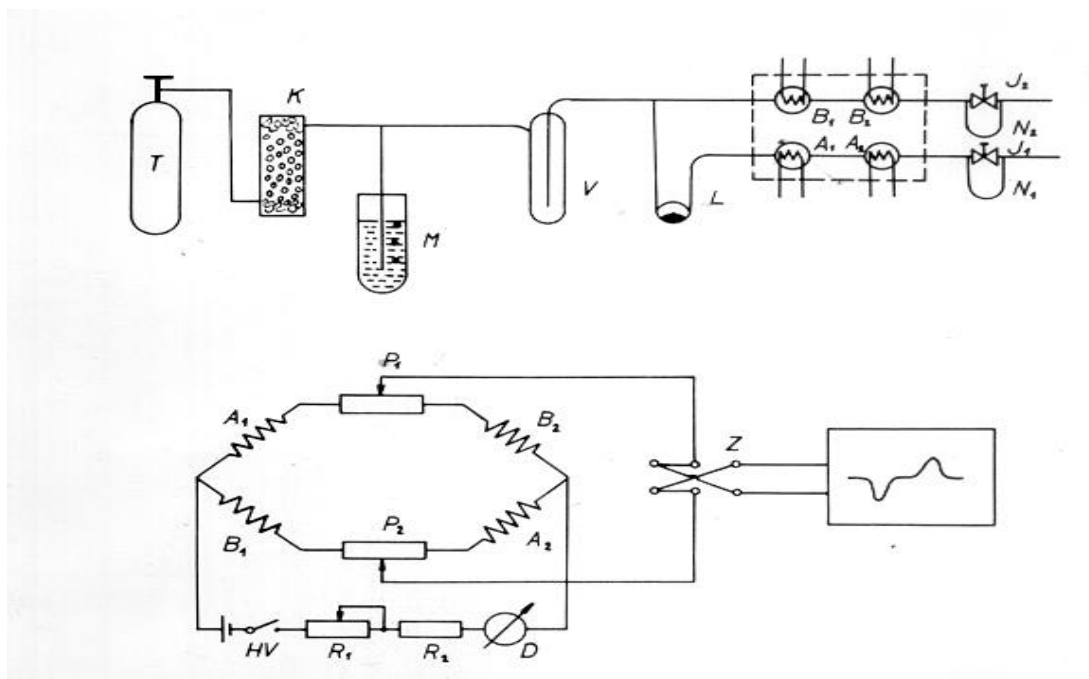
**EXPERIMENTÁLNÍ APARATURA**

Stanovení specifického povrchu pevných látek je založeno na selektivní adsorpci jednoho plynu z plynné směsi.

Ochladíme-li prášek ve směsi 2 plynů s dostatečně rozdílným bodem varu na teplotu bodu varu výše vroucího plynu, adsorbuje se na povrch pevné fáze pouze plyn s vyšším bodem varu. Stanovíme-li nyní vhodným způsobem změnu koncentrace výše vroucího plynu v plynné směsi, lze na základě této hodnoty určit specifický povrch pevné látky. K určení koncentračních změn v plynné směsi slouží tepelně vodivostní čidlo (TCD chromatografický detektor).

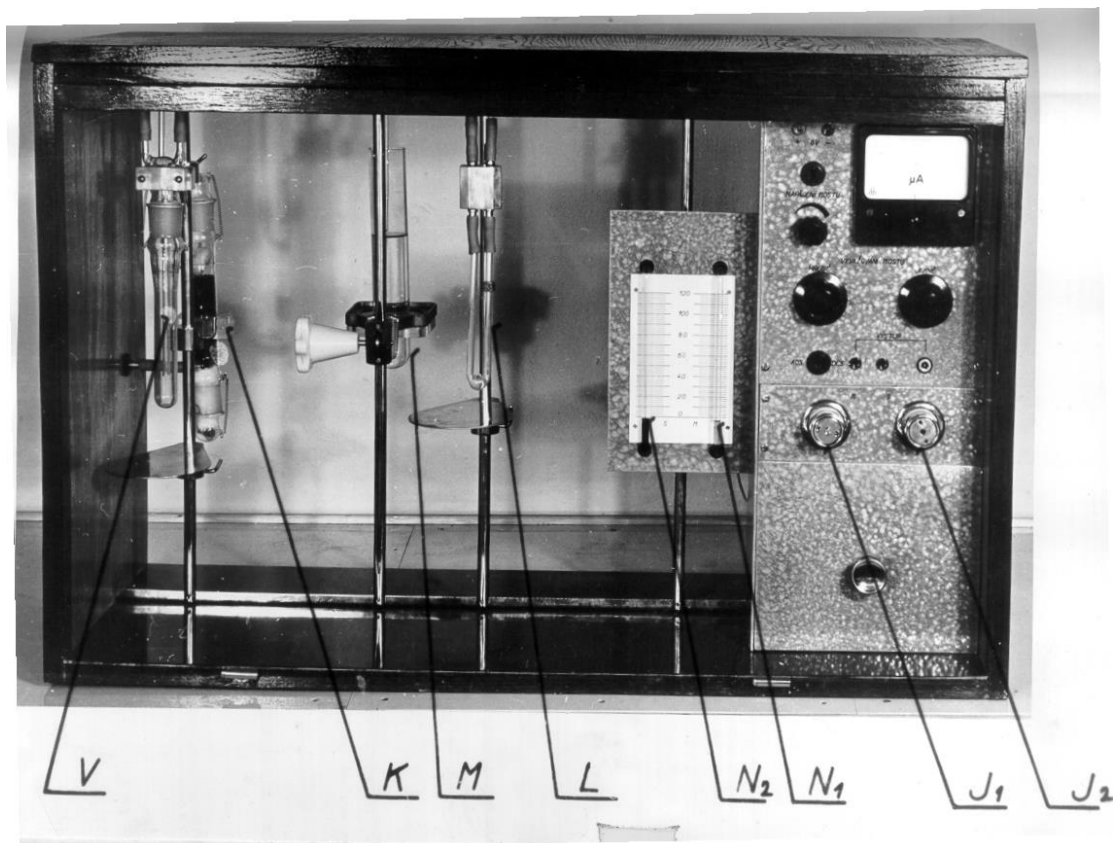
**Princip činnosti zařízení**

Směs  $H_2+N_2$  o daném složení proudí z tlakové nádoby **T** (nebo z jednotky hmotnostních průtokoměrů) přes sloupec s deoxo-katalyzátorem **K**, ve kterém je zbavována zbytků  $O_2$  do vymrazovačky **V**, ve které se zachycuje vodní pára a případné zbytky organických par (Obr.1). Za



Obr.1

vymrazovačkou se proud plynné směsi rozděljuje do 2 větví, měřící a srovnávací. V měřící větvi proudí směs nejprve přes lůžko se vzorkem **L**, přes čidla **A1**, **A2** a opouští aparaturu přes jehlový ventil **J1** s průtokoměrem **N1**. Ve srovnávací větvi proudí plynná směs přímo přes čidla **B1** a **B2** a opouští aparaturu jehlovým ventilem **J2**. Manostat **M** slouží k regulaci a stabilizaci průtoku v aparatuře.



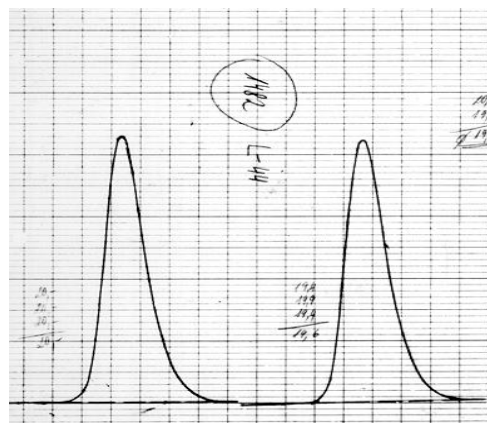
Obr.2

Tepelně vodivostní čidla jsou zapojena do *Wheatstoneova* můstku tak, aby čidla umístěná v jedné větvi (měrné resp. srovnávací) tvořila protilehlé strany *Wheatstoneova* můstku. Můstek je napájen stejnosměrným proudem ze zdroje přes regulační odpor **R1**, omezovací odpor **R2** a miliampérmetr **D**. Potenciometry **P1** a **P2** slouží k hrubému a jemnému vyvažování můstku. Signál odebraný z jezdců obou potenciometrů je potom veden přes přepínač polaritý **Z** k registračnímu přístroji.

Ochladíme-li lůžko se vzorkem ponořením do kapalného dusíku, adsorbuje se na povrchu vzorku určité množství dusíku. Směs proudící z lůžka přes čidla **A1**, **A2** v měrné větvi je ochuzena o dusík a má tudíž vyšší tepelnou vodivost než směs proudící čidly **B1**, **B2** ve srovnávací větvi. Výsledkem je rozvážení mostu a indikační přístroj (např. zapisovač) se vychýlí z nulové polohy. Po dosažení adsorpční rovnováhy je koncentrace dusíku v obou větvích stejná a indikační přístroj se vrátí zpět do nulové polohy.

Po odstranění lázně s kapalným dusíkem a ohřátí lůžka se vzorkem, dojde k desorpci adsorbovaného dusíku a celý děj se opakuje s tím rozdílem, že výchylka indikačního přístroje směřuje na opačnou stranu.

Registrujeme-li výchylky pomocí zapisovače v závislosti na čase, obdržíme křivky tvaru píků znázorněné na obr. 3. Plocha pod píky je úměrná množství adsorbovaného resp. desorbovaného dusíku a je úměrná povrchu vzorku obsaženého v měrném lůžku. Plocha píky se určí pomocí integrátoru, který je paralelně připojen k zapisovači.



Obr. 3

# EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## Příprava vzorků

Vysušené vzorky se navažují do čistých lůžek na analytických vahách s přesností na 4 platná desetinná místa. Pro orientaci lze uvést, že u vzorků s vyšším povrchem postačuje navážka 0,2 – 0,3 g. U vzorků s menším povrchem je nutno navážít pouze takové množství vzorku, které nezabraňuje volnému průchodu plynu lůžkem.

## Příprava aparatury k měření

1. Do držáku lůžka nasadíme prázdné lůžko.
2. Jednotku hmotnostních průtokoměrů zapojíme do sítě.
3. Otevřeme hlavní ventil vodíkové tlakové láhve, na redukčním ventilu nastavíme hodnotu přetlaku alespoň 2 bar a opatrně otevřeme jehlový ventil.
4. Otevřeme hlavní ventil dusíkové tlakové láhve, na redukčním ventilu nastavíme hodnotu přetlaku alespoň 2 bar a opatrně otevřeme jehlový ventil.
5. Pomocí dvojice potenciometrů nastavíme na displejích průtokoměrů takové hodnoty průtoků, abychom dosáhli požadované koncentrace  $N_2$  v dusíkovodíkové směsi.
6. Molární koncentraci dusíku ( $X_{N_2}$ ) vypočteme z rychlostí průtoků vodíku ( $V_{H_2}$ ) a dusíku ( $V_{N_2}$ ) na základě kalibračních rovnic. Pro výpočet předpokládáme, že proměříme část adsorpční izotermy neznámého vzorku při koncentraci  $N_2$  ve směsi 20, 25 a 30 mol. %. Jaký bude relativní tlak dusíku v plynné směsi při uvedených molárních zlomcích dusíku?

### Kalibrační rovnice

$$\begin{array}{ll} \text{Vodík} & \text{Dusík} \\ \dot{V}_{H_2} [ml/min.] = 1,5334 \cdot F_{H_2} - 2,2377 & \dot{V}_{N_2} [ml/min.] = 0,2191 \cdot F_{N_2} - 1,0922 \end{array}$$

kde  $F_i$  je hodnota odečtená z displeje hmotnostního průtokoměru.

### Molární koncentrace dusíku ve směsi:

$$X_{N_2} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\dot{V}_{H_2}}{\dot{V}_{N_2}}\right)} \quad (6)$$

$$\dot{V}_{H_2} + \dot{V}_{N_2} \geq 70 [ml/min.]$$

Je třeba dbát, aby celkový průtok aparaturou byl roven nebo vyšší než 70 ml/min, tj. každou větví (měrnou a srovnávací) prochází 35 ml/min dusíkovodíkové směsi.

7. Trubičku manostatu zasuneme několik centimetrů pod hladinu tak, aby plyn procházející manostatem probublával a manostatem nastavíme průtok tak, aby se meniskus v obou kapilárních průtokoměrech kryl s ryskou stupnice označenou číslem 70.
8. Zapojíme napěťový zdroj, který napájí TCD detektory Wheatstoneova můstku.

9. Po zapojení zdroje nařídíme proud regulačním odporem na 125  $\mu\text{A}$ , následuje zapojení zapisovače, integrátoru a vyčkáme asi 15 min.
10. Vyvážení Wheatstoneova můstku:  
Otáčením regulátoru potenciometru P2 (Nápis na panelu: JEMNĚ) hledáme takový stav můstku, kdy po změně polaroty výstupního napětí vyvedeného na zapisovač (páčkový přepínač ADS/ DES) nedochází již ke změně polohy pisátka zapisovače.
11. Po důkladném propláchnutí aparatury plynou směsí nasadíme na vymrazovačku termoláhev s kapalným dusíkem a znovu zkontrolujeme napájecí proud a vyvážení můstku.

## Vlastní měření

1. Po seřízení průtoku, napájecího proudu a vynulování mostu vyměníme prázdné lůžko za lůžko se vzorkem. (Vyplachování vzduchu z lůžka se projeví prudkým vychýlením pisátka zapisovače z nulové polohy do směru, ve kterém leží desorpční pík – proč?.)
2. Po opětovném ustálení pisátka v nulové poloze nasadíme na lůžko termoláhev s kapalným dusíkem a necháme proběhnout adsorpční pík.
3. Po ukončení adsorpce (pisátka se vrátilo do nulové polohy) sejmem z měrného lůžka termoláhev s kapalným dusíkem, stiskneme tlačítko **START** na integrátoru a zaznamenáme desorpční pík.
4. Po ukončení desorpce (pisátka se vrátilo do nulové polohy), stiskneme na integrátoru tlačítko **STOP** (proběhne tisk výsledků – hodnota plochy píku vykresleného zapisovačem).

Každé měření se provádí nejméně 3x! Při výměně měrného lůžka je třeba vysunovat z držáků nejprve levé, až pak pravé rameno lůžka. (Opačný postup může vést k vyfouknutí prášku z lůžka.)

Po zaregistrování všech desorpčních píků, vyměníme lůžko se změřeným vzorkem za nástřikový segment a provedeme kalibraci.

## Kalibrace TCD detektoru

Kalibraci TCD detektoru se rozumí zjištění závislosti odezvy detektoru ( plochy pod vykreslovanými píky) na látkovém množství dávkovaného  $\text{N}_2$ .

### Postup kalibrace

1. Měrné lůžko v aparatuře vyjmeme z držáků a na jeho místo připojíme pomocí pryžových hadiček nástřikový segment. (Jedná se o skleněnou trubici jejíž konce se spojují prostřednictvím pryžových hadiček s držáky měrného lůžka. V trubici je zapuštěna gumová zátka („penicilinka“) přes kterou se provádí dávkování čistého dusíku do měrné větve.)
2. Ze skleněného válce naplněného  $\text{N}_2$  (uzavírací kapalinou je roztok NaCl) odebíráme pomocí Hamiltonovy dávkovací stříkačky různá množství  $\text{N}_2$ , která nastříkujeme do měrné větve aparatury (porovnej s desorpčí) a sledujeme tomu odpovídající velikosti vykreslovaných ploch píků.
3. Z výsledků sestrojíme graf závislosti látkového množství dávkovaného dusíku na velikosti plochy píků a pomocí regrese nalezneme koeficienty tomu odpovídající aproximační funkce pro danou koncentraci dusíkovodíkové směsi.

Zpravidla je tato závislost lineární  $a' = q_0 + q_1 P$

kde  $q_0$ ,  $q_1$  jsou koeficienty aproximační funkce,  $a'$  látkové množství dávkovaného  $\text{N}_2$  [mol] a  $P$  je plocha desorpčního píku.

Při kalibraci je třeba dbát, aby rozsah kalibrační křivky zahrnoval hodnoty získané pro proměřovaný vzorek.

# VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ

Jak již bylo uvedeno, je množství adsorbovaného dusíku a tudíž i povrch vzorku v lůžku úměrné ploše pod příslušnou křivkou. Při použití tohoto přístroje je pro vyhodnocení měření vhodnější desorpční křivka pro svůj uzavřenější a lépe vyvinutý tvar ve srovnání s adsorpční křivkou. Z tohoto důvodu se při sériových měřeních registruje pouze desorpční křivka. Plocha pod křivkou se určí pomocí integrátoru.

## Výpočet specifického povrchu

1. Navážíme do měrného lůžka neznámý vzorek.
2. Změříme plochy desorpčních píků neznámého vzorku při koncentraci  $N_2$  ve směsi 20 mol. %.
3. Provedeme kalibraci TCD detektoru pro koncentrace  $N_2$  ve směsi ve směsi 20 mol. %. (Kalibraci provádíme tak, aby plochy změřených píků vzorku ležely v rozsahu kalibrační křivky)
4. Celý postup opakujeme pro složení dusíkovodíkové směsi 25 a 30 mol. % dusíku.
5. Na základě rovnice pro Langmuirovu izotermu (vztah (1)) vypočteme koeficient  $q_F$ . Je třeba si uvědomit, že veškerý specifický povrch pevných látek se vztahuje k podmínkám měření označovaných STP (standartní teplota (273,15 K) a tlak (101,325 KPa)).
6. Na základě rovnic pro izotermu BET (vztahy (2) - (4)) vypočteme koeficienty  $C$ ,  $n_m$ . Je třeba si uvědomit, že veškerý specifický povrch pevných látek se vztahuje k podmínkám měření označovaných STP (standartní teplota (273,15 K) a tlak (101,325 KPa)).
7. Specifický povrch vzorku pomocí Langmuirovy izotermy a izotermy BET určíme ze vztahu (5).

---

## Bezpečnostní pokyny

1. Aparaturu může student obsluhovat pouze poté, co byl obeznámen s její činností a prokazatelně seznámen s pravidly bezpečnosti práce.
2. Při plnění termoláhví kapalným dusíkem je student povinen používat ochranný štít a gumové rukavice.
3. Nádoby se zkapalněným dusíkem se nesmějí hermeticky uzavírat!
4. Termoláhve na kapalný dusík plnit max. do 2/3 jejich objemu.

## Srovnání s přístrojem ASAP

ASAP 2020 od firmy Micromeritic je multifunkční přístroj na měření měrného povrchu pevných látek a distribuce mezopórů a mikropórů. Tento přístroj převážně využívá pro své měření adsorpční izotermu  $N_2$  (adsorpční izoterma – závislost adsorbovaného množství složky na jejím tlaku nad pevnou látkou za konstantní teploty). Z této závislosti se pak získává měrný povrch mezopórů pomocí např. metody BET, distribuce objemu a plochy mezopórů se určuje pomocí BJH metody, distribuce objemu a plochy mikropórů lze určit např. pomocí izotermy Dubinina nebo pomocí metody t-plot.

V rámci této laboratorní práce provedete srovnání výsledků měření specifického povrchu stejného vzorku z experimentální aparatury a z přístroje ASAP 2020. Jako podklad pro výpočet specifického povrchu vzorku budou data adsorpční izotermy změřená přístrojem ASAP 2020.



**Kontrolní otázky před samostatnou prací.**

1. Základní rozdíly mezi fyzikální adsorpcí a chemisorpcí.
2. Co znamená pojem adsorpční izoterma.
3. *Langmuirova* izoterma, izoterma *BET* – základní předpoklady pro jejich aplikaci.
4. Je vhodná *Langmuirova* izoterma pro popis fyzikální adsorpce?
5. Jaký je princip výpočtu specifického povrchu pevných látek na základě izotermy *BET*
6. Termoláhev s kapalným dusíkem může být nasazena na vymrazovačku pouze po dokonalém propláchnutí aparatury dusíkovodíkovou směsí. **Proč?**

**Zpracování výsledků**

Výsledky měření zpracujte ve formě protokolu, který bude obsahovat následující části: *teoretická část, popis prováděných měření, získané výsledky a jejich diskusi.*

Vypracovaný protokol odevzdejte do 1. týdne po ukončení laboratoří, případně zašlete mailem na [miloslav.lhotka@vscht.cz](mailto:miloslav.lhotka@vscht.cz).