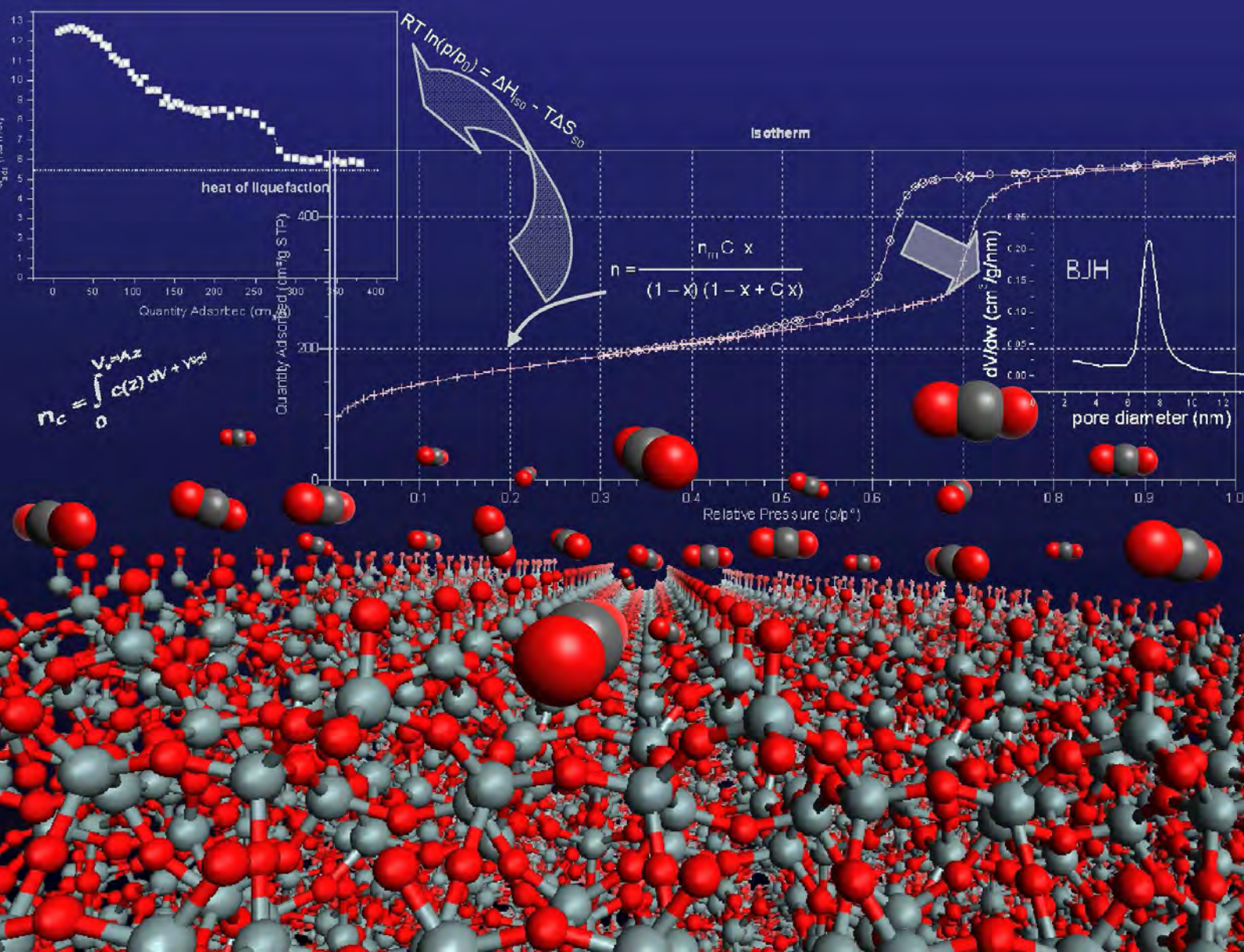
Povrchové jevy na pevných látkách

Roman Bulánek



Povrchové jevy na pevných látkách

doc. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.
katedra fyzikální chemie
Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice

Toto skriptum je určeno jako studijní materiál pro předmět C921 Povrchové jevy na tuhých látkách, přednášený v rámci navazujícího studijního programu Chemie ve studijním oboru Technická fyzikální chemie. Vybrané kapitoly z tohoto učebního textu jsou určeny také studentům navazujícího magisterského studijního programu Chemie a technologie materiálů v oborech Technologie organických specialit a Anorganická technologie v rámci předmětů C892 průmyslová katalýza a C561 Teoretické základy anorganických výrob I.

Učební materiál vznikl v rámci projektu:

Inovace a modernizace výuky fyzikální chemie ve studijních programech Univerzity Pardubice (CZ.1.07/2.2.00/28.0269)

za finanční podpory Operačního programu Vzdělávání pro konkurenceschopnost (OPVK), který je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Předmluva

Učební text, který se Vám právě dostává do ruky, vznikl na základě mých osmiletých zkušeností s přednášením stejnojmenného předmětu pro studenty navazujícího magisterského studijního programu Chemie v oboru Technická fyzikální chemie a specializovaných přednášek v několika dalších předmětech magisterského studijních programu Chemie a technologie materiálů v oborech Technologie organických specialit a Anorganická technologie. Cílem tohoto kurzu, a samozřejmě i těchto skript, je poskytnout magisterským studentům přehled základních znalostí o adsorpčních jevech a jejich zkoumání. Vzhledem k tomu, že kurz je určen magisterským studentům, z nichž někteří budou pokračovat ve studiu na doktorské úrovni a posléze se věnovat vědě a jiní po ukončení magisterského studia odejdou do průmyslové sféry, snažil jsem se sestavit probíranou látku tak, aby obsahovala jak teoretické tak praktické informace a znalosti. V teoretické části jsou shrnuty základní přístupy k popisu adsorpčních rovnováh a odvození základních, a v praxi nejčastěji užívaných, vztahů. Snažil jsem se, aby bylo skriptum také jakousi příručkou i pro experimentální práci, a proto je poměrně hodně místa věnováno výkladu a popisu experimentálních metod a správné laboratorní praxe pro dosažení kvalitních experimentálních výsledků a jejich správnému zpracování a vyhodnocení. Skriptum by tak mělo poskytnout studentům dostatečné informace a znalosti k tomu, aby pochopili některé jevy a zákonitosti spojené s povrchem tuhých látek, některé aspekty katalytických účinků tuhých látek a principy technologických procesů založených na adsorpčních jevech. Učební text je doplněn rozborem reálných experimentálních výsledků a jejich interpretace, modelovými výpočty a příklady pro procvičení získaných znalostí. Příklady reálných experimentálních výsledků jsem čerpal z našich laboratoří, ve kterých jsme za uplynulých dvacet let nashromáždili nepřebernou řadu zajímavých materiálů, vypořádali jsme se s řadou experimentálních obtíží a řešili širokou škálu vědeckých problémů.

Ačkoliv je text určen studentům navazujícího magisterského studijního programu Technická fyzikální chemie, naleznou zde mnoho užitečných informací i studenti jiných chemických studijních programů a oborů, protože adsorpční jevy provázejí, a mnohdy zásadním způsobem ovlivňují, jakýkoliv systém, ve kterém mezifázové rozhranní tuhá látka – tekutina existuje. Adsorpční jevy tak musí brát v potaz jak anorganický tak organický chemik, chemický inženýr stejně tak jako odborník na problematiku ochrany životního prostředí. O tom, jak důležité jsou znalosti specifických ploch povrchů tuhých látek a velikosti jejich pórů nás neustále přesvědčují žádosti našich kolegů z jiných ústavů o určení specifického povrchu či porozity a textury materiálů, které zkoumají či se kterými pracují.

Studentům doktorských studijních programů doporučuji brát rozsah tohoto textu jako nezbytné minimum, které je nutno doplnit o hlubší teoretické znalosti a detailnější vhled do interpretací experimentálních dat, které nabízí řada anglicky psaných monografií a knih, jimiž disponuje univerzitní knihovna či příruční knihovna katedry fyzikální chemie. Za všechny bych zde uvedl především vynikající monografii F. Rouquerola, J. Rouquerola a K. Singa: *Adsorption by Powders and Porous Solids* vydanou v roce 1999 v nakladatelství Academic Press San Diego, dále pak monografii věnovanou problematice určování specifických ploch povrchu a textury S. Lowella, J.E. Shieldse, M.A. Thomase a M. Thommese: *Characterization of Porous Solids: Surface Area, Pore Size and Density* vydané v roce 2004 v nakladatelství Kluwer Academic Publishers Dordrecht a monografii o

průmyslových adsorbentech R.T. Yanga: *Adsorbents: Fundamentals and Application* vydanou v roce 2003 v nakladatelství Wiley-Interscience John Wiley and Sons, Inc. v New Jersey.

Závěrem bych rád poděkoval především doc. Ing. Pavlovi Čičmancovi, Ph.D. za časté, dlouhé a přínosné diskuse, prof. RNDr. Petrovi Nachtigallovi, Ph.D. za poodhrnutí roušky tajemství, která pro mě zahalovala svět kvantově chemických výpočtů a své rodině která s velkou trpělivostí akceptovala dlouhé měsíce, které jsem proseděl v pracovně místo abych se jí v době pracovního volna věnoval.

v Pardubicích a Čermné nad Orlicí

léto 2014

Obsah

Předmluva

Seznam symbolů a zkratek

1. Úvod 15

1.1 Význam adsorpce 15

1.2 Historické milníky 16

1.3 Obecné definice a terminologie 19

2. Základní představy 25

2.1 Reálné povrchy pevných látek 25

2.2 Adsorpční síly–vzájemné působení povrchu pevné látky a volné molekuly ..27

2.3 Fyzikální a chemická adsorpce 28

2.4 Povrchové adsorpční komplexy 32

3. Teorie adsorpčních rovnováh 36

3.1 Popis adsorpčních jevů 36

3.2 Kvantitativní vyjádření adsorpce 37

3.3 Klasifikace adsorpčních izoterem 41

3.4 Termodynamika adsorpce 44

3.5 Adsorpční izotermy 47

3.5.1 *Langmuirova adsorpční izoterma* 47

3.5.2 Freundlichova a Sipsova adsorpční izoterma.....51
3.5.3 Těmkinova adsorpční izoterma 52
3.5.4 Tothova adsorpční izoterma 53
3.5.5 Brunauer-Emmett-Tellerova adsopční izoterma 53
3.5.6 Teorie adsorpce v mikropórech 57
4. Experimentální metody studia adsorpce 64
4.1 Úvodní poznámky 64
4.2 Volumetricko-manometrická metoda 65
4.3 Gravimetrická metoda 75
4.4 Plynová adsorpční kalorimetrie 79
4.5 Spektroskopické techniky 84
4.6 Teplotně programované techniky 90
4.7 Chromatografické techniky 99
4.8 Správná laboratorní praxe 104
5. Experimentální metody určení adsorpčních tepel 106
5.1 Adsorpční teplo 106
5.2 Plynová adsorpční kalorimetrie 107
5.3 Isosterická metoda 107
5.4 Chromatografická metoda 108
5.5 teplotně programovaná desorpce – TPD 109
5.6 Teplotně závislá infračervená spektroskopie – VTIR 110
5.7 Charakter závislosti adsorpčního tepla na pokrytí 113

Seznam symbolů a zkratek

Pokud to bylo možné, bylo použito standardních symbolů a doporučení IUPAC nomenklatury. Bohužel jsem si vědom toho, že abeceda má omezený počet písmen, takže nebylo možné použít pro každou veličinu a parametr unikátní označení. Z toho důvodu je několika nejvytíženějším písmenům přiřazeno hned několik významů. Jedním z řešení této situace je použití speciálních znaků nebo komplikovaného systému indexů. Ani jedno z řešení se mi nezdálo dostatečně jednoduché a přehledné. Proto jsem v tomto skriptu raději volil vysvětlení každého symbolu v textu přímo v místě, kde se objevil. Proto slouží tento seznam pouze pro hrubou orientaci ve značení používaném v tomto učebním textu.

Seznam použitých symbolů

Symbol	Název a význam	Jednotky
ℓ	délka hrany	m
υ	frekvence vibrace vazby	s^{-1}
ν	vibrační kvantové číslo	1
A	Polanyiho adsorpční potenciál	J mol^{-1}
a	konstanta anharmonicity oscilátoru	1
A,B	konstanty Těmkinovy adsorpční izotermy	1
a_i	rychlostní konstanta adsorpce do i-té vrstvy v případě vícevrstvé adsorpce	m^{-2} s^{-1}
A_{OC}, A_{CO}	plocha spektrálního pásu izokarbonylů či karbonylů	cm^{-1}
b	adsorpční (Langmuirův) koeficient	Pa^{-1}
b_i	rychlostní konstanta desorpce z i-té vrstvy v případě vícevrstvé adsorpce	m^{-2} s^{-1}
$b^i(T)$	adsorpční koeficient charakterizující i-tý typ adsorpčního centra	Pa^{-1}
C	konstanta v B.E.T. adsorpční izotermě	1
c, d, k	konstanty v rozšířené Langmuirově rovnici charakterizující	1

Symbol	Název a význam	Jednotky
	laterální interakce adsorbát - adsorbát	
C,D	konstanty rovnice 3.32 (Freundlichova odvozena z Langmuirovy)	
c^a	koncentrace adsorptivu v adsorbované vrstvě	mol m^{-3}
c^g	koncentrace adsorptivu v plynné fázi	mol m^{-3}
c^s	koncentrace adsorptivu v pevné fázi	mol m^{-3}
d	průměr (velikost) molekuly adsorptivu	m
D	konstanta úměrnosti v Dubinin-Radushkevichově adsorpční izotermě	1
D_j	empirická konstanta úměrnosti charakterizující charakteristickou energii (E_j) adsorpce v dané skupině mikropórů	1
E	charakteristická energie	J mol^{-1}
E_{ads}	energie adsorpce, hloubka potenciálové jámy charakterizující interakci adsorptivu a adsorbentu	J mol^{-1}
E_{akt}	aktivační energie při přechodu částice mezi fyzisorbovanou a chemisorbovanou formou	J mol^{-1}
E_{des}	aktivační energie desorpce	J mol^{-1}
E_{dis}	disociační energie	J mol^{-1}
F	objemový průtok nosného plynu	m^3 s^{-1}
F^g	Helmholtzova energie plynné látky (adsorptivu)	J
F^s	Helmholtzova energie pevné látky (adsorbentu)	J
F^σ	Helmholtzova energie adsorbované látky (adsorbátu)	J
h	Planckova konstanta (6.626069 10^{-34})	J s
h	výška chromatografického píku	1
k	konstanta v Anderson-Brunauerově adsorpčí izotermě	1
k	silová konstanta	N m^{-1}
k_{ads}	rychlostní konstanta adsorpce	Pa^{-1} m^{-2} s^{-1}
k_{ads}	rychlostní konstanta readsorpce	s^{-1} m^3 mol^{-1}
k_B	Boltzmannova konstanta (1.38 10^{-23})	J K^{-1}
k_d	rychlostní konstanta desorpce	m^{-2} s^{-1}
$k_{d\infty}$	před-exponenciální faktor rychlostní konstanty desorpce	m^{-2} s^{-1}
k_{des}	rychlostní konstanta desorpce	s^{-1}

Symbol	Název a význam	Jednotky
k_{fr}, n_{fr}	konstanty Freundlichovy adsorpční izotermy	
K_{iso}	rovnovážná konstanta isomerace	1
m	hmotnost	kg
M	molekulová hmotnost	kg mol^{-1}
m	kinetický řád pro adsorpci	1
$m_č$	hmotnost částice adsorptivu	kg
m_r	redukovaná hmotnost	kg
n	celkové látkové množství adsorptivu v systému	mol
N	počet částic v 1 m^3 plynu	m^{-3}
n	parametr Sipsovy (Langmuir-Freundlichovy) adsorpční izotermy	1
N	empirická konstanta v N-B.E.T. adsorpční izotermě	1
N	empirická konstanta v Dubinin-Astakhovově adsorpční izotermě	1
n	kinetický řád pro desorpci	1
n^a	adsorbované množství	mol
n_{ads}	specifický povrchový přebytek	mol kg^{-1}
n_{CO}	látkové množství karbonylových komplexů	mol
n_{Di}	látkové množství adsorptivu v i-té dávce	mol
n_{fi}	látkové množství v plynné fázi po ustálení rovnováhy v i-té davce	mol
n_i	látkové množství adsorptivu naadsorbovaného v i-té dávce	mol
n^i_{ads}	specifický povrchový přebytek na i-tém typu center	mol kg^{-1}
$n^i_{ads,m}$	maximální specifický povrchový přebytek na i-tém typu center (tedy limita při velmi vysokých tlacích)	mol kg^{-1}
n_{OC}	látkové množství izokarbonylových komplexů	mol
N_s	počet nárazů částic plynu na povrch pevné látky	1
n^σ	povrchový přebytek	mol
p	tlak	Pa
p_0	standardní tlak nebo tlak nasycených par (dle kontextu)	Pa
q	konstanta odpovídající energii adsorpce při pokrytí 0.3679	J mol^{-1}
q_0	adsorpční teplo při nulovém pokrytí	J mol^{-1}

Symbol	Název a význam	Jednotky
Q_1	adsorpční teplo do první vrstvy	J mol^{-1}
Q_{ads}	adsorpční teplo	J mol^{-1}
q_{diff}	diferenciální teplo adsorpce	J mol^{-1}
Q_i	adsorpční teplo do i-té vrstvy	J mol^{-1}
q_{int}	molární integrální teplo	J mol^{-1}
Q_{int}	integrální teplo	J
Q_L	teplo kondenzační	J mol^{-1}
R	univerzální plynová konstanta (8.3144621)	J mol^{-1} K^{-1}
R_a	rychlost adsorpce	m^{-2} s^{-1}
R_d	rychlost desorpce	m^{-2} s^{-1}
r_{des}	rychlost desorpce v TPD	s^{-1}
r_h	hydraulický poloměr	m
r_p	poloměr pórů	m
S	plocha mezifázového rozhranní	m^2
S	plocha	m^2
$S_{elu\check{c}n\acute{i}}$	plocha v chromatogramu odpovídající součinu výšky píku a elučního času	s mol m^{-3}
S_p	specifická plocha pórů	m^2 g^{-1}
$S_{píku}$	plocha chromatografického píku	s mol m^{-3}
S_{sp}	specifická plocha povrchu	m^2 g^{-1}
$s_{T,p}^{g}$	molární entropie adsorptivu v plynné fázi	J mol^{-1} K^{-1}
$s_{T,\Gamma}^{\sigma}$	molární entropie adsorptivu v adsorbované fázi	J mol^{-1} K^{-1}
s_T^{g0}	molární standardní entropie ideálního plynu při teplotě T a standardním tlaku $p^0 = 10^5$ Pa	J mol^{-1} K^{-1}
t	tloušťka adsorbované vrstvy	m
t	empirická konstanta v Tóthově izotermě	1
t	čas	s
T	teplota	K
T_m	teplota maxima desorpčního píku v TPD	K
t_r	retenční čas	s
t_r^0	mrtvý čas	s

Symbol	Název a význam	Jednotky
$u_{T,\Gamma}^{\sigma}$	molární vnitřní energie adsorptivu v adsorbované fázi	J mol^{-1}
u_T^g	molární vnitřní energie adsorptivu v plynné fázi	J mol^{-1}
V	objem	m^3
v	střední rychlost částic plynu	m s^{-1}
V	objem mikropórů zaplněných adsorptivem	cm^3 g^{-1}
V_0	celkový objem mikropórů	cm^3 g^{-1}
V^a	objem adsorbované vrstvy	m^{-3}
V_{ads}	naadsorbované množství vyjádřené objemem plynného adsorptivu při standardním tlaku a teplotě (101 325 Pa, 273.15 K)	cm^3 g^{-1}
V_D	objem dávkového prostoru volumetricko-manometrické aparatury	m^3
V^g	objem plynné fáze	m^{-3}
V_j	objem mikropórů j-tého typu zaplněných adsorptivem ve Stoeckliho adsorpční izotermě	cm^3 g^{-1}
V_p	specifický objem pórů	m^3 g^{-1}
V_{ret}	retenční objem	m^3
V^s	objem pevné látky	m^{-3}
V_s	specifický retenční objem	m^3 kg^{-1}
v_{sk}	specifický skeletální objem adsorbentu	m^3 kg^{-1}
V_V	objem vzorkového prostoru volumetricko-manometrické aparatury	m^3
w	šířka póru	m
$w_{1/2}$	šířka TPD píku v polovině výšky píku	K
$w_{3/4}$	šířka TPD píku ve 3/4 výšky píku	K
w_p	šířka pórů	m
z	vzdálenost od povrchu adsorbentu	m
Z(p,T)	kompresibilitní faktor	1
α	koeficient účinnosti záchytu částic na povrchu adsorbentu	1
α	koeficient neideality stavového chování plynů	1
β	rychlost nárůstu teploty	k s^{-1}
Γ_{rel}	přebytková koncentrace, relativní adsorpce	mol m^{-2}

Symbol	Název a význam	Jednotky
ΔH	změna enthalpie	$J\ mol^{-1}$
Δh_{ads}	diferenciální entalpie adsorpce	$J\ mol^{-1}$
ΔS	změna entropie	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
Δs_{ads}	diferenciální standardní entropie adsorpce	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$\varepsilon_D(r)$	potenciální energie dvou izolovaných atomů způsobená disperzními (Londonovskými) interakcemi	J
$\varepsilon_D(r)$	příspěvek odpudivých (repulzních) sil k potenciální energii dvou izolovaných atomů	J
ε_{OC}, ε_{CO}	absorpční koeficient (konstanta Lambert-Beerova zákona) izokarbonylu či karbonylu	$cm^{-1}\ mol^{-1}$
Θ	pokrytí	1
λ	koeficient úměrnosti v rovnici závislosti tepla na pokrytí v případě Temkinovy izotermy	1
μ^g	chemický potenciál adsorptivu v plynné fázi	$J\ mol^{-1}$
μ^σ	chemický potenciál adsorptivu v adsorbované fázi	$J\ mol^{-1}$
π	Ludolfovo číslo	1
ρ	hustota	$kg\ m^{-3}$
ρ_g	molární hustota plynu (koncentrace)	$mol\ m^{-3}$
υ_f	frekvence fotonu	s^{-1}

Seznam použitých zkratek

Zkratka	plný název a vysvětlivka
B.E.T.	Brunauer-Emmett-Tellerova (teorie, izoterma, rovnice, ...)
DA izoterma	Dubinin-Astakhovova adsorpční izoterma
DFT	Density Function Theory (česky teorie hustotního funkcionálu), kvantově-chemická teorie pro modelování a výpočty struktury, vlastností a chování látek
DR izoterma	Dubinin-Radushkevichova adsorpční izoterma
EPR	elektronová paramagnetická rezonance
GCMC	Grand Canonical Monte Carlo výpočetní metoda
IČ	infračervená (spektroskopie)
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry (česky
L-F izoterma	Langmuir-Freundlichova adsorpční izoterma zvaná také Sipsova
MCM-41	Material Composite Mobile 41, označení typu mesoporézního silikátového materiálu
MD	molekulová dynamika, výpočetní metoda v teoretické chemii
MFI	IUPAC kód jedné ze zeolitových struktur
MIL-53	označení struktury MOFu
MOF	z anglického „Metal-Organic Framework“, hybridní mikroporézní koordinační polymery skládající se z anorganických částí propojených organickými linkery (spojkami)
NL DFT	Non-Local Density Function Theory (česky teorie nelokalizovaného hustotního fukcionálu)
NMR	nukleární (jaderná) magnetická rezonance
TPD	teplotně programovaná desorpce
TPO	teplotně programovaná oxidace
TPR	teplotně programovaná redukce
TPSR	teplotně programovaná povrchová reakce
UV-vis	ultrafialová a viditelná (spektroskopie)
VTIR	teplotně závislá infračervená spektroskopie, zkratka z anglického označení variable-temperature infrared spesctroscopy
ZSM-5	označení zeolitického materiálu strukturního typu MFI

1
Úvod

Úvodní kapitola obsahuje stručné informace o důležitosti adsorpčních jevů a jejich praktickém významu, přehled historických milníků na cestě k dnešnímu stavu poznání a definice základních pojmů týkajících se adsorpce a povrchu tuhých látek používaných v tomto učebním textu.

1.1 Význam adsorpce

Podíváme-li se na význam slova **adsorpce** do v současnosti nejběžněji užívaného zdroje informací a vědění, wikipedie, nalezneme v české verzi této encyklopedie velmi krátké pojednání, které začíná větou: „Adsorpce je proces, jehož principem je hromadění plynné látky ze směsi plynů nebo rozpuštěné látky v kapalině (adsorbátu) na povrchu pevné látky (adsorbentu) účinkem mezipovrchových přitažlivých sil.“ Vzhledem k důležitosti a praktickému významu tohoto děje to není mnoho. Adsorpce je jev obrovské technologické důležitosti, který nastává vždy, když se povrch tuhé látky dostane do kontaktu s plynem či kapalinou. Můžeme jej definovat jako vzrůst hustoty tekutiny (plynu nebo kapaliny) či koncentrace jisté složky směsi tekutin v blízkosti mezifázového rozhranní (v případě tuhých látek v blízkosti jejich povrchu). Celkový účinek jevu je tedy závislý na velikosti mezifázového rozhranní. Z tohoto důvodu je povrch tuhých látek užívaných v adsorpčních aplikacích obvykle velký (dosahující často hodnot vyšších než 100 m^2/g), čehož je dosahováno vysokou mírou porozity materiálu či užitím velmi malých částic tuhé látky (nanočástice či nanomateriály).

Materiály s velkým specifickým povrchem (plocha povrchu tuhé látky vztažená na jednotku její hmotnosti) jsou v průmyslu používány ve velkovýrobních procesech jako sušidla, katalyzátory či nosiče katalyzátorů, při separaci plynů či čištění kapalin, v ochraně životního prostředí či našeho zdraví (podrobněji o praktických aplikacích pojednáme v kapitole 8). Energetický průmysl a mnohá další odvětví průmyslu se v poslední době zajímají o adsorpci také ve spojitosti s ukládáním a transportem vodíku, těžbou zemního plynu z uhelných slojí a břidličných plynů. Navíc, adsorpční jevy hrají životně důležitou roli v biologických mechanismech a mnoha reakcích v tuhých látkách. Adsorpční jevy také zcela zásadně ovlivňují krystalizaci tuhých látek a tvar krystalu, protože nejrychleji rostou ty plochy, na nichž se adsorbují molekuly nebo ionty z kapalné fáze nejpomaleji.

Další důvod pro rozsáhlé využití adsorpčních technik je jejich význam při charakterizaci fyzikálně-chemické povahy a geometrické struktury povrchu jemných práškovitých materiálů jako jsou například pigmenty, plnidla, tmely a cementy. Adsorpční měření jsou také velmi důležitá v akademických, ale i průmyslových, laboratořích zabývajících se porézními materiály jako jsou jíly,

keramika či membrány. A to především proto, že adsorpce plynů je jednou z nejpoužívanějších metod pro určení specifického povrchu a velikosti strukturních pórů v široké škále tuhých práškových či porézních materiálů (podrobněji o určení specifické plochy povrchu tuhého materiálu a jeho porozity pojednáme v kapitolách 6 a 7). V našich laboratořích jsme v minulosti pro velké průmyslové podniky zkoumali a testovali celou řadu rozličných materiálů od polyuretanových pěn s nanesenými částicemi aktivního uhlí užívaných jako filtry v klimatizacích automobilů, přes nanočásticové prášky TiO_2 do pigmentů až po celulózová nanovlákna pro medicinální užití. Adsorpční měření se tak spolu s rentgenostrukturní analýzou a transmisní elektronovou mikroskopií stala nepostradatelnou technikou v materiálovém výzkumu. Za posledních dvacet let jsme zaznamenali překotný vývoj v oblasti syntézy nových nanoporézních materiálů s řízenou strukturou a velikostí pórů, které se zdají být slibnými materiály pro celou řadu aplikací. A adsorpce plynů hraje při studiu vlastností a potvrzení struktury těchto materiálů nezastupitelnou roli.

1.2 Historické milníky

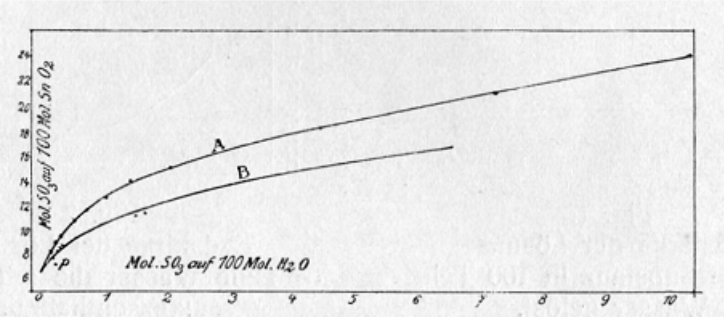
Různé jevy a úkazy, které dnes spojujeme s adsorpcí, byly známy již od starověku. Adsorpční vlastnosti materiálů jako jsou jíly, písek či dřevěné uhlí znali již staří Egypťané, Řekové a Římané. Jejich použití bylo velmi různorodé a obsahovalo procesy jako bylo odsolování mořské vody, čištění tuků a olejů a léčení různých neduhů, především těch spojených s trávicím traktem. Již 5 tis. let př. n. l. byly používány jíly (tzv. Fuller's earth) pro čištění vlny a vlněných částí oblečení. Egypťané používali dřevěného uhlí již 1500 let př. n. l. k ošetřování hnisajících ran, střevních potíží a k odstraňování nepříjemného zápachu. V šestém století př. n. l. čistili Féničané pitnou vodu za použití dřeveného uhlí. Aristoteles ve svých spisech zmiňuje, že mořská voda ztrácí svoji chuť pokud je filtrována přes písek. Podobně referoval o téměř 2 000 let později ve své knize Sylva Sylvarum (1627) také Francis Bacon, když popisoval způsob získávání pitné vody na pobřeží Barbarie (Barbary nebo Berbery či Berbéria – v 16. až 19. století byla takto Evropany označována oblast severně od Sahary a západně od Nilu, tedy oblast Maroka, Alžírska, Tunisu a Libye).

První doložená vědecká zkoumání adsorpce pochází z druhé poloviny 18. století od vrcholných představitelů tzv. pneumatické chemie. Skutečnost, že jisté druhy dřevěného uhlí jsou schopny pojmou velké množství plynu, byla známa již od středověku, ale první kvantitativní experimenty byly provedeny až 70. letech 18. století Carlem Wilhelmem Scheelem (1773) a Josephem Priestleyem (1775). V rozvíjejícím se průmyslu a manufakturách tehdejší doby se také začalo adsorpčních jevů velmi brzy využívat. Již v roce 1794 bylo v Anglii patentováno použití dřevěného uhlí k odbarvování třtinového cukerného sirupu. Obdobná aplikace, užití dřevěného uhlí při výrobě řepného cukerného sirupu, byla zavedena o čtrnáct let později také ve Francii (1808).

Pneumatická chemie – označení vžité pro vědecká bádání v období 17. a 18. století snažící se pochopit fyzikální vlastnosti plynů a to, jak tyto vlastnosti souvisí s chemickými reakcemi. Významným výsledkem těchto bádání byl objev složení vzduchu a několika dalších plynů (hlavně CO_2 a H_2). Za zakladatele je považován Jan Baptist van Helmont (12. 1. 1580 – 30. 12. 1644), vlámský fyzik, jemuž je připisováno zavedení pojmu gas pro plyny (z řeckého chaos) a popis vlastností tzv. „gas sylvestre“ (oxidu uhličitého). K vrcholným představitelům pneumatické chemie patří Antoine Lavoisier, Joseph Louis Gay-Lussac, Robert Boyle, Henry Cavendish, Joseph Priestley a Carl Wilhelm Scheele. Poslední dvě jmenované osobnosti jsou označovány za objevitele kyslíku. Při svých pokusech s plyny pozorovali a kvantitativně popisovali také adsorpci plynů na dřevěném uhlí.

V průběhu první poloviny 19. století, kdy byly formovány základní termodynamické zákony, byly učiněny také první pokusy s měřením tepla, jenž se v průběhu adsorpce uvolňuje. V roce 1802 Leslie pozoroval uvolňování tepla při kontaktu kapaliny a práškového materiálu. Zahřívání suchého písku při

navlhčení pozoroval v roce 1822 také Claude Servais Mathias Pouillet (1791-1868) (ve Francii byl tento jev dlouho označován jako Pouilletův efekt). Podobné účinky byly zjištěny také při kontaktu přírodních porézních materiálů (jako je dřevěné uhlí, azbest a korek) s různými plyny (práce Nicolase Théodora de Saussure (1767-1845) z roku 1814). První kalorimetrická kvantitativní stanovení množství tepla při těchto procesech provedl v roce 1854 Pierre Antoine Favre (1813-1880). Tehdy ještě ve svých pracích psal o smáčení tuhých látek plyny, protože pojem adsorpce byl zaveden až mnohem později, v roce 1881, německým fyzikem Heinrichem Kayserem (1853-1940), který je zároveň autorem pojmů izoterma a izotermální křivka. Ve stejném roce, tedy v roce 1881, byla Jacobem Maartenem van Bemmelenem (1830-1911), profesorem chemie a pozdějším rektorem Univerzity v Leidenu, naměřena a publikována zřejmě také první adsorpční izoterma (adsorpce kyseliny sírové na hydrogel kyseliny číničité, viz. Obr. 1.1).



Obrázek 1.1: Adsorpční izoterma kyseliny sírové na hydratovaném oxidu číničitém publikovaná v knize Die Absorption (sebrané spisy J.M. van Bemmelena redigované Wolfgangem Ostwaldem) vydané v roce 1910 Theodorem Steinkopffem v Drážďanech

Na přelomu 19. a 20. století bylo získáno velké množství experimentálních adsorpčních dat (adsorpčních izoterem), nicméně otázka jejich interpretace zůstávala nezodpovězena. U mnoha vědců té doby stále převládal názor, že pozorované procesy jsou způsobeny pronikáním látek do struktury pevné látky. Tomu odpovídala i terminologie, v podstatě po celé 19. století byl užíván termín „absorpce“ pro označení jak skutečných absorpčních procesů tak procesů, které dnes označujeme jako adsorpce. V roce 1909 publikoval James William McBain (1882-1953) detailní data o pohlcování vodíku aktivním uhlím, ve kterých bylo možné rozlišit dva procesy lišící se svou rychlostí. McBain připsal rychlý proces adsorpci vodíku na povrch aktivního uhlí a pomalý proces absorpci (pronikání) vodíku do vnitřku pevné látky. Pro takovéto kombinované děje navrhl používat termín sorpce.

Jedním z prvních, kteří si uvědomili význam povrchu pevné látky pro adsorpční jevy byl Herbert Freundlich (1880-1941), který na základě svých pozorování navrhl matematický výraz pro popis závislosti adsorbovaného množství na tlaku plynu či koncentraci roztoku, který je dnes znám pod názvem Freundlichova adsorpční izoterma. K interpretaci a pochopení experimentálních dat v té době přispěla celá řada významných osobností. V roce 1911 zveřejnil Richard Adolf Zsigmondy (1865-1929) domněnku, že kondenzace par může probíhat v úzkých pórech za tlaků výrazně nižších než je normální tlak nasycených par (tedy tlak par nad rovinným rozhranním), čímž se pokusil vysvětlit obrovské množství vodní páry pohlcované silikagelem. Jeho teorie vycházela z původní Kelvinovy práce (viz. kelvinova rovnice, 1871) a byla tak poprvé aplikována na popis adsorpce v porézním materiálu. V dnešní době je tento jev nazývaný kapilární kondenzace a hraje velmi důležitou roli při popisu fyzikální adsorpce v porézních materiálech a určování poréznosti materiálu. Dalším z řady průkopníků poznávání adsorpčních jevů byl Michael Polanyi (1891-1976). Ten ještě za svých Ph.D. studií v roce 1914 navrhl model pro popis adsorpce plynu na povrchu pevné látky. Tento model uvažuje van der Waalsovy interakční síly a adsorbovaná vrstva je zde představována jako silný film stlačené látky na povrchu pevné látky, jehož hustota se vzdáleností od povrchu klesá a limituje do hodnoty hustoty objemového plynu. Adsorpční rovnováha je dle Polanyiho dána rovností mezi chemickým potenciálem molekul v adsorbované vrstvě a ve volném plynu. V dnešní době již tato teorie má jen historický význam, posloužila však později při definování dalších teorií, především Dubininově teorii objemového zaplňování mikropórů.

První světová válka a smutná skutečnost, že se v arzenálu bojujících stran objevily chemické zbraně, významným způsobem uspíšily vývoj v oblasti adsorpce, protože bylo třeba účinně chránit dýchací ústrojí vojáků před účinky chemických zbraní. Již v roce 1915 navrhl na základě svých pokusů Nikolaj Dimitrievič Zelinsky (1861-1953) použití aktivního uhlí jako adsorpčního média ve filtrech plynových masek. V následujícím roce publikoval Irwing Langmuir (1881-1957) první ze série monumentálních prací zabývajících se adsorpcí, za které byl v roce 1932 oceněn Nobelovou cenou za chemii. Z těchto prací vzešla dodnes uznávaná teorie adsorpce, představa monovrstvy a tzv. Langmuirova adsorpční izoterma.

První světová válka a chemické zbraně Dne 22. dubna 1915 bylo u belgického města Ypres na úseku fronty v délce 6 km vypuštěno 167 tun chlóru z celkem 5700 tlakových lahví. Mračno nesené větrem do britských a francouzských zákopů za sebou zanechalo 5000 obětí, z toho 1000 mrtvých. Útok byl opakován o dva dny později za příznivějších povětrnostních podmínek a měl 10000 obětí, z toho 4000 mrtvých. „Úspěch" chemického útoku u Ypres přesvědčil vedení německé armády, aby rozšířila svůj arzenál o chemické zbraně. Fritz Haber (1869-1934), ředitel Ústavu fyzikální chemie a elektrochemie Společnosti císaře Viléma a spoluobjevitel Haber-Boschova procesu syntézy amoniaku, byl povýšen do hodnosti kapitána. Městečko Ypres se stalo dějištěm ještě jedné smutné premiéry, a to, když v roce 1917 německá armáda použila další z bojových plynů, jehož hlavní složkou je Bis(2-chlorethyl)sulfid nazývaný také hořčičný plyn nebo dle jména městečka Ypres – yperit. Na konci první světové války byla zhruba čtvrtina dělových granátů obou válčících stran plněna chemickými bojovými látkami, zejména fosgenem, zavedeným Francouzi pod vedením Victora Grignarda (1871-1935).

Po skončení I. světové války výzkum adsorpce intenzivně pokračoval. Dalším velmi významným mezníkem v historii adsorpce jsou práce Stephena Brunauera (1903-1986) a Paula Hugha Emmetta (1900-1985) završená zveřejněním Brunauer-Emmett-Tellerovy (BET) teorie v roce 1938. Brunauer a Emmett po celá třicátá léta studovali nízkoteplotní adsorpce různých plynů, především dusíku, za účel určení povrchu železných katalyzátorů pro syntézu amoniaku. Povšimli si, že adsorpční izotermy různých plynů měřených při teplotě blízké jejich bodu varu, vykazovaly charakteristický esovitý tvar. Bylo zřejmé, že tento typ adsorpce není omezen tvorbou monovrstvy a hlavní problém spočíval v určení okamžiku, kdy se začíná tvořit další vrstva. Ze znalosti pozice tohoto bodu na izotermě (tento bod na izotermě byl označen jako „Point B" (od slova begin = začít, myšleno tvořit další vrstvu)) pak odvozovali velikost povrchu pevné látky za předpokladu, že uspořádání molekul či atomů adsorbovaného plynu v monovrstvě má charakter nejtěsnějšího uspořádání (tzv. close-packed state). Tato metoda získala, i přes všechny své nedostatky a zjednodušení, obrovskou popularitu, jenž vedla k ustanovení této metody za standardní metodu určení specifického povrchu doporučenou IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) komisí pro některé typy pevných látek.

V roce 1956 začala americká firma North-American Linde Company na základě objevů a patentů vzešlých z prací Richarda Malinga Barrera (1910-1996) a jeho spolupracovníků produkovat syntetické zeolity, které představovaly nový typ materiálů se zcela ojedinělými adsorpčními vlastnostmi. Ty se staly impulzem pro další progres ve výzkumu adsorpčních jevů. V 60. letech 20. století M.M. Dubinin (1901-1993) zkoumal adsorpci na mikroporézních materiálech jako je aktivní uhlí a zeolity a prokázal, že mechanismus adsorpce ve velmi úzkých pórech je odlišný od mechanismu, kterým probíhá adsorpce na rovinném povrchu či v širokých pórech. S využitím potenciálové adsorpční teorie Polanyiho, o které byla učiněna zmínka výše, pak popsal objemové zaplňování mikropórů tzv. Dubinin-Radushkevichovou rovnicí. Ve stejné době jiný ruský chemik, Andrei Vladimirovič Kiselev (1908-1984), prokázal na základě systematické studie na řadě dobře definovaných materiálů (oxidech, aktivním uhlí a zeolitech), že adsorpce polárních molekul na polárním či iontovém povrchu je zprostředkována jistými specifickými interakcemi odlišnými od interakcí, které zapříčiňují fyzikální adsorpci. Výzkumu povahy těchto sil věnoval celý svůj vědecký život.

80. léta 20. století se zapsala do historie adsorpce především úsilím a pokrokem v teoretickém popisu adsorpce. Nejprve G. Horvath a K. Kawazoe (1983) úspěšně namodelovali adsorpci v úzkých štěrbinových pórech uhlíkatých materiálů pomocí matematického aparátu statistické fyziky. Tento úspěšný model byl pak na počátku devadesátých let (1991) modifikován A. Saitoem a H.C. Foleym pro popis adsorpce ve válcových mikropórech a nakonec v roce 1994 L.S. Chengem a R.T Yangem pro popis adsorpce v kulovitých (dutinových) či lahvovitých pórech. Souběžně s tímto směrem výzkumu byla v 80. letech rozpracovávána metodologie aplikující nástroje kvantové chemie na popis adsorpčních procesů. V roce 1987 byla Tarazonou a kol. poprvé aplikována DFT (density functional theory) metodologie, známá z kvantové chemie, na popis průběhu adsorpce a kondenzace adsorbující se látky v pórech. V průběhu následujících dvaceti let se stala v mnoha obdobách masově užívanou metodologií pro vyhodnocení adsorpčních dat. Matematické nástroje pro vyhodnocení experimentálních dat pomocí DFT se staly běžnou součástí komerčních počítačových programů.

Přelom tisíciletí se pak stal obdobím objevu nových strukturovaných materiálů s přesně definovanou velikostí a charakterem pórů, jejichž adsorpční vlastnosti opět stimulovaly vědecký pokrok, chápání a náhled na adsorpci. Mezi nejvýznamnější objevené typy materiálů bezesporu patří mesoporézní siliky typu MCM-41 (1992) či polymerní mesoporézní organosilikáty (1999), koordinační sloučeniny jako např. MOFs (metal-organic frameworks) (1999), uhlíkové nanotrubičky a fullereny (1985) a hierarchické a lamelární zeolity (1994). Tyto nové porézní materiály s sebou přináší zcela nové, do té doby nepoznané, typy adsorpčních izoterem zapříčiněné specifickými charakteristikami nových materiálů jako je úzká distribuce mesopórů jako v případě MCM-41, kombinace velmi přesně definované mikroporozity a nedostatečně definované mesoporozity jako v případě hierarchických a vrstevnatých zeolitů a nebo flexibilita mříže pevného materiálu způsobující tzv. dýchání – tedy změnu objemu krystalografické jednotky v průběhu adsorpce. Teoretický popis adsorpčního chování těchto materiálů zůstává v mnoha případech nedořešen či neobjasněn a je předmětem intenzivního zkoumání.

Na závěr této kapitoly lze tedy konstatovat, že i po více jak 250 letech zkoumání a poznávání adsorpčních jevů zůstává tento jev v centru vědeckého bádání a stále skýtá prostor pro další výzkumy. Zároveň je v adsorpci spatřován potenciál zatím neobjevených možností praktického využití. Důkazem významu a důležitosti adsorpce pro moderní technologické použití i vědecké poznání je bezesporu i skutečnost, že je tomuto tématu každoročně věnována řada velkých celosvětových kongresů a symposií, jichž se účastní stovky vědců. Existuje speciální komise při IUPAC, zabývající se problematikou adsorpce a povrchových jevů (Komise koloidní a povrchové chemie (http://www.iupac.org/)), řada odborných organizací a vědeckých sdružení (mimo jiné také mezinárodní adsorpční společnost – IAS - International Adsorption Society (http://ias.vub.ac.be/)), této tématice je věnována řada významných odborných vědeckých časopisů v nichž je každoročně publikována více jak 20 000 vědeckých článků zabývajících se adsorpčními jevy či využívajících adsorpce (dle ISI Web of Knowledge (webofknowledge.com). Adsorpce je tedy bezesporu významným přírodním jevem, ale také průmyslovým procesem prvořadé důležitosti. A to je také důvod, proč je nezbytné, aby vysokoškolsky vzdělaní chemici a technologové měli možnost získat alespoň základní znalosti o tomto jevu a jeho využití. A právě takové znalosti Vám nabízí kurz Povrchové jevy na tuhých látkách a toto skriptum.

1.3 Obecné definice a terminologie

Vzhledem k tomu, že povrchová chemie a nauka o adsorpci používá řadu pojmů a definic, které budou užívány i v následujících kapitolách, je pro srozumitelnost textu nezbytné si hned na počátku některé základní a nejobecnější pojmy a termíny, jichž budeme v textu již bez dalšího vysvětlování používat, objasnit a nadefinovat. Za tímto účelem byla sestavena tato kapitola obsahující nejpodstatnější termíny a definice týkající se adsorpce a s ní spojených jevů a vlastností práškových a porézních materiálů. Definice zde uváděné vycházejí z doporučení, které byly sestaveny IUPAC komisí (http://www.iupac.org), a odpovídají i běžně užívané terminologii v knihách a odborných publikacích,

které jsou o adsorpci v současnosti k dispozici. Vzhledem k tomu, že občas bylo obtížné nalézt český odborný termín, který by odpovídal anglickému termínu, byl jsem nucen v takových případech přistoupit k užití opisného vyjádření, které se může jevit trochu neohrabané či těžkopádné, ale já doufám, že mi to laskavý čtenář odpustí.

Adsorpce

Adsorpce je fyzikálně chemický jev, při kterém se mění hustota či koncentrace jedné či více komponent v bezprostřední blízkosti mezifázového rozhranní (obvykle se u rozhranní hustota či koncentrace zvyšuje, pak hovoříme o *pozitivní* adsorpci, ale existují i systémy (hlavně při adsorpci z kapalin), kdy může docházet k poklesu hustoty či koncentrace – pak hovoříme o tzv. *negativní* adsorpci – pozor, neplést si tento pojem s desorpcí). V kontextu těchto skript bude jednou z fází pevná látka, pak mezifázovým rozhranním bude myšlen povrch této pevné látky a druhou fází pak bude tekutina (obvykle plyn, ale velmi časté jsou i systémy pevná látka – kapalina/roztok).

Adsorptiv

Složka fluidní fáze (kapaliny nebo plynu), která může podléhat adsorpci.

Adsorbát

Látka v adsorbovaném stavu na povrchu pevné látky (obecně na mezifázovém rozhranní).

Adsorbent

Pevná látka, na které může nastat adsorpce.

Absorpce

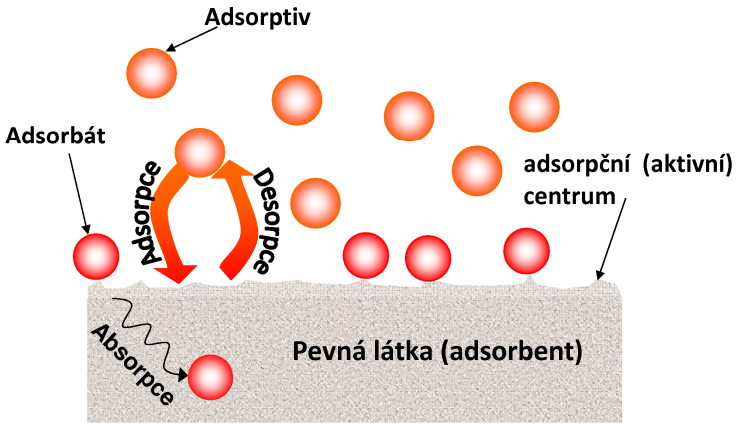
Obecně se jedná o rozpouštění jedné látky v jiné (např. rozpouštění plynů v kapalinách), tedy průnik látky z jedné fáze do objemu druhé fáze. V případě procesů, kterými se zabývá tento učební text, je adsorpce v některých případech (např. v případě kovů v kontaktu s plynným kyslíkem, vodíkem nebo vodou) doprovázena *absorpcí*, tedy průnikem adsorbovaných částic pocházejících z tekutiny tvořící druhou fázi do objemu tuhé fáze.

Sorpce

Jak už bylo zmíněno dříve, adsorpce je v některých specifických případech doprovázená absorpcí. V takovém případě je proces označován jako *sorpce* a odvozené termíny *sorbent, sorptiv* a *sorbát* mají stejný význam jako v případě adsorpce.

Desorpce

Desorpcí je míněn proces opačný k procesu adsorpce. Adsorpce a desorpce jsou tedy termíny, které nám říkají, ze jakého směru bylo rovnovážného stavu dosaženo (viz. Obr. 1.2 a 1.3).



Obrázek 1.2: Schematické znázornění některých pojmů a termínů pojících se s adsorpčními procesy

Adsorpční hystereze

V některých případech se stane, že systém za určitých podmínek (teplota a rovnovážný tlak) dosáhne různého množství adsorbovaných částic podle toho zda stavu dosáhl adsorpcí, tedy dosažením uvažovaného stavu zvýšením tlaku či koncentrace adsorptivu, nebo desorpcí, tedy snížením rovnovážného tlaku či koncentrace adsorptivu (viz. Obr. 1.3).

Adsorpční izoterma

Nejčastější grafická podoba zobrazení rovnovážných adsorpčních dat. Graf závislosti adsorbovaného množství na tlaku či koncentraci adsorptivu za konstantní teploty (viz. Obr. 1.3).

Monovrstva

Monovrstvou se rozumí stav charakterizovaný buď pokrytím všech aktivních (adsorpčních) center na povrchu adsorbentu adsorbátem, nebo obsazením všech míst dosažitelných částicemi adsorptivu na povrchu adsorbentu částicemi adsorbátu.

Pokrytí

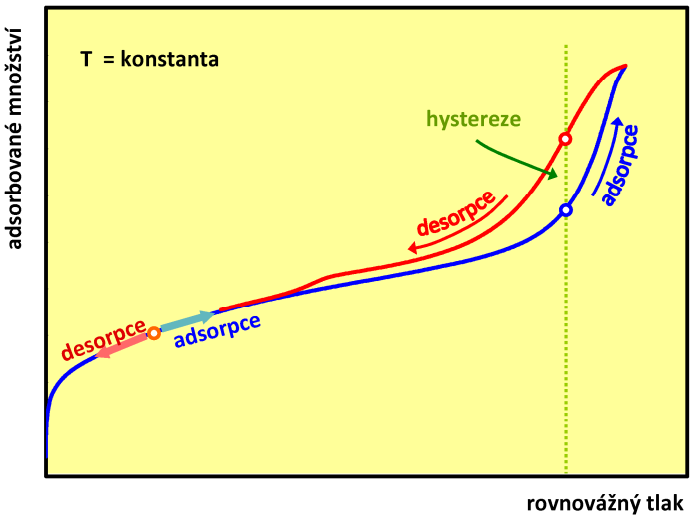
Poměr mezi adsorbovaným množstvím a množstvím potřebným k dosažení monovrstvy. Označuje se symbolem θ a jedná se o bezrozměrnou veličinu.

Fyzikální adsorpce (fyzisorpce)

Adsorpční proces, při kterém adsorbát interaguje s povrchem adsorbentu stejnými silami, jako jsou síly způsobující kondenzaci par a odchylky od ideálního chování.

Chemická adsorpce (chemisorpce)

Obdobně jako fyzisorpce, je to adsorpční proces, při kterém je adsorbát vázán k povrchu adsorbentu silami shodnými s těmi odpovědnými za tvorbu chemických vazeb.



Obrázek 1.3: Schematické znázornění adsorpční izotermy a některých pojmů a termínů pojících se s adsorpčními procesy

Prášek

Pevné látky používané jako adsorbenty jsou často zkoumány a užívány ve formě suchého materiálu sestávajícího z malých částeček nepřesahujících velikostí 1 mm. Takové formě pevné látky říkáme *prášek* či *prášková forma*. Za *jemný prášek* je považován práškový materiál s velikostí částic menších než 1 μm.

Agregát, aglomerát

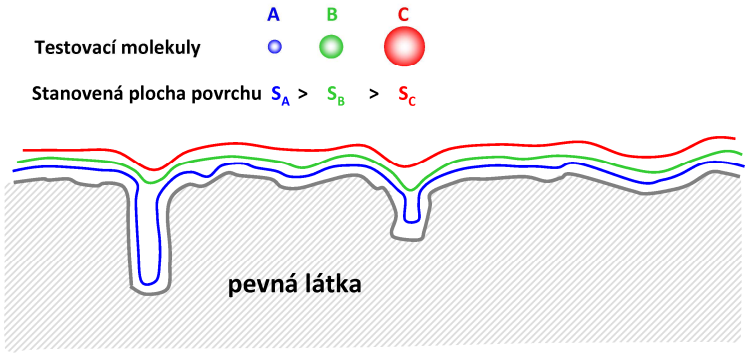
Práškové materiály jsou často tvořeny shluky většího množství primárních částic. Pokud takové shluky vykazují jen malou soudržnost hovoříme o nich jako o *agregátech*. Mechanickou prací (třením či drcením) je lze snadno rozrušit na menší, případně primární částice. Slinutím či stárnutím mohou agregáty vytvářet pevnější vazby mezi jednotlivými primárními částicemi a přecházet tak do formy *aglomerátů*, tedy shluků vykazujících velkou soudržnost a stálost. Takové shluky pak obvykle pokládáme za sekundární částice tuhého materiálu. Aglomeráty i agregáty vytváření objekty různého tvaru a velikosti a vždy vykazují *vnitřní povrch* – tedy povrch tvořený vnějším povrchem primárních částic, který je přístupný molekulám plynu či kapaliny prostřednictvím štěrbin a pórů tvořených volným prostorem mezi primárními částicemi, protože ty nejsou v agregátech ani aglomerátech v nejtěsnějším uspořádání.

Plocha povrchu

Hodnota plochy povrchu pevné látky závisí značně na metodě, kterou je stanovována. V těchto skriptech bude vždy míněna plocha povrchu dostupného pro adsorbující se molekuly. Již v roce 1932 Eric Keightley Rideal zdůraznil elementární důležitost povahy a velikosti povrchu pevné látky pro pochopení povrchových a katalytických jevů a poukázal na to, že je třeba brát v potaz plochu dostupného povrchu a ne „skutečnou“ (myšleno celkovou) plochu povrchu. Ta je však závislá na charakteru a velikosti molekul, které uvažujeme (viz Obr. 1.4). Snaha určit velikost plochy povrchu práškovitých a porézních materiálů tak naráží na podobný problém, jaký znají kartografové, když určují obvod (délku) pobřeží. Zcela nutně musí hodnota záviset na měřítku mapy a způsobu, jakým je měření prováděno.

Specifická plocha povrchu

Plocha povrchu tuhé látky o jednotkové hmotnosti. Obvykle se udává v m^2/g a v textu ji budeme značit S_{sp}. Kompaktní neporézní materiály vykazují specifickou plochu povrchu od desetin do desítek m^2/g v závislosti na velikosti částic (čím menší částice, tím větší povrch). Porézní materiály mohou dosahovat specifických ploch povrchu řádově ve stovkách až tisících m^2/g.



Obrázek 1.4: Testování velikosti plochy povrchu tuhé porézní látky adsorpcí různých plynných látek lišících se velikostí. Křivky nad povrchem pevné látky znázorňují hyperplochy, které vykreslují středy molekul v adsorbovaném stavu a které lze zjednodušeně považovat za plochu, kterou jednotlivé molekuly „vidí“.

Vnější/vnitřní povrch

V případě porézních materiálů je často rozlišován vnější a vnitřní povrch. V praxi je někdy obtížné odlišit tyto dva typy povrchů od sebe, mnohdy záleží také na metodě zkoumání. Obecně přijímané definice uvádějí *vnitřní povrch* jako povrch stěn kanálů a pórů, zatímco *vnější povrch* je povrch mimo póry (tedy vnější povrch krystalitů a primárních částic).

Pór

Pór je kanál, dutina či mezera zasahující do objemu částice pevného materiálů, jejíž hloubka je větší než je její šířka. V opačném případě hovoříme o *nerovnosti povrchu* (5 v Obr. 1.5). Hypotetické typy

pórů jsou schématicky zobrazeny v Obrázku 1.5. *Otevřený pór* (1 v Obr. 1.5) je pór (dutina či kanál) který je přístupný z vnějšího povrchu částice. *Uzavřený* pór (2 v Obr. 1.5) je dutina nepropojená s vnějším povrchem, tudíž nepřístupná pro plynné látky. *Slepý pór* (3 v Obr. 1.5) je dutina či kanál pouze s jedním vyústěním na vnější povrch. *Propojené póry* (4 v Obr. 1.5) jsou póry, které se protínají a látky nacházející se v jednom z pórů mohou díky těmto propojením difundovat do druhého pórů. Propojenost pórů uvnitř částic pevných látek výrazným způsobem ovlivňuje průběh adsorpce a desorpce. Póry mohou nabývat nejrůznějších tvarů, modelovými představami jsou např. *válcový pór* (takový pór je v Obr. 1.5 označen v), *lahvovitý pór* (takový pór je v Obr. 1.5 označen l) či *nálevkovitý pór* (takový pór je v Obr. 1.5 označen n). Dalším takovým modelovým typem je *štěrbinový pór,* jenž je tvořen dvěma rovinami o určité vzdálenosti (např. v uhlíkových materiálech prostor mezi grafitickými nebo grafénovými vrstvami).

Velikost pórů

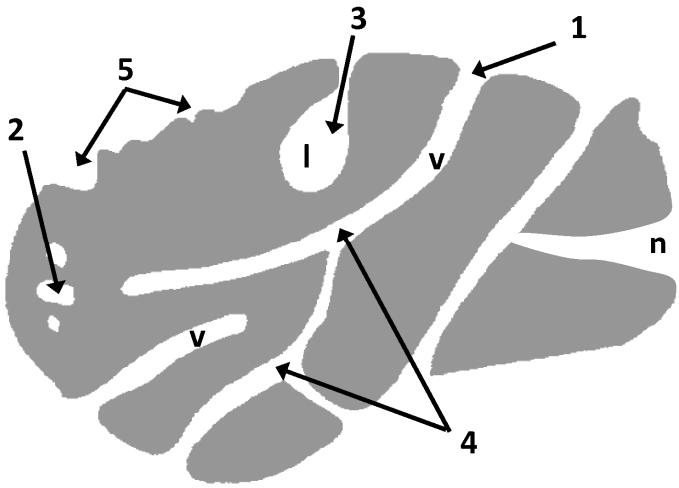
Velikost pórů je obvykle definována jako *šířka póru*, tedy vzdálenost mezi protilehlými stěnami póru. Tato definice má přesně stanovený význam v případě pórů s přesně definovanou geometrií (válcový, štěrbinový, ...). Nicméně, takto přesně definovaný tvar pórů bývá výjimkou a tak je velikost póru obvykle chápána jako nejmenší vzdálenost protilehlých stěn (tzv. efektivní velikost póru). Klasifikace pórů podle jejich velikostí je diskutována řadu let a je upravována přijatými definicemi a doporučními IUPAC. V současnosti jsou rozlišovány *mikropóry* (< 2nm), *mesopóry* (2 – 50 nm) a *makropóry* (nad 50 nm). V některých publikacích lze nalézt ještě definici tzv. *megapórů*, tedy pórů s velikostí nad 7.5 μm, nicméně v oficiálním doporučení komise IUPAC se takový termín nevyskytuje.

Objem pórů

Jedná se o objem všech kanálů, dutin či mezer uvnitř porézní pevné látky. Označuje se symbolem V_p a uvádí se obvykle v cm^3/g. Při uvádění této veličiny je nezbytné uvést také experimentální detaily, jako je metodologie, jakou byl údaj zjištěn, včetně užitých vlnových délek záření, typu testovací látky nebo tlaku, který byl použit atd. V případě stanovení pomocí fyzikální adsorpce se jedná o údaj vycházející z celkového adsorbovaného množství plynu za relativního tlaku blízkého 1. Za předpokladu, že stav adsorbátu uvnitř pórů je velmi blízký kapalnému stavu je za objem pórů považován objem kapalného adsorptivu za teploty měření odpovídající adsorbovanému množství.

Porozita

Porozita je obvykle definována jako poměr mezi objemem pórů a objemem, který zaujímá částice pevné látky. Je třeba mít na paměti, že tato veličina není jednoduše interpretovatelnou, neboť jako objem pórů tak objem, který zaujímá celá částice závisí do značné míry na metodě použité k určení, případně také na látkách, které k tomu byly užity.



Obrázek 1.5: Průřez hypotetickou částicí porézního materiálu s vyznačenými různými typy pórů: 1 – otevřený pór, 2 – uzavřený pór , 3 – slepý pór, 4 – propojené póry, 5 – nerovnosti povrchu, l – lahvovitý pór, v – válcové póry, n – nálevkovitý pór.

Distribuce velikostí pórů

Porézní látky často vykazují póry různých velikostí a v takovém případě je třeba definovaným způsobem popsat zastoupení pórů různých velikostí. K tomu slouží distribuční funkce (či častěji křivka) reprezentovaná derivací plochy (S_p) či objemu (V_p) pórů podle velikosti pórů (poloměru (r_p) v případě válcových pórů nebo šířky pórů (w_p) v případě štěrbinových pórů.

Hydraulický poloměr

Jedná se o veličinu, která byla po mnoho let užívána jako veličina charakterizující střední hodnotu velikosti pórů porézní látky. Hydraulický poloměr je definován podílem objemu pórů a plochy určené pomocí BET metody. Označuje se symbolem r_h. Tento parametr má fyzikální význam za předpokladu, že lze geometrii póru vymezit jediným parametrem. Dnes je pro určení velikosti pórů používáno především výpočtu distribučních křivek buď na základě BJH (klasický termodynamický přístup aplikující modifikovanou Kelvinovu rovnici) nebo NL DFT (kvantově chemický přístup) teorie.

2
Základní představy

Tato kapitola pojednává o základních představách o struktuře povrchu pevných látek a o interakcích plynných molekul s povrchem pevné látky. Budou zde popsány různé typy adsorpčních procesů rozlišené podle jejich molekulárního mechanismu a energie interakce mezi plynou molekulou a povrchem. V závěru kapitoly bude krátce pojednáno o charakteru povrchových komplexů, které mohou adsorpcí vznikat.

2.1 Reálné povrchy pevných látek

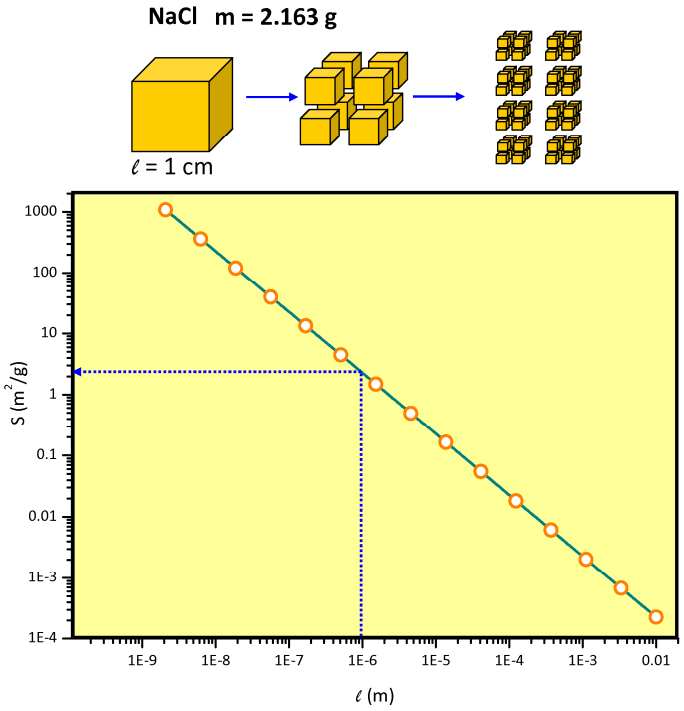
Jak už bylo řečeno v předchozí kapitole, adsorpce je proces probíhající na povrchu pevných látek, a tudíž velikost a charakter povrchu pevné částice hraje v tomto procesu klíčovou roli. Jestliže si představíme částice pevné látky ve formě krychlí (jako např. krystalky NaCl) bude velikost povrchu této částice na její velikosti závislá dle vztahu

$$S = 6\ell^2 \tag{2.1}$$

Povrch jedné částice se, zcela logicky, zmenšuje spolu se zmenšujícím se rozměrem částice. Pokud bychom ale uvažovali specifickou plochu povrchu (tedy vztaženou na jednotkovou hmotnost) získali bychom následující vztah

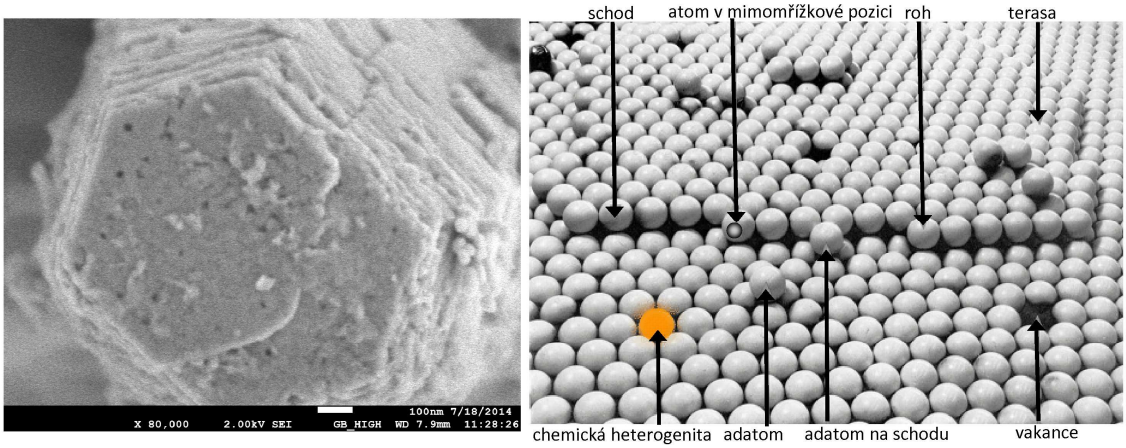
$$S_{sp} = \frac{S}{m} = \frac{6\ell^2}{m} = \frac{6\ell^2}{\rho V} = \frac{6}{\rho \ell} \tag{2.2}$$

ze kterého plyne, že specifická plocha povrchu s klesající velikostí částic roste. Závislost specifické plochy povrchu na velikosti částic NaCl (hustota 2.163 g/cm^3) je uvedena na Obrázku 2.1. Z dat je zřejmé, že teprve při velikostech částic pod 1 μm získává látka specifický povrch řádově v jednotkách m^2/g a hodnot specifického povrchu ve stovkách m^2/g bychom dosáhli teprve u nanočástic o velikosti kolem 10 nm. Manipulace s takovými materiály již není snadná a pro nakládání s nanomateriály platí přísná bezpečnostní nařízení. Přesto vykazuje většina významných adsorbentů specifické plochy povrchu řádově ve stovkách až tisících m^2/g i když jsou velikosti jejich částic v řádu mikrometrů. To je dáno jejich porozitou a velkým vnitřním povrchem strukturních pórů. Nicméně i v případě neporézního NaCl bychom experimentálně naměřili větší hodnoty specifických ploch povrchu než jsou hodnoty uvedené v Obrázku 2.1 vycházející z modelového výpočtu. To je způsobeno tím, že částice reálné látky nikdy nebudou vykazovat tak dokonalou geometrii jako modelové částice.



Obrázek 2.1 Závislost specifické plochy povrchu krystalků NaCl na délce hrany. Modrou přerušovanou čarou je znázorněna hranice koloidních částic (velikost pod 1 μm). Takové částice vykazují hodnoty S_{sp} větší než 2 m^2/g

Bylo kdysi řečeno, že krása krystalů spočívá v rovinnosti jejich ploch. Na první pohled ano, ale pokud bychom se podívali na povrch reálných krystalů pod elektronovým mikroskopem, zjistili bychom, že jsou tyto plochy plné nedokonalostí (viz. Obr. 2.2). I plochy krystalů kovů vykazují značný stupeň drsnosti a nerovností. Můžeme zde zaznamenat řadu teras a schodů oddělující jednotlivé atomární vrstvy krystalu, římsy a výčnělky ve formě jednotlivých solitérních atomů (tzv. adatomů) nebo naopak prázdná místa (vakance) po atomech, které v daném místě chybí (viz. Obr. 2.2). Pokud bychom si obraz povrchu pevných látek zvětšili ještě více, zjistili bychom, že další nerovnosti povrchu jsou způsobeny atomovými a molekulovými orbitaly. Všechny tyto nepravidelnosti a poruchy činí reálný povrch větší než je odpovídající teoretická hodnota vycházející z idealizovaného geometrického tvaru. Navíc, velikost plochy tělesa je závislá také na tvaru tělesa. Zatímco koule o daném objemu vykazuje nejmenší povrch, velmi tenké vláknité struktury stejného objemu naopak největší. Reálné látky mají tvar částic někde mezi těmito extrémy. Téměř dokonalé kulovité částice bychom mohli nalézt u pyrogenní siliky (oxid křemičitý), podobu velmi tenkých vláken mají např. uhlíková vlákna a uzavřené nanotrubičky.



Obrázek 2.2 Skutečný povrch tuhé látky pod elektronovým mikroskopem (vlevo) a model povrchu kovů (koule představuji atomu v rovnovážných polohách) s vyznačením základních útvarů, které lze na površích spatřit.

K neidealitě povrchu pevných látek přispívají také chemické změny. Časté jsou tzv. bodové poruchy či defekty – tedy vakance (prázdná místa) po určitém typu atomu, které se pak mohou nacházet v mimomřížkové (intersticiální) pozici. Dále mohou heterogenitu (různorodost) způsobovat různé oxidační stavy atomů, tvořící povrchovou vrstvu, změny v koordinaci daného atomu či přítomnost tzv. heteroatomu (tedy atomu jiného prvku mající pozici v mřížce pevné látky). Tato chemicky odlišná místa v povrchu pevné látky často hrají roli tzv. adsorpčních center, tedy míst na povrchu, na nichž jsou různé druhy molekul přednostně, a různou silou, adsorbovány v závislosti na chemické povaze povrchového centra a molekuly.

2.2 Adsorpční síly – vzájemné působení povrchu pevné látky a volné molekuly

Při přibližování molekuly k povrchu pevné látky se ustavuje rovnováha mezi přitažlivými a odpudivými mezimolekulárními silami. Jestliže již na povrchu pevné látky jsou jiné molekuly adsorbovány, budou se uplatňovat také interakce mezi adsorbující se molekulou a již adsorbovanou molekulou (tzv. interakce adsorbát-adsorbát). V případě adsorpce z kapalného prostředí je situace mnohem složitější, protože je třeba brát v potaz silová působení molekul rozpouštědla a dalších neadsorbujících se látek. Z tohoto důvodu bude v následujícím textu uvažován systém pevná látka – čistý plyn.

Síly působící mezi molekulou a povrchem pevné látky vždy obsahují disperzní přitažlivé interakce (jejichž jméno je odvozeno od skutečnosti, že se jedná o příčinu rozptylu záření molekulami) a odpudivé síly krátkého dosahu. Tyto dvě složky interakčních sil jsou nezávislé na polaritě pevné látky ani adsorptivu a jsou proto označovány jako *nespecifické*. Disperzní přitažlivé síly, které jako první v roce 1930 popsal a vysvětlil německo-americký fyzik Fritz London (1900-1954), jsou způsobeny velmi rychlými fluktuacemi hustoty elektronů kolem jader atomů způsobující vznik přechodného elektrického momentu v sousedních atomech, jehož průměrná hodnota přes delší časový úsek je rovna nule. Potenciální energie dvou izolovaných atomů ve vzdálenosti *r* od sebe způsobená Londonovými disperzními interakcemi je rovna

$$\varepsilon_D(r) = -\frac{C}{r^6} \tag{2.3}$$

kde konstanta C je úměrná polarizovatelnosti částic (ta roste s velikostí částice či atomu). Odpudivé síly krátkého dosahu jsou výsledkem překryvu elektronových obalů částic při jejich velkém přiblížení. Závislost potenciální energie způsobené těmito silami na vzdálenosti je obvykle vyjadřována pomocí vztahu

$$\varepsilon_R(r) = \frac{B}{r^m} \tag{2.4}$$

kde členy *B* a *m* jsou empirické konstanty. Pro exponent *m* je často užívána hodnota 12. Celková potenciální energie odpovídající interakci dvou izolovaných atomů je pak dána součtem odpudivých a přitažlivých sil, jenž vede ke vztahu:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_R(r) + \varepsilon_D(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \tag{2.5}$$

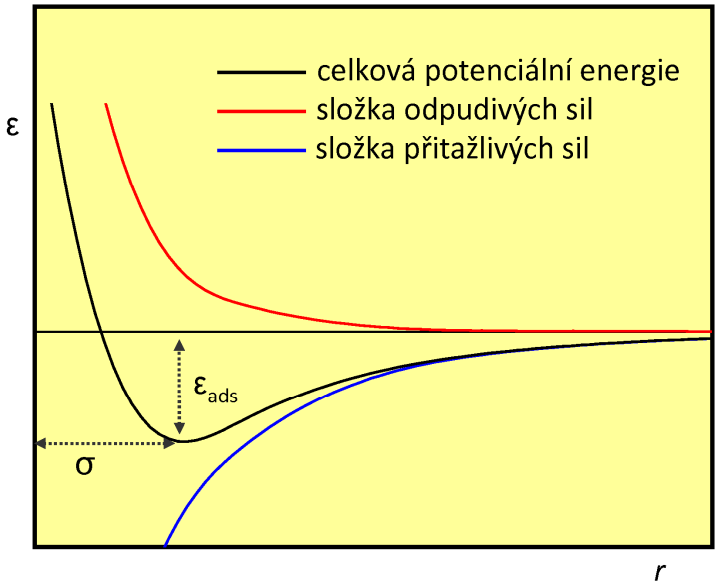
Rovnice (2.5) je často označována jako 12-6 Lennard-Jonesův potenciál a byla hojně využívána při teoretických studiích a počítačových simulacích pro popis vzájemného působení dvou částic. Průběh potenciální energie částice v závislosti na její vzdálenosti od povrchu pevné látky je zobrazen na Obrázku 2.3. Později byl tento výraz rozšířen o další členy popisující další složky celkové potenciální energie, které bývají označované jako *specifické interakce,* jelikož jsou závislé na povaze adsorbujících

se molekul a molekulární struktury místa na povrchu pevné látky, na kterém k adsorpci dochází. Mezi specifické interakce jsou zahrnuta vzájemná působení mezi indukovaným a permanentním dipólem (Debyeovy síly), dvěma permanentními dipóly (Keesomovy síly) či mezi dvěma nabitými částicemi (Coulombovy síly). Souhrnně jsou tyto síly, jenž jsou slabší než koordinační a kovalentní síly a vodíkové můstky, označovány jako Van der Waalsovy síly.

Vzhledem k tomu, že povrch pevné látky, ke kterému se adsorbující molekula přibližuje, je tvořen velkým počtem atomů či iontů v povrchové vrstvě a každý z nich představuje centrum či zdroj sil působících na molekulu, je celková interakční (adsorpční) energie dána, dle principu aditivity, součtem příspěvků jednotlivých atomů či molekul

$$\varepsilon_{ads} = \sum \varepsilon_{ij}(r_{ij}) \qquad (2.6)$$

kde ε_{ads} je celková adsorpční energie, ε_{ij} je interakční energie molekuly *i* s atomem *j* v povrchu pevné látky, který se nachází ve vzdálenosti r_{ij} od molekuly. Vzhledem k tomu, že intenzita vzájemného působení klesá velmi rychle se vzrůstající vzdáleností, mají vliv na celkovou adsorpční energii pouze atomy a ionty v určité omezené vzdálenosti od adsorbující se molekuly.



Obrázek 2.3 Charakteristický tvar závislosti potenciální energie dvou izolovaných atomů (ε) v závislosti na jejich vzdálenosti (r) vyjádřený Lennard-Jonesovým 12-6 potenciálem (viz. rovnice 2.5)

2.3 Fyzikální a chemická adsorpce

Adsorpční síly působící mezi molekulou a povrchem pevné látky mohou dosahovat velmi rozdílných hodnot a mohou být způsobeny rozdílnými typy sil. Podle charakteru sil způsobujících adsorpční jev rozlišujeme dva základní druhy procesů: *fyzikální adsorpci* (či zkráceně *fyzisorpci*) a *chemickou adsorpci* (zkráceně *chemisorpci*). Síly způsobující fyzikální adsorpci jsou stejného druhu jako síly zodpovědné za kondenzaci par a existenci kondenzovaného stavu látek nebo za odchylky ve stavovém chování reálných plynů od ideálního stavového chování. Takové síly označujeme jako van der Waalsovy. Naproti tomu chemická adsorpce je způsobena interakcemi, jenž jsou zodpovědné za vznik chemických vazeb.

Chemická adsorpce, taktéž označovaná v některých publikacích jako nevratná, je charakterizována velkým interakčním potenciálem, tedy vysokou intenzitou vzájemného působení molekuly a povrchu pevné látky, která se projevuje vysokými hodnotami adsorpčních tepel uvolňovaných v průběhu adsorpce. Na základě studia chemisorpce pomocí spektroskopických technik, elektronové paramagnetické rezonance a měření magnetických susceptibilit bylo prokázáno, že chemisorpce skutečně vede ke vzniku chemické vazby mezi částí adsorbované molekuly a specifickým místem na

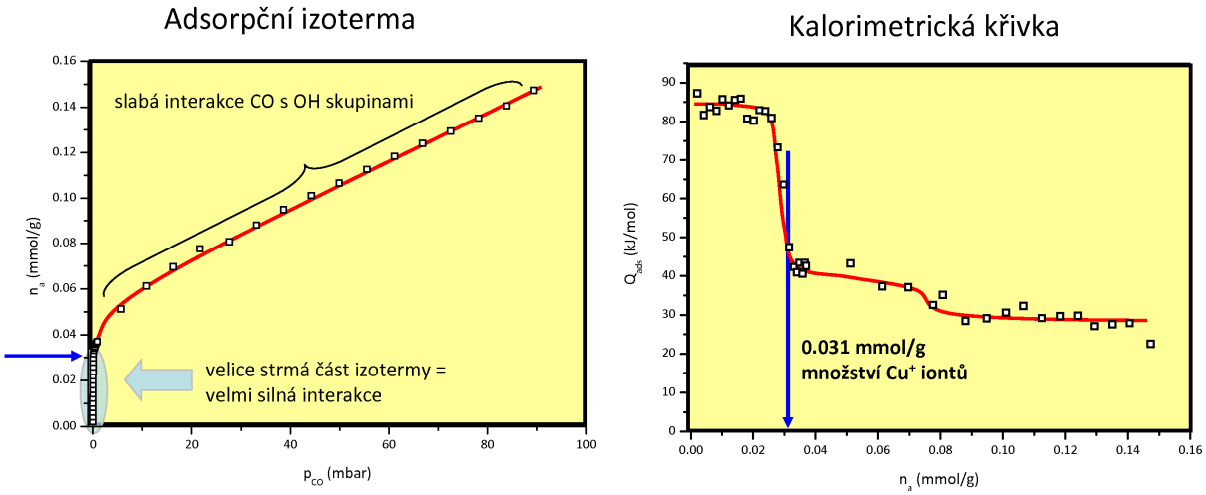
povrchu pevné látky. Protože je chemisorpce zprostředkována chemickou vazbou, je možné adsorpci tohoto druhu sledovat i za relativně vysokých teplot (nad kritickou teplotou adsorbátu). Stejně tak jako v případě chemických reakcí, vykazuje často chemisorpční proces aktivační energii, což má v některých případech za následek velmi nesnadné dosažení termodynamické rovnováhy, protože systém nemá dostatek tepelné energie k účinnému překonání aktivační bariéry. Tvorba chemické vazby výrazně ovlivňuje jak adsorbovanou molekulu, tak povrch adsorbentu a může být proto doprovázena také povrchovou reakcí, při které proběhne kompletní chemická přeměna. Proto je také chemisorpce označována jako nevratná – desorpce adsorbátu často vede k uvolnění jiné látky než se původně adsorbovala a adsorpční centrum může zůstat také chemicky změněno. Adsorpce tohoto typu probíhá jen na určitých, tzv. adsorpčních, místech povrchu adsorbentu vykazujících specifickou reaktivitu a je omezena pouze do jedné vrstvy adsorptivu na povrchu adsorbentu, protože pro vznik vazby je nezbytný přímý kontakt molekuly s povrchem. Tento fakt často umožňuje využít data z chemické adsorpce pro určení počtu adsorpčních center na povrchu adsorbentu podobně jako např. při titracích. Chemisorpce hraje klíčovou roli v heterogenně katalyzovaných reakcích.

Příklad: **Adsorpční titrace povrchu**

Příkladem kvantitativního stanovení specifických adsorpčních míst je adsorpce molekul oxidu uhelnatého na adsorbenty obsahujících ionty Cu^+ patřící do skupiny tzv. π-komplexačních adsorbentů (mohou to být zeolitové adsorbenty iontově vyměněné do Cu-formy, CuCl či $CuCl_2$ impregnované na SiO_2 nebo Al_2O_3 nosiči, atd.). Molekuly CO se mohou vázat na mnoho různých center na povrchu těchto adsorbentů (jako jsou koordinačně nenasycené Al^{3+} ionty na povrchových defektech, povrchové OH skupiny, Cu^{2+} ionty a samozřejmě Cu^+ ionty). Díky jedinečnému rozložení elektronů v orbitalech Cu^+ iontů je adsorpční síla, kterou se CO váže na Cu^+ ionty, řádově vyšší než síly, kterými jsou molekuly CO vázány k jiným adsorpčním centrům. Při postupném dávkování malých množství CO jsou přednostně obsazována centra s nejvyšší energií, tedy Cu^+ ionty, a teprve po jejich plném obsazení jsou vytvářeny jiné typy povrchových komplexů a obsazována také další centra. To se projevuje jednak charakteristickou změnou ve tvaru adsorpční izotermy, jednak výraznou změnou v teple uvolňovaném při adsorpci, které můžeme sledovat například pomocí kalorimetru. Typická experimentální data tohoto typu jsou uvedena v Obr. 2.4. Jedná se adsorpci CO na Cu-FER zeolit po redukční předúpravě v atmosféře CO, kdy většina Cu^{2+} iontů byla zredukována na Cu^+. Silná adsorpce CO na Cu^+ se projevuje velmi strmou částí adsorpční izotermy a vysokými hodnotami adsorpčních tepel. Po obsazení všech Cu^+ iontů se začne CO vázat na další adsorpční centra, kterými v tomto případě mohou být kyselé OH skupiny, případně část nezredukovaných Cu^{2+} iontů. Molekuly CO jsou na tyto centra vázány výrazně slabší silou, což se projeví poklesem adsorpčního tepla, a k dosažení určitého pokrytí je třeba výrazně vyšších rovnovážných tlaků, takže se změní strmost adsorpční izotermy. Z určení bodu zlomu na kalorimetrické křivce nebo změny strmosti na izotermě lze odvodit množství Cu^+ iontů (zde v tomto případě 0.031 mmol/g)

Fyzikální adsorpce, označovaná také jako vratná, je obecný fyzikální jev, který nastane vždy, když se adsorptiv dostane do kontaktu s povrchem adsorbentu. Na rozdíl od chemisorpce, která je závislá na reaktivitě adsorptivu a určitých míst na povrchu adsorbentu, je fyzisorpce charakterizována velmi nízkým stupněm specifičnosti a probíhá bez jakýchkoliv významných výběrových pravidel na jakémkoliv místě povrchu adsorbentu. Proto je také fyzikální adsorpce vhodná pro určování velikosti povrchu adsorbentu. Vzhledem k tomu, že energeticky je fyzikální adsorpce srovnatelná s procesem kondenzace (obvykle je adsorpční teplo rovno 1-3 násobku kondenzačního tepla), probíhá současně interakce molekul s povrchem adsorbentu a interakce molekul z plynné fáze s již adsorbovanými molekulami, takže se současně tvoří vyšší (násobné) vrstvy adsorbátu na povrchu a o fyzikální adsorpci hovoříme také jako o vícevrstvé adsorpci. Van der Waalsovský charakter sil, kterými je

fyzikální adsorpce zprostředkována, nezpůsobuje výrazné změny v chemické podstatě látek a obvykle se desorpcí uvolňuje adsorptiv v původní formě. Proto je fyzikální adsorpce také označována jako adsorpce vratná. Na rozdíl od chemisorpce, není fyzikální adsorpce obvykle spojována s žádnou aktivační energií a proto se rovnováha ustavuje velmi rychle. Výjimkou mohou být případy adsorpce probíhající ve velmi malých pórech (v mikropórech s velikostí pod 1 nm), kdy je rychlost určujícím procesem pomalá difúze adsorptivu póry.

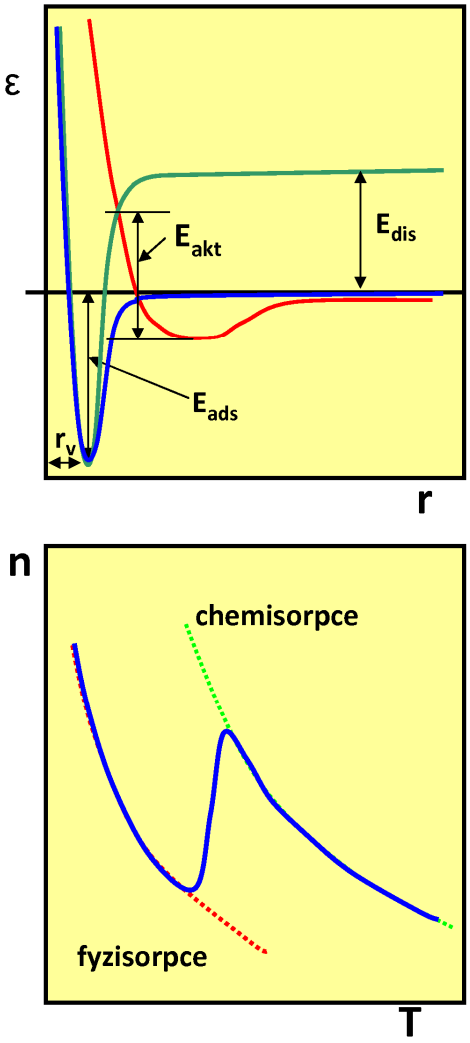


Obrázek 2.4 Adsorpční izoterma a kalorimetrická křivka charakterizující adsorpci CO na Cu-FER zeolitu předupraveném redukcí při 450 °C po dobu 10 h ve 100 mbar CO.

Tabulka 2.1: Základní vlastnosti a charakteristiky fyzikální a chemické adsorpce

vlastnost	Fyzikální adsorpce	Chemická adsorpce
charakter adsorbované vrstvy	monovrstva vícenásobné vrstvy kondenzovaný stav v pórech	monovrstva
charakter vzájemného působení	van der Waalsovy síly	sdílení elektronů, tvorba chemických vazeb
adsorpční teplo	nízké, zhruba 1-3 násobek tepla kondenzačního	vysoké, více jak 5-ti násobek kondenzačního tepla
kinetika ustalování rovnováhy	vysoká, proces obvykle není aktivovaný	nízká, se vzrůstající teplotou exponenciálně roste, vykazuje významnou aktivační energii
desorpce	snadná a vratná, stačí snížit tlak či mírně zvýšit teplotu	obtížná a často nevratná, obvykle nutné zvýšit teplotu systému a to někdy velmi výrazně (i více než na 400°C),
rozsah adsorbovaných množství	„neomezený“, množství jsou vysoká, se vzrůstajícím tlakem limituje do ∞ (objemová kondenzace)	maximální adsorbovatelné množství je dáno počtem adsorpčních center, vykazuje zřejmou limitu

I když se zdá, že rozdíly mezi fyzikální a chemickou adsorpcí jsou jasně definované, není vždy snadné oba typy procesů od sebe rozlišit. V mnoha případech vykazuje adsorpční proces charakteristické rysy obou typů adsorpce jako je tomu například při adsorpci vody a amoniaku na hydrofilních površích zeolitů. Pro snazší orientaci v problematice a posouzení o jaký typ adsorpce se jedná, jsou základní rysy fyzikální a chemické adsorpce, které mohou sloužit k zhodnocení charakteru pozorovaného jevu a přispět k rozhodnutí o typu adsorpce, shrnuty v Tabulce 2.1.



Obrázek 2.5 Potenciálová křivka (horní graf) charakterizující adsorpční systém fyzisorpční (červená křivka), chemisorpční (modrá křivka) a chemisorpční spojený s povrchovou reakcí a disociací částic (zelená křivka). Hloubka údolí určuje adsorpční energii (zde vyjádřenou pro modrou křivku, v případě zelené křivky by adsorpční energie odpovídala hodnotě E_{ads} + E_{dis}), rozdíl energií v minimu fyzisorpční křivky a v průsečíku této křivky s chemisorpční křivkou zase velikost aktivační bariéry při přechodu fyzisorbované molekuly na chemisorbovanou. Dolní graf znázorňuje adsorpční izobary systému s významnou aktivační bariérou mezi fyzikálně a chemicky adsorbovanou formou adsorptivu.

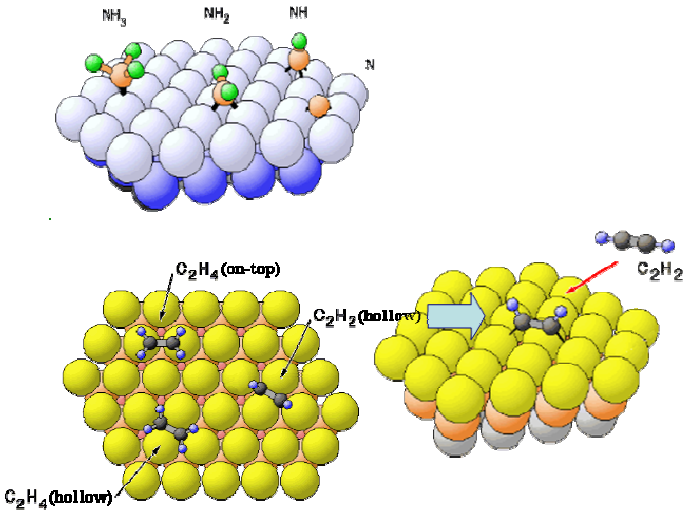
Na Obr. 2.5 jsou znázorněny charakteristické závislosti potenciální energie na vzdálenosti částice adsorptivu od povrchu adsorbentu. Rozdíl mezi chemisorpcí a fyzisorpcí je na první pohled patrný: potenciálová křivka charakterizující chemisorpci (modrá křivka) má minimum výrazně hlubší a v menší vzdálenosti od povrchu adsorbentu, což odpovídá silnější interakci a kratší rovnovážné vzdálenosti, která odpovídá běžným vazebným vzdálenostem. Na rozdíl od chemisorpce, fyzikální adsorpci charakterizuje relativně mělké a široké minimum ve vzdálenosti výrazně větší než jsou vazebné vzdálenosti, odpovídající spíše vzdálenostem částic v kondenzované fázi adsorptivu. Mnohé adsorpční systémy mohou vykazovat jak fyzikální tak chemickou adsorpci. Částice pak může při přibližování k povrchu adsorbentu nejprve spočinout ve fyzisorbovaném stavu a teprve dodáním energie potřebné k překonání aktivační bariéry podléhá chemisorpci. Zda a jak se přítomnost aktivační bariéry projeví v chování systému závisí na průběhu obou potenciálních energií a jejich průsečíku, velikosti adsorpční energie fyzisorbované částice a výšce aktivační bariéry. V případě, že by docházelo při chemisorpci k disociaci adsorbující se částice (zelená křivka – v nekonečné vzdálenosti vykazuje kladnou hodnotu potenciální energie danou disociační energií), bývá aktivační bariéra

významná. Pak může nastat situace naznačená na dolním schématu Obr. 2.5 – adsorbované množství s teplotou bude klesat dle charakteru fyzisorpce (červená čárkovaná izobara), ale při dosažení určité teploty potřebné k překonání aktivační bariéry se začnou částice chemisorbovat , což se projeví nárůstem adsorbovaného množství (stoupající část izobary) a po převedení částic do chemisorbovaného stavu se začne systém zase chovat „standardně“, tedy začne množství adsorbovaných částic s teplotou zase klesat po izobaře odpovídající chemisorpci. Takového adsorpční chování bylo zaznamenáno např. na systému dusík – Fe katalyzátor pro syntézu amoniaku.

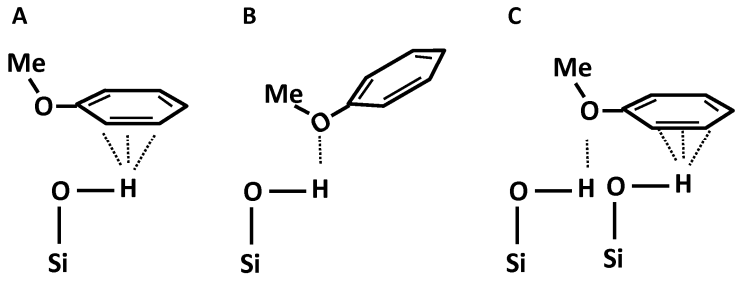
2.4 Povrchové adsorpční komplexy

Molekuly adsorptivu mohou na površích adsorbentů vytvářet nepřeberné množství různých typů povrchových komplexů. Není v možnostech této kapitoly přinést jejich kompletní přehled, ale pokusím se nastínit jejich různorodost na několika příkladech, se kterými jsem se při svých výzkumech setkal.

Charakter adsorpčních komplexů závisí jak na struktuře adsorbující se molekuly tak specifického místa povrchu adsorbentu. Mnohdy interaguje molekula s několika adsorpčními centry současně. Mohou tak vznikat monodentátní komplexy vytvářející jednu dominantní vazbu s povrchem nebo můstkové bi- či tri-dentátní komplexy, ve kterých je molekula vázána k povrchu dvěma či třemi vazbami na stejné, či různá místa na povrchu adsorbentu (Obr. 2.6). Čím objemnější a složitější je adsorbující se molekula, tím více možných koordinací k povrchu může existovat. Významnou roli hraje také orientace molekuly k povrchu adsorbentu. I nejjednodušší molekuly, jako je např. molekula dusíku, mohou zaujímat vzhledem k povrchu pevné látky různé orientace – dusík tak může interagovat s povrchem jedním z atomů dusíku, nebo může být orientován rovnoběžně s povrchem a na interakci se mohou podílet oba atomy současně, což se samozřejmě projeví v síle interakce mezi molekulou dusíku a povrchem. Jako příklad takové variability forem povrchových komplexů může sloužit systém anisol – oxid křemičitý. Spektroskopickými studiemi bylo prokázáno, že anisol může s povrchovými silanolovými Si-OH skupinami interagovat třemi možnými způsoby (viz. Obr. 2.7): buď může vytvářet komplexy orientované paralelně s povrchem (komplexy A a C), kdy se vytváří vodíkové vazby mezi π-elektrony aromatického jádra a OH skupinou (komplex A), případně vytváří druhý vodíkový můstek mezi kyslíkem methoxy skupiny a druhým silanolem (komplex C), nebo je molekula anisolu orientována šikmo k povrchu a vytváří jen jeden vodíkový můstek mezi Si-OH a methoxy skupinou (komplex B). Bylo prokázáno, že za nízkých pokrytí systém upřednostňuje komplexy paralelní s povrchem (především komplex C), zatímco za vyšších pokrytí komplex B.

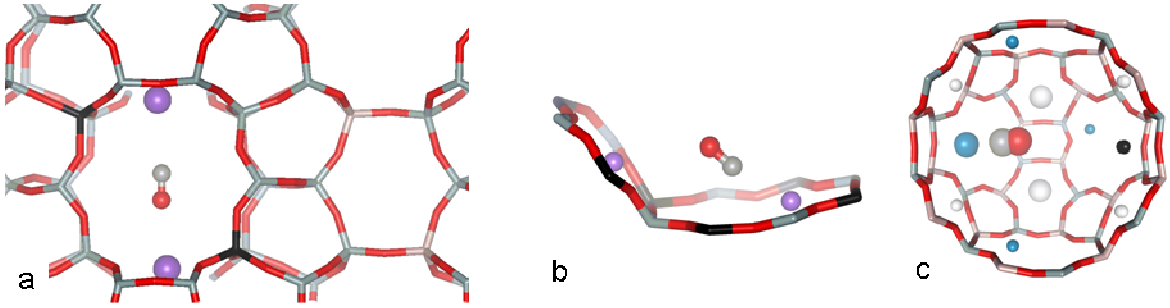


Obrázek 2.6 Příklady různorodosti povrchových komplexů. Nahoře: mono, bi-, tri- a tetra-dentátní komplexy amoniaku na povrchu kovového železa. Dole: Komplexy etenu a etinu na povrchu kovové mědi. Eten může vytvářet můstkové bi-dentátní komplexy na vrcholech atomů mědi (on-top) nebo mezi jednotlivými atomy mědi v „údolích“ (hollow)



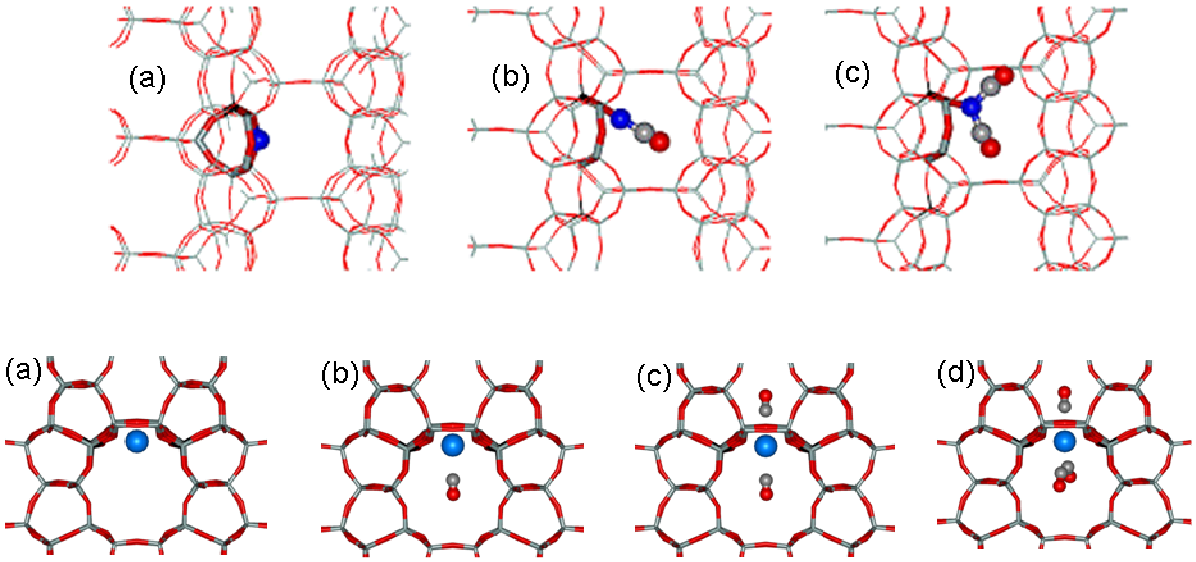
Obrázek 2.7 Adsorpční komplexy anisolu na povrchu siliky (oxidu křemičitého, SiO_2) interagující se silanolovými (Si-OH) skupinami

Ještě daleko složitější může být situace v případě adsorpce na vnitřním povrchu stěn mikropórů (jako např. v zeolitech), kde se molekuly nacházejí ve velmi omezeném prostoru, jehož velikost je srovnatelná s velikostí molekuly. V takovém případě nelze považovat povrch za rovinný útvar, který se nalézá jen na jedné straně molekuly, ale je třeba počítat s tím, že molekulu obklopuje ze všech stran, čímž může poskytnou různá adsorpční centra v prostoru kolem molekuly. Příkladem takové situace můžou být můstkové komplexy, ve kterých molekuly interagují s dvěma různými adsorpčními centry nacházejícími se v prostoru kolem nich. Takovéto komplexy byly dokázány např. v případě adsorpce molekul CO na kationty alkalických kovů v zeolitech. Na obrázku 2.7 jsou zobrazeny molekulové modely takovýchto komplexů získané z kvantově chemických výpočtů. Molekula CO v zeolitech může vytvářet s kationty draslíku nebo sodíku lineární můstkový komplex (viz. Obr. 2.8a), nebo lomený komplex (tzv. „T-shape“, Obr. 2.8b) nebo může dokonce interagovat s větším počtem kationtů, jako v případě LTA zeolitu (Obr. 2.8c). Obdobné komplexy mohou vytvářet mnohé další malé molekuly. V zeolitech již byly pozorovány můstkové komplexy dusíku a oxidu uhličitého a mnoha uhlovodíků a jejich derivátů. O existenci a stabilitě můstkových komplexů rozhodují především vhodná kombinace velikosti molekuly a vzdálenost mezi kationty. Při příliš malé vzdálenosti kationtů se molekula mezi kationty „nevejde“ což se projeví ve zvýšení repulzních (odpudivých) interakcí, naopak při příliš velké vzdálenosti molekula „nedosáhne“ k oběma kationtům a vytvoří jednoduchý komplex pouze s jedním z nich. V takovém případě mohou vzniknout komplexy lišící se atomem či funkční skupinou, kterou se budou ke kationtu vázat. Jak už bylo poznamenáno výše, molekula CO může interagovat s kationty jak uhlíkovým atomem, tak i kyslíkovým atomem, tedy v případě jednoduchého komplexu může vytvářet komplexy vázané uhlíkovým (karbonyly) či kyslíkovým atomem (isokarbonyly). Mezi oběma formami se pak ustaluje teplotně závislá isomerační rovnováha. Obdobná izomerační rovnováha byla pozorována také při adsorpci CN^- iontů, které jsou isoelektrické s CO (stejné obsazení orbitalů elektrony).



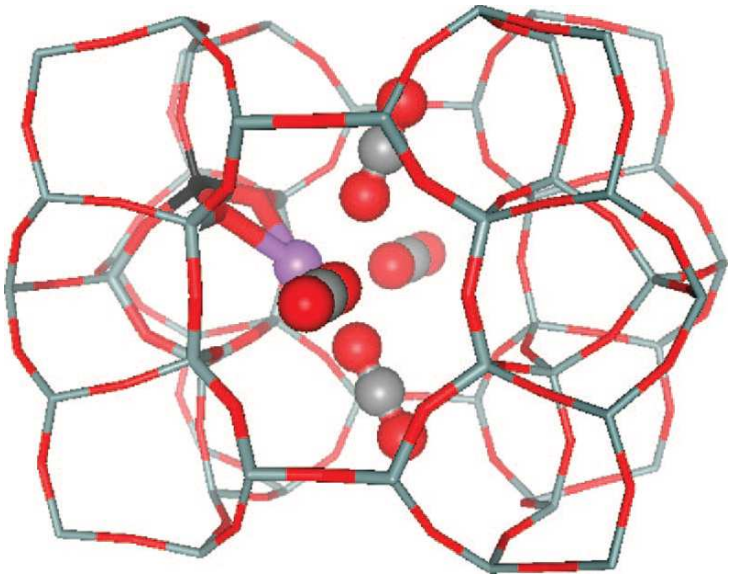
Obrázek 2.8 Lineární můstkové adsorpční komplexy CO napříč hlavním kanálem K-FER zeolitu (a), lomené („T-shape“) můstkové komplexy v Na-LTA zeolitu (b) a vícenásobné můstkové komplexy (zde interakce se třemi kationty, zvýrazněny zvětšením poloměru) v dutině Na-LTA zeolitu (c)

V případě vysoké koordinační nenasycenosti adsorpčního centra mohou vznikat tzv. geminální komplexy (viz. Obr. 2.9), tady adsorpční komplexy, ve kterých interaguje s jedním adsorpčním centrem několik adsorbovaných molekul. Obvykle intenzita interakce klesá s počtem již interagujících molekul, první molekula (vytvářející tzv. monokomplex) vykazuje nejvyšší adsorpční energii, druhá (tvořící dikomplex) nižší, třetí ještě nižší atd. Čím větší je rozdíl interakčních energií mezi první a druhou molekulou v komplexu, tím více bude tvorba mono-komplexu oddělena od tvorby di-komplexu (v extrémním případě se vytvoří kompletně všechny mono-komplexy a teprve následně budou transformovány zachycením druhé molekuly na di-komplexy). Geminální komplexy tvoří řada molekul, všeobecně známé jsou násobné komplexy CO, NO, N_2 a CO_2 na různých typech adsorpčních center. Velmi časté jsou di-komplexy (dikarbonyly, dinitrosily atd.), ale vznikat mohou i vícenásobné komplexy (např. trikarbonyly). Na Obr. 2.10 je zobrazen tetra-komplex adsorbovaných molekul oxidu uhličitého na sodném kationtu v zeolitu typu FER (ferierrit).



Obrázek 2.9 Geminální komplexy. Nahoře: pozice kationtu mědi v Cu^+-FER zeolitu (a), monokarbonyl (b) a dikarbonyl vytvořený postupnou adsorpcí dvou molekul CO na Cu^+ kationt. Za pozornost stojí změna polohy Cu^+ kationtu po adsorpci první molekuly CO způsobené silnou chemisorpcí (cca 120 kJ/mol) a geometrií sp2 hybridizovaných orbitalů. Dole: Vytváření mono- (b), di- (c) a tri-karbonylů na Ca^{2+} kationtu ve Ca-FER zeolitu. Z obrázku (a) a (b) je patrno, že interakce CO s Ca^{2+} kationtem nezpůsobuje změnu lokalizace a koordinace Ca^{2+} kationtu – zde se jedná jen o elektrostatickou interakci dosahující cca 60 kJ/mol, tedy výrazně méně než interakce CO s Cu^+. Jak je patrné z obrázku (c), geminální komplexy mohou vznikat i interakcí CO molekul z opačných stran kationtu (tedy každá molekula CO z jiného kanálu).

Z výše uvedených příkladů je zřejmé, že i ty nejjednodušší molekuly mohou na povrchu adsorbentů vytvářet širokou škálu strukturně odlišných komplexů. Pro pochopení podstaty adsorpčních jevů je tedy nezbytné zabývat se nejen kvantitativním aspektem jevu (stanovení adsorbovaných množství, adsorpčních kapacit atd.) ale také charakterem adsorpční povrchové vrstvy a strukturní analýzou adsorbovaných molekul pomocí celé řady pokročilých spektroskopických a povrchově citlivých technik. Některé z nich si popíšeme v Kapitole 4.



Obrázek 2.10 Geminální tetra-komplex oxidu uhličitého na sodném kationtu v dutině vzniklé křížením hlavního a vedlejšího kanálů v Na-FER zeolitu.

3
Teorie adsorpčních rovnováh

Cílem této kapitoly je nadefinovat základní termodynamické veličiny potřebné ke zpracování a interpretaci adsorpčních dat. Představeny budou základní typy adsorpčních izoterem a matematické rovnice, kterými lze adsorpční data popsat. Záměrem této kapitoly není poskytnout kompletní přehled všech teorií popisujících adsorpci v systému plyn – pevná látka, ale poskytnout studentům na počátku jejich studia povrchové chemie dostatečné informace k získání schopnosti analyzovat a vyhodnocovat experimentální adsorpční data. Výběr teoretických adsorpčních izoterem a modelů popisujících adsorpční jevy byl řízen jednak hlediskem uplatnitelnosti a frekventovanosti používání dané teorie v praxi, jednak hlediskem historického významu a názornosti dané teorie pro potřeby výuky.

3.1 Popis adsorpčních jevů

Adsorpční procesy probíhající na povrchu pevných látek jsou rovnovážnými ději. Pro jednoduchost a pochopitelnost vysvětlované látky budeme uvažovat adsorpci jedné komponenty na pevný adsorbent, který budeme považovat za inertní část uvažovaného termodynamického systému. Na proces adsorpce tedy můžeme pohlížet jako na přechod z jednosložkové 3D plynné fáze do 2D adsorbovaného filmu na povrchu pevné látky. Je nutné zmínit, že uvedené předpoklady jsou velmi hrubým zjednodušením reálných procesů, jelikož (i) k adsorpci obvykle dochází v systémech, kde plynná fáze obsahuje více složek (adsorpce je také často užívána jako separační technika pro rozdělení těchto směsí či alespoň oddělení jedné složky), (ii) adsorbent, až na výjimky v podobě velmi slabých (dominantně disperzních) interakcí, není rigidním inertem, ale podléhá (lokálně, tedy v místě adsorpčního centra) menším či větším strukturním či chemickým změnám a (iii) 2D adsorbovaný film může vykazovat několik různých stavů, takže lze, v závislosti na podmínkách, pozorovat různé fázové přechody také v adsorbované vrstvě, což se v některých případech projevuje také na charakteru adsorpčních dat a tvaru adsorpčních izoterem.

Na adsorpční proces můžeme pohlížet z několika různých hledisek. Nejčastěji je předmětem zkoumání kvantitativní analýza adsorpčního procesu, tedy určování množství adsorptivu adsorbovaného na jednotkovém množství adsorbentu v závislosti na vnějších podmínkách. Kvantitativní údaje o adsorpci jsou obvykle uváděny ve formě adsorpčních izoterem, případně méně častých adsorpčních izobar. Matematická vyjádření závislosti množství adsorptivu adsorbovaného na povrchu adsorbentu na tlaku adsorptivu budou diskutována v kapitole 3.5. Adsorpční procesy jsou analyzovány také z kvalitativního, termodynamického, hlediska, tedy z hlediska velikostí změn

termodynamických veličin jako je Gibbsova energie, enthalpie či entropie v průběhu adsorpčního procesu. Tyto veličiny vypovídají především o tepelném zabarvení procesu, které je pro praktické účely nezbytné znát a konstruovat adsorpční zařízení tak, aby byly schopné toto teplo odvést z lože adsorbentu. Uvolňované teplo je často nezanedbatelné a udržet v systému izotermální podmínky je technologicky náročné. Otázkám definice adsorpčních tepel a jejich vztahu k termodynamickým veličinám se budeme věnovat v kapitolách 3.4 a 5. V neposlední řadě jsou adsorpční jevy posuzovány také z hlediska kinetického, tedy z hlediska rychlosti, s jakou dosahuje systém rovnovážného stavu. Velmi často, především v mikroporézních adsorbentech, je ustalování rovnováhy ovlivňováno nejen rychlostí vlastní adsorpce (tedy interakce adsorptivu a adsorpčního centra), ale také transportními jevy (difúze částic adsorptivu póry k adsorpčnímu centru a přenos tepla uvolňovaného v průběhu adsorpce z adsorbentu).

3.2 Kvantitativní vyjádření adsorpce

V systému, ve kterém se ustavila adsorpční rovnováha, bude koncentrace adsorptivu klesat se vzrůstající vzdáleností od povrchu adsorbentu (z) a v určité vzdálenosti z = t dosáhne konstantní hodnoty rovnající se koncentraci v plynné fázi c^g. V systému tedy můžeme rozlišit tři zóny: (i) zónu pevné látky (vlastnosti a veličiny vztahované k této zóně budou označovány indexem s), (ii) mezifázového rozhranní, čili adsorbovaného filmu (vlastnosti a veličiny označovány indexem a) a (iii) plynné fáze (vlastnosti a veličiny označovány indexem g)(viz. Obr. 3.1). Nebudeme zde uvažovat průnik adsorptivu do zóny pevné látky (pak by se jednalo o sorpci) a koncentrace adsorptivu v pevné látce bude tedy $c^s = 0$. V dostatečné vzdálenosti od povrchu pevné fáze ($z > t$) bude koncentrace adsorptivu, c^g, konstantní, závislá jen na rovnovážném tlaku a teplotě. Koncentrace v zóně adsorbované vrstvy, c^a, ležící mezi oběma výše zmíněnými zónami, $0 < z < t$, závisí na vzdálenosti z. Celkový objem systému je tedy dán vztahem

$$V = V^s + V^a + V^g \tag{3.1}$$

Objem adsorbované vrstvy je definován vztahem

$$V^a = S\,t \tag{3.2}$$

kde S je plocha mezifázového rozhranní a t je tloušťka adsorbované vrstvy. Množství adsorptivu v zóně mezifázového rozhranní pak lze vyjádřit jako:

$$n^a = \int_0^{V^a} c\,dV = A\int_0^t c\,dz \tag{3.3}$$

a v Obr. 3.1A je odpovídá vyšrafované ploše. Celkové množství adsorptivu v uvažovaném systému je pak dáno výrazem:

$$n = A\int_0^t c\,dz + c^g V^g \tag{3.4}$$

a tudíž lze látkové množství adsorptivu v mezifázovém rozhranní vyjádřit jako:

$$n^a = n - c^g V^g \tag{3.5}$$

K určení hodnoty n^a je tedy třeba znát V^g nebo závislost koncentrace adsorptivu na vzdálenosti z, které nejsou obvykle k dispozici.

Pro překonání těchto obtíží definoval Gibbs tzv. povrchový přebytek (n^σ). Jak je patrné z Obr. 3.1B, je povrchový přebytek definován jako rozdíl v hodnotách n^a našeho uvažovaného systému a referentního systému, ve kterém by adsorpce neprobíhala. Jinými slovy, povrchový přebytek je

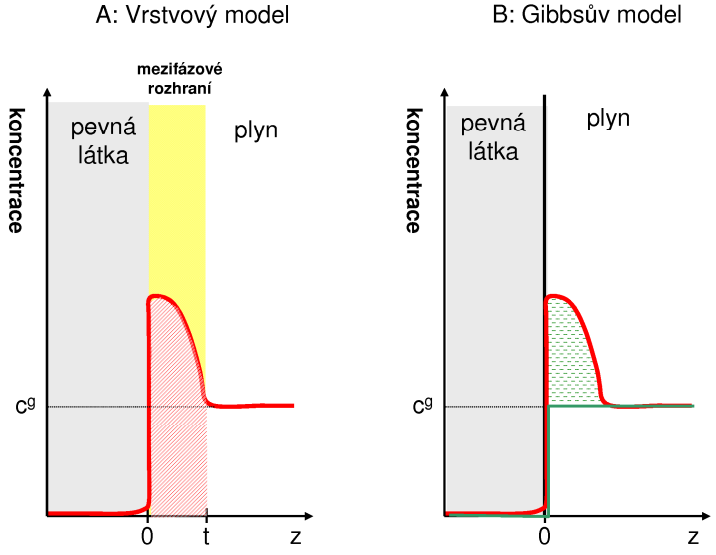
vyjádřením rozdílu mezi skutečným látkovým množstvím adsorptivu v objemu V^a a množstvím, které je ve stejném objemu plynné fáze (viz. vyznačená plocha na Obr. 3.1.B). Platí tedy, že:

$$n^{\sigma} = n - c^g V^g - c^g V^a \tag{3.6}$$

a tedy v kombinaci s rovnicí 3.4

$$n^a = n^{\sigma} + c^g V^a \tag{3.7}$$

Pro vyjádření povrchového přebytku je tedy třeba znát c^g a celkový volný objem termodynamického systému ($V^g + V^a$), což jsou experimentálně zjistitelné veličiny (viz. kapitola 4).



Obrázek 3.1 Modelové rozdělení termodynamického systému na fázovém rozhraní pevná látka – plyn a průběh koncentrace adsorptivu v závislosti na vzdálenosti (*z*) od povrchu pevné látky. Detailní popis je v příslušné části textu této kapitoly.

Za jistých experimentálních podmínek, kdy rovnovážná koncentrace adsorptivu v plynné fázi (c^g) je nízká a objem adsorbované vrstvy je zanedbatelný v porovnání s objemem plynné fáze, lze rozdíl mezi adsorbovaným množstvím (n^a) a povrchovým přebytkem (n^{σ}) zanedbat. To však neplatí vždy (viz. rámeček s poznámkou dále).

Adsorbované množství (n^a) i povrchový přebytek (n^{σ}) jsou extenzivní veličiny jejichž hodnota bude záviset na velikosti mezifázového rozhranní. Gibbs proto definoval intenzivní veličinu nazývanou přebytková koncentrace (někdy též zvaná relativní adsorpce), jenž je definována jako

$$\Gamma_{rel} = \frac{n^{\sigma}}{S} \tag{3.8}$$

Problém s praktickým užitím této veličiny spočívá v tom, že určení plochy mezifázového rozhranní mezi pevnou látkou a plynem není triviální záležitostí a nese s sebou jisté nejednoznačnosti a nepřesnosti (podrobněji viz. kapitola 1.3 a 6). Plocha rozhranní v systému pevná látka – plyn je úměrná hmotnosti adsorbentu, která je experimentálně snadněji určitelná. Proto je v praxi používán tzv. specifický povrchový přebytek, tedy intenzivní veličina definovaná jako

$$\frac{n^{\sigma}}{m_s} = \Gamma_{rel}\, S_{sp} = f(T, p) = n_{ads} \tag{3.9}$$

jenž je funkcí teploty a tlaku. Pro zjednodušení zápisu budeme v následujících kapitolách značit specifický povrchový přebytek n_{ads} .

Adsorbované množství vs. povrchový přebytek Povrchový přebytek a adsorbované množství reprezentují dva způsoby kvantitativního vyjádření množství adsorbátu na povrchu adsorbentu a bývají často zaměňovány či nerozlišovány. V případě silně interagujících adsorptivů, kdy měření probíhají za nízkých rovnovážných tlaků tím nevzniká žádná významná chyba, jinak je tomu již v případě slabě interagujících systémů, kdy měření probíhají za vysokých tlaků. To si můžeme ilustrovat na následujícím modelovém příkladu.

Případ 1:
Adsorpce probíhá v systému s objemem plynné fáze 50 cm^3 při 30 °C. V kyvetě máme 100 mg vzorku se specifickou plochou povrchu 500 m^2/g. Předpokládejme že aktuální adsorbované množství za rovnovážného tlaku 50 kPa je 1 mmol/g a tloušťka adsorbované vrstvy je 1 nm.
Tedy:
V^g = 50 cm^3, T= 303 K, m = 100 mg, S_{sp} = 500 m^2/g, n^a = 0.1 mmol, p = 50 kPa, z = 1 nm, pak:

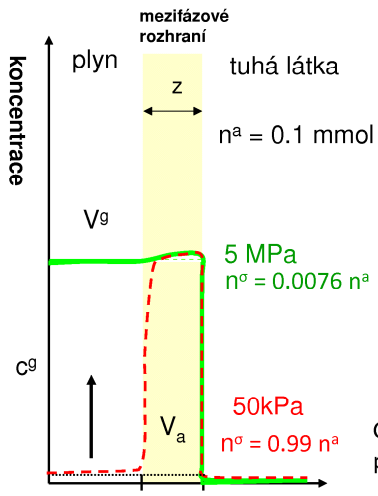
$V^a = S_{sp} * m * z = 500 * 0.1 * 10^{-9} = 5.10^{-8}$ m^3
$c^g = p/(RT) = 5.10^4 / (8.314 * 303) = 19.848$ mol/m^3

pak povrchový přebytek je dán výrazem
$n^\sigma = n^a - c^g V^a = 0.1.10^{-3} – 19.848 * 5.10^{-8} =$ <u>0.099007 mmol</u>, tedy o **0. 99 % méně**

Případ 2:
Adsorpce probíhá ve stejném systému jako v předchozím případě, adsorbované množství i tloušťka adsorbované vrstvy jsou také shodné, pouze je třeba výrazně vyššího rovnovážného tlaku k dosažení této rovnováhy. Tlak v systému je 5 MPa.
Tedy:
V^g = 50 cm^3, T= 303 K, m = 100 mg, S_{sp} = 500 m^2/g, n^a = 0.1 mmol, p = 5 MPa, z = 1 nm, pak:

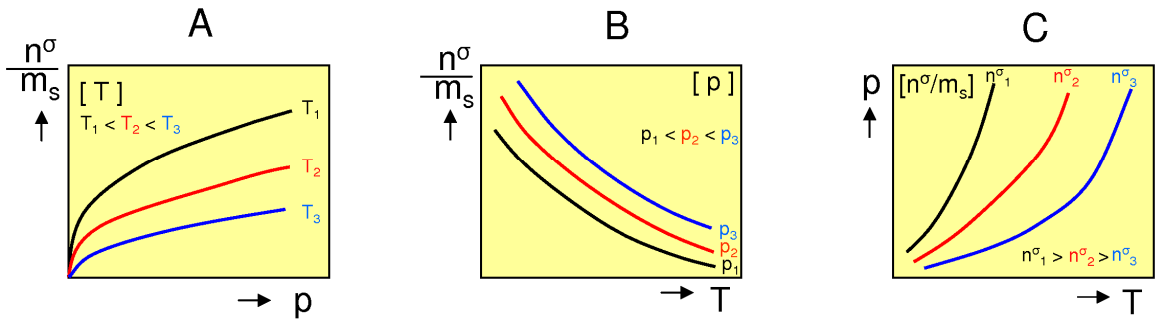
$V^a = S_{sp} * m_s * z = 500 * 0.1 * 10^{-9} = 5.10^{-8}$ m^3
$c^g = p/(RT) = 5.10^4 / (8.314 * 303) = 1984.8$ mol/m^3

pak povrchový přebytek je dán výrazem
$n^\sigma = n^a - c^g V^a = 0.1 – 1984.8 * 5.10^{-8} =$ <u>0.0007598 mmol</u>, tedy o **99.24 % méně**, je tedy zřejmé, že zatímco adsorbované množství je stejné, povrchový přebytek je téměř nulový.



Grafické znázornění koncentračních profilů u povrchu adsorbentu v obou zmiňovaným případech

Obvykle je experimentálně snazší zachovat konstantní teplotu a pak se tato veličina stává závislá pouze na tlaku a tento vztah je nazýván adsorpční izotermou (viz. Obr. 3.2A). V případě vedení experimentu za konstantního tlaku bychom získali závislost specifického povrchového přebytku na teplotě nazývanou adsorpční izobara (Obr. 3.2B). Pro některé speciální účely, o kterých budeme hovořit později, jsou z experimentálních dat konstruovány tzv. adsorpční izostery, tedy křivky závislosti tlaku na teplotě adsorpce při konstantním množstvím naadsorbované látky vyjádřené specifickým povrchovým přebytkem či pokrytím (Obr. 3.2C).



Obrázek 3.2 Grafické znázornění základních typů závislostí vyjadřujících adsorpční rovnováhu: A) adsorpční izoterma, $\Gamma_{rel} = f(p)_T$, B) adsorpční izobara, $\Gamma_{rel} = f(T)_p$, C) adsorpční izostera, $p = f(T)_{\Gamma rel}$,

Jak už bylo řečeno, zdaleka nejčastější je vyjadřování adsorpční rovnováhy prostřednictvím adsorpčních izoterem. Ve vědecké i technologické praxi se často stává, že jsou zažité určité zvyklosti, především týkající se užívání různých jednotek odlišných od soustavy SI definované Mezinárodním výborem pro míry a váhy (http://www.bipm.org/en/committees/cipm/). V adsorpční komunitě, v odborných článcích i v knihách a učebnicích zabývajících se adsorpcí se tak můžete setkat s vyjádřením specifického povrchového přebytku v cm^3/g STP. Tento údaj udává látkové množství adsorbátu pomocí objemu plynu, které by toto látkové množství zaujímalo při standardních podmínkách (STP) tedy, za tlaku 101 325 Pa a teploty 273,15 K při respektování stavového chování daného plynu (pro přepočet tedy není vhodné používat stavové rovnice ideálního plynu). Mezi dalšími užívanými jednotkami pro vyjádření specifického povrchového přebytku jsou mmol/g či mol/kg. Rovnovážný tlak adsorptivu je vyjadřován všemi běžně užívanými jednotkami tlaku v závislosti na charakteru adsorpce a experimentálních podmínkách (vysokotlaká či nízkotlaká adsorpce). Jsou jimi pascaly (Pa) a jejich násobky (kPa, MPa), ale také torry (Torr) či milimetry rtuťového sloupce (mmHg) (obě jednotky jsou v podstatě shodné, liší se pouze o 0.000015% díky korekci na tlak nasycených par rtuti), bary (bar, mbar) a fyzikální atmosféra (atm). Převody mezi jednotlivými jednotkami shrnuje Tabulka 3.1. V případě fyzikální adsorpce či adsorpce probíhající za teploty nižší než je kritická teplota adsorptivu, bývá tlak vyjádřen relativní hodnotou ($p_{rel} = p/p_0$) vypočtenou podílem rovnovážného tlaku adsorptivu ku *tlaku nasycených par* (pozor na záměnu se standardním tlakem!) adsorptivu za teploty adsorpce. Velmi často jsou experimentální aparatury konstruovány tak, aby bylo možné tlak nasycených par adsorptivu měřit přímo v průběhu experimentu v daných časových úsecích či na počátku/konci experimentu (především když se experiment provádí při teplotě varu či pod teplotou varu adsorptivu). Druhou možností je měřit či definovat velmi přesně teplotu, při které je experiment prováděn a tlak nasycených par se vypočítává z tabelovaných experimentálně měřených hodnot tlaků nasycených par v závislosti na teplotě. Taková data mají mnohé komerční aparatury přímo v řídících programech, nebo je možné je získat z různých databází fyzikálně – chemických vlastností látek (např. NIST, http://webbook.nist.gov/chemistry/). Takovým typem experimentu může být adsorpce CO_2 při teplotě 0 °C, kdy tlak nasycených par má hodnotu 26 141.72 Torr, což je tlak, který překračuje limitní hodnoty tlaku za jakých může většina aparatur fungovat a proto se definuje z tabelárních hodnot.

Tabulka 3.1: Převodní tabulka jednotek tlaku

Jednotka tlaku	pascal (Pa)	Torr = mmHg	bar	fyzikální atmosféra (atm)
1 Pa	1	$7.500616\ 10^{-3}$	$1\ 10^{-5}$	$9.869233\ 10^{-6}$
1 Torr = mmHg	133.322	1	$1.33322\ 10^{-3}$	$1.315789\ 10^{-3}$
1 bar	$1\ 10^{5}$	750.0616	1	0.9869233
1 atm	101 325	760	1.01325	1

3.3 Klasifikace adsorpčních izoterem

Od doby, kdy byly J.M. van Bemmelenem změřeny první adsorpční izotermy, uplynulo už více jak 130 let a za tu dobu byla získána obrovská škála experimentálních dat na různých kombinacích adsorbent – adsorbát. Brzy bylo zřejmé, že lze změřené izotermy rozdělit do skupin majících shodné charakteristické rysy. O první klasifikaci adsorpčních izoterem se pokusila skupina nejvěhlasnějších vědců v oboru adsorpce té doby vedená S. Brunauerem a E. Tellerem v roce 1940 (Brunauer S., Demming L., Demming W., Teller E., J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723). Tato klasifikace obsahovala pět typových skupin izoterem označených římskými číslicemi I-V (viz. Obr. 3.3) Tato tzv. BDDT klasifikace se později stala základem pro IUPAC klasifikaci rozšířenou o šestý typ izoterem (IV), který navrhl a zavedl do klasifikačního systému prof. K.S.W. Sing, jenž stál u zrodu IUPAC klasifikace z roku 1985, která platí dodnes.

Pro izotermu typu I je charakteristický konkávní průběh v rozsahu nízkých relativních tlaků. Tento typ je charakteristický pro mikroporézní materiály s relativně malou plochou vnějšího povrchu jako jsou aktivní uhlí, zeolity či některé porézní oxidy. Od počátku měření adsorbované množství rapidně vzrůstá a dosahuje plata pro vysoké tlaky. S klesajícím rozměrem mikropórů vzrůstá adsorpční energie a plnění mikropórů nastává při nižších tlacích. Vznik plata indikuje konečný rozsah velikosti mikropórů a je-li horizontální, usuzuje se na velmi nízkou vnější plochu vzorku. Množství adsorptivu, které je adsorbent schopen pojmout je dáno spíše objemem přístupných mikropórů než velikostí plochy vnitřního povrchu. Tento tvar je také typický pro chemisorpční izotermy a proto také bývá označován jako Langmuirovský typ izoterem. Toto označení není zcela přesné a v klasifikaci IUPAC není užívání tohoto termínu doporučeno.

Izoterma typu II je za nízkých tlaků konkávní k ose tlaku, ve střední oboru tlaků pak lineární, a u vysokých tlaků konvexní. Tento typ izotermy je typický pro neporézní či makroporézní adsorbenty a reprezentuje neomezenou multivrstvou adsorpci. Když je rovnovážný tlak roven saturačnímu, $p/p_0 \rightarrow 1$, přechází adsorbovaná vrstva (multivrstva) na kapalinu. Souřadnice bodu B (začátek kvazilineární části) poskytuje odhad množství plynu potřebný k pokrytí vzorku monovrstvou. Úplná reverzibilita adsorpční a desorpční části je prvním důkazem „normální“ multivrstvové adsorpce na vnějším a stabilním povrchu. Tento typ je také charakteristický pro jemně rozdělené (práškové, příp. nanočásticové) neporézní vzorky.

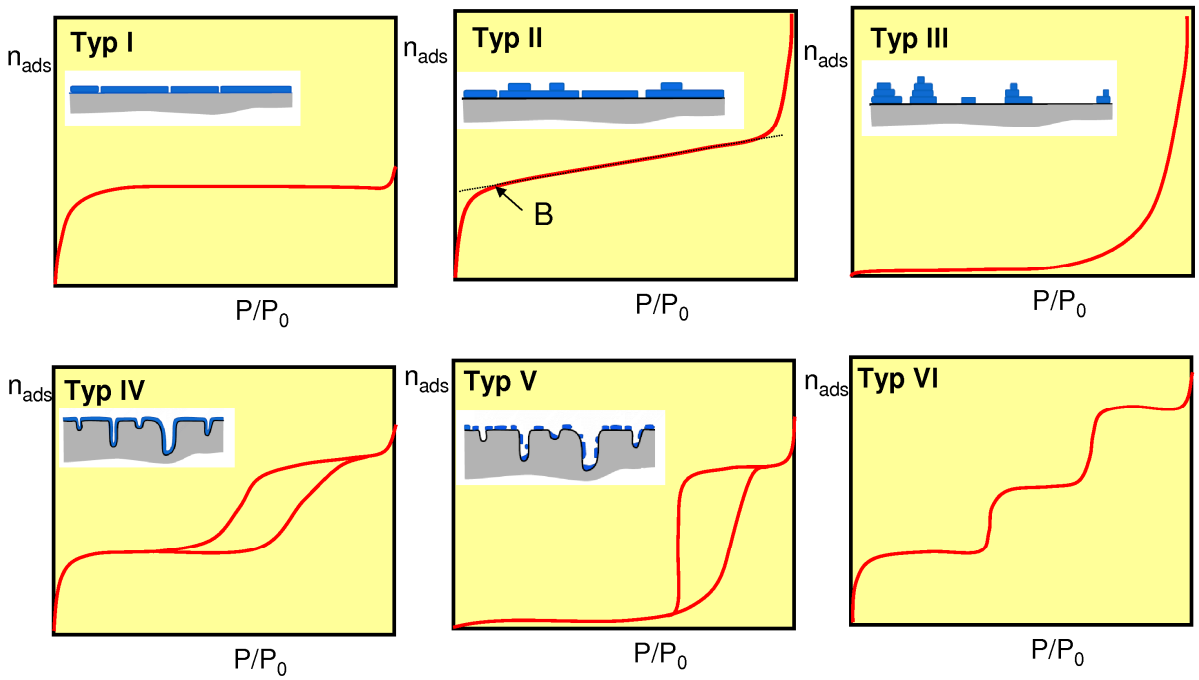
Izoterma typu III je konvexní v celém rozsahu tlaků a nevykazuje zřetelně bod B. Tato vlastnost indikuje slabou interakci adsorbent - adsorbát. V takovém případě hraje důležitou roli interakce adsorbát – adsorbát a s jistým zjednodušením lze říci, že povrch adsorbentu je v tomto případě

nesmáčivý či jen omezeně smáčivý pro adsorptiv. Tento typ není běžný, přesto je možné se s ním setkat. Mezi systémy vykazující obdobné chování patří adsorpce dusíku na polyetylenu či dalších organických polymerech.

Izoterma typu IV, jejíž počátek je shodný s typem II, se odlišuje průběhem u vyšších tlaků. Vykazuje hysterezi (hysterezní smyčku), která souvisí s plněním prázdných pórů při tlaku závislém na rozměru pórů (probíhá zde kapilární kondenzace v mezopórech) a s vyprazdňováním pórů při nižších tlacích, než při kterých dochází k jejich zaplňování. Tento typ je velice častý, a tvar hystereze je charakteristický pro daný materiál. Hysterezní smyčky se také klasifikují (viz. dále). Tento typ izotermy je také charakteristický pro jemně rozdělené (práškové, příp. nanočásticové) neporézní vzorky, s kapilární kondenzací v mezičásticovém prostoru. I když je adsorpční izoterma křivkou popisující adsorpční rovnováhu, v tomto a následujícím typu izotermy existence hystereze indikuje nerovnovážné, meta-stabilní stavy, které odpovídají spinodální nucené kondenzaci adsorptivu v pórech a vyprazdňování pórů při desorpci. V oblasti hysterezní smyčky izoterma nereprezentuje rovnovážná data.

Izoterma typu V je konvexní a pak vykazuje plato při vysokých tlacích, jenž indikuje zaplnění strukturních pórů. Jako u typu III indikuje tento typ izotermy slabou interakci adsorbent - adsorbát. Hystereze je opět spojená s plněním a vyprazdňováním pórů. Tento typ není běžný, ale můžeme se s ním setkat u některých adsorpčních systémů, jako např. adsorpce dusíku v porézních polymerních materiálech či při adsorpci vody na hydrofóbních površích (např. dehydroxylovaný SiO_2).

Izoterma typu VI, tzv. schodovitá izoterma, je také velmi vzácná a souvisí s vrstvo-vrstvovou adsorpcí na velice jednotných površích. Strmost jednotlivých schodů závisí na typu systému a teplotě adsorpce. Výška schodu reprezentuje látkové množství adsorptivu potřebné k vytvoření monovrstvy. V nejjednodušších případech je tato výška konstantní pro první dva až tři schody. Mezi typické adsorpční systémy vykazující tento typ izotermy patří adsorpce argonu či kryptonu na grafitickém uhlíku při teplotě kapalného dusíku či adsorpce metanu na povrchu MgO(100) při teplotě kapalného argonu.



Obrázek 3.3 Typy adsorpčních izoterem dle klasifikace podle IUPAC doporučení z roku 1985 (Sing K.S.W, Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603)

Izotermy typu IV a V vykazují tzv. hysterezní smyčky – tedy oblasti adsorpční izotermy, kde se adsorpční a desorpční křivka nepřekrývají. Hysterezní smyčky se objevují na izotermách v oblasti multivrstvé adsorpce a jsou obvykle spojeny s tzv. kapilární kondenzací (tedy zkapalňováním adsorptivu vlivem stísněných prostor v mesopórech při tlacích nižších než je tlak nasycených par) na adsorpční křivce a s vyprazdňováním pórů (tedy vypařováním adsorbátu a kondenzátu z mesopórů) na desorpční křivce. Mechanismus a původ hystereních smyček není ještě zcela pochopen a prozkoumán, nicméně je zřejmé, že se jedná o projev existence meta-stabilních (spinodálních) stavů. Současná teoretická chemie a pokrok ve výpočetní technice umožňuje tyto jevy zkoumat a simulovat, což v současné době vede k intenzivnímu výzkumu v této oblasti. Zcela vyčerpávající popis procesů a jevů pojících se s kapilární kondenzací však zatím chybí.

Hysterezní smyčky mohou vykazovat širokou paletu tvarů. Jejich tvar a umístění v izotermě závisí na velikosti a tvaru pórů. Z toho důvodu byla i pro hysterezní smyčky přijata klasifikace a definování základních charakterových typů. První pokus o klasifikaci provedl v roce 1958 de Boer, který vydefinoval tři typy hysterézních smyček označených písmeny A, B a E. V současnosti platná klasifikace rozlišuje čtyři typy smyček označených H1 – H4 (viz. Obr. 3.4):

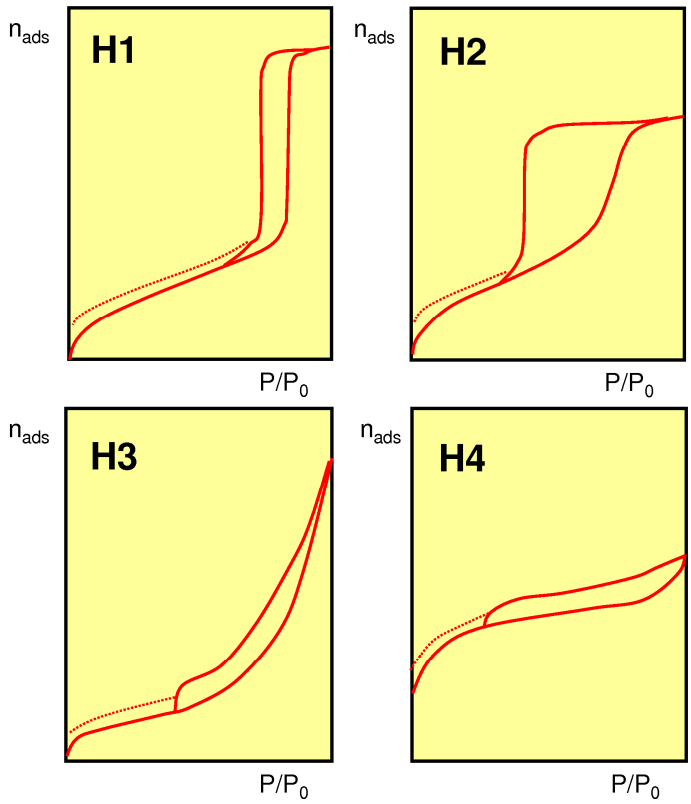
H1 hysterézní smyčka je charakterizována velice strmými, téměř kolmými schody, které jsou na adsorpční a desorpční křivce téměř rovnoběžné. Takováto hysterézní smyčka je charakteristická pro dobře definované válcové póry a nebo pro aglomeráty kompaktních kulovitých částic s jednotnou velikostí.

H2 hysterézní smyčka je typická pro neuspořádané porézní materiály s širokou distribucí velikostí a tvaru pórů. Je typická pro gely anorganických oxidů a porézní skla. V poslední době bývá tento charakter hysterézní smyčky spojován také s tzv. lahvovitými póry – tedy póry mající úzká vstupní hrdla za nimiž se pór rozšiřuje. Některé teoretické výpočty a simulace vykazují obdobný tvar hysterezní smyčky v případě adsorpce v porézním materiálu jehož válcové strukturní póry vykazují různé velikosti a se vzájemně se kříží a vytváří tak v místě průsečíku větší volné objemy. Interpretace tohoto typu hysterézních smyček není jednoduchá a je předmětem intenzivního studia.

H3 hysterézní smyčka nevykazuje žádnou limitu při vysokých tlacích. Je charakteristická pro aglomeráty deskovitých částic vytvářejících v mezičásticovém prostoru štěrbinové póry.

H4 hysterézní smyčka je charakteristická pro úzké štěrbinové póry, avšak na rozdíl od smyčky H3 obsahující póry velikostí spadající do mikropórů, tedy vykazující před kondenzací charakter izotermy typu I.

Čárkované křivky v izotermách znázorněných v Obr. 3.4 zobrazují tzv. nízkotlakou hysterezi, která může být v experimentálních izotermách pozorována až do velmi nízkých tlaků. Tato hystereze může být způsobena několika různými efekty. Jedním z nejčastějších jevů způsobujících tento typ hystereze je změna objemu adsorbentu „nabotnáním/nafouknutím“ pórů ve flexibilních či ne zcela rigidních materiálech (nutno podotknout, že téměř každý materiál vykazuje jakousi stlačitelnost a roztažnost vlivem tlaku a interakce s jinými látkami, ale obvykle až za vysokých tlaků, v tomto případě však dochází ke změně objemu za nízkých tlaků jako např. v případě polymerních koordinačních materiálech jako jsou „MOFy“ viz. kap. 8). Další příčinou této hystereze může být nevratná adsorpce molekul adsorptivu v pórech o velikosti srovnatelné s velikostí molekul adsorptivu či chemisorpce molekul adsorptivu doprovázená fyzikální adsorpcí. Případně se může jednat o projev nedostatečně ustálené rovnováhy v případě, že desorpce a adsorpce je výrazně zpomalována obtížnou difúzí molekul strukturními póry především v oblasti mikroporozity (lze ověřit experimentálně tak, že se proměří daný systém několikrát za sebou s různě dlouhými dobami, po které se rovnováha v každém bodě izotermy ustaluje, pokud se tvar izotermy a hystereze bude měnit, je hystereze způsobena nedostatečným ustálením rovnováhy).



Obrázek 3.4 Klasifikace charakteristického tvaru hysterézních smyček podle IUPAC doporučení z roku 1985 (Sing K.S.W, Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603)

3.4 Termodynamika adsorpce

Pro pochopení povrchových jevů vedoucích k adsorpci molekul je nutno znát nejen kvantitativní údaje o látkových množstvích adsorptivu, jenž se na povrchu adsorbentu za daných podmínek adsorbuje, ale také energetické změny, ke kterým v termodynamickém systému dojde. Informace o energetice adsorpce jsou důležité nejen pro praktické aplikace – (i) je třeba znát množství tepla, které se při adsorpci uvolňuje a které je třeba z adsorbéru odvést, (ii) je třeba vědět kolik tepla je třeba do systému dodat či na jakou teplotu je třeba systém vyhřát, aby došlo k účinné a dostatečně rychlé desorpci adsorbátu; ale také z teoretického hlediska je důležité mít možnost určit termodynamické veličiny, protože z nich lze odvodit informace o charakteru interakce adsorbentu a adsorbátu a molekul adsorbátu mezi sebou, o způsobu vzájemné orientace molekul v adsorbované vrstvě vůči sobě či povrchu adsorbentu. Tyto informace nám dávají možnost učinit si představu o procesech probíhajících na mezifázovém rozhranní na molekulární úrovni. Proto se také v tomto učebním textu krátce zmíníme o fundamentálních základech termodynamiky adsorpce.

Nejjednodušší představa adsorpčního systému sestává z adsorbentu (o hmotnosti m a ploše mezifázového rozhranní S) a z adsorptivu (o látkovém množství n), které jsou uvnitř termodynamického systému o objemu V a při teplotě T. Jakmile se dostane plyn do kontaktu s povrchem adsorbentu, část adsorptivu opustí plynou fázi a naadsorbuje se na povrch pevné látky (tedy, $dn^{\sigma} > 0$). Jestliže bude adsorpce probíhat za konstantní teploty (T), s konstantním množství adsorptivu (n) a adsorbentu (konstantní S) v termodynamickém systému o konstantním objemu (V), bude rovnovážný stav systému charakterizován minimální hodnotou Helmholtzovy energie, která představuje termodynamický potenciál tohoto adsorpčního systému. Rovnováha je tedy vyjádřena rovnicí

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n^{\sigma}}\right)_{T,V,S,n} = 0 \tag{3.10}$$

Vzhledem k tomu, že Helmholtzova energie systému se skládá z příspěvku adsorbátu, adsorptivu a adsorbentu, můžeme tedy odvodit obecný vztah pro rovnováhu takto

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n^{\sigma}}\right)_{T,V,S,n} = \left(\frac{\partial F^{\sigma}}{\partial n^{\sigma}}\right)_{T,S} + \left(\frac{\partial F^{g}}{\partial n^{\sigma}}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial F^{s}}{\partial n^{\sigma}}\right)_{T,S} = 0 \tag{3.11}$$

Obvykle se předpokládá, že vlastnosti adsorbentu nejsou adsorpcí ovlivněny a tudíž že vnitřní energie a entropie adsorbentu se při adsorpci nemění. Pak bychom mohli třetí člen rovnice 3.11 považovat za nulový. Za tohoto předpokladu můžeme adsorpční proces považovat za jednoduchou fázovou změnu adsorptivu z plynného do adsorbovaného stavu. Poněvadž uvažujeme uzavřený systém, pak za rovnováhy platí rovnice 3.12

$$dn = dn^{\sigma} + dn^{g} = 0 \tag{3.12}$$

Za těchto předpokladů můžeme rovnici 3.11 vyjádřit následovně:

$$\left(\frac{\partial F^{\sigma}}{\partial n^{\sigma}}\right)_{T,S} = -\left(\frac{\partial F^{g}}{\partial n^{\sigma}}\right)_{T,\mathrm{V}} = +\left(\frac{\partial F^{g}}{\partial n^{g}}\right)_{T,\mathrm{V}} \tag{3.13}$$

vzhledem k tomu, že derivace $(\partial F^{\sigma}/\partial n^{\sigma})_{T,S}$ a $(\partial F^{g}/\partial n^{g})_{T,V}$ jsou chemické potenciály adsorptivu v adsorbovaném a plynném stavu, dostáváme se k jednoduché rovnici

$$\mu^{\sigma} = \mu^{g} \tag{3.14}$$

Dle rovnice 3.14 je každý rovnovážný stav charakterizován rovností chemického potenciálu adsorbátu a adsorptivu v plynné fázi. Pokud se bude jednat o adsorpci jedné komponenty, pak adsorbovaný stav bude jednosložkovou fází, ve které látka ztrácí jeden stupeň volnosti. Pokud je adsorpční izoterma vratná (tedy adsorpční a desorpční křivka se shodují), můžeme předpokládat dosažení rovnovážného stavu v každém z experimentálních bodů. Pokud však bude izoterma vykazovat hysterezi (adsorpční a desorpční křivka se liší, obvykle v určitém intervalu tlaků), pak je v oblasti hystereze předpoklad ustavení rovnováhy neplatný. V případech, kdy lze ustavení rovnováhy předpokládat, můžeme z adsorpčních dat získat pomocí rovnice 3.14 řadu cenných termodynamických veličin.

Pokud budeme předpokládat ideální chování plynné fáze, můžeme rovnici 3.14 vyjádřit následovně

$$u^{\sigma}_{T,\Gamma} - T\ s^{\sigma}_{T,\Gamma} = u^{g}_{T} + R\,T - T\ s^{g}_{T,p} \tag{3.15}$$

kde $u^{\sigma}_{T,\Gamma}$ je molární vnitřní energie adsorbátu, $s^{\sigma}_{T,\Gamma}$ je molární entropie adsorbátu, u^{g}_{T} je molární vnitřní energie ideálního plynu závisející pouze na teplotě, a $s^{g}_{T,p}$ je molární entropie ideálního plynu, kterou lze rozepsat následovně:

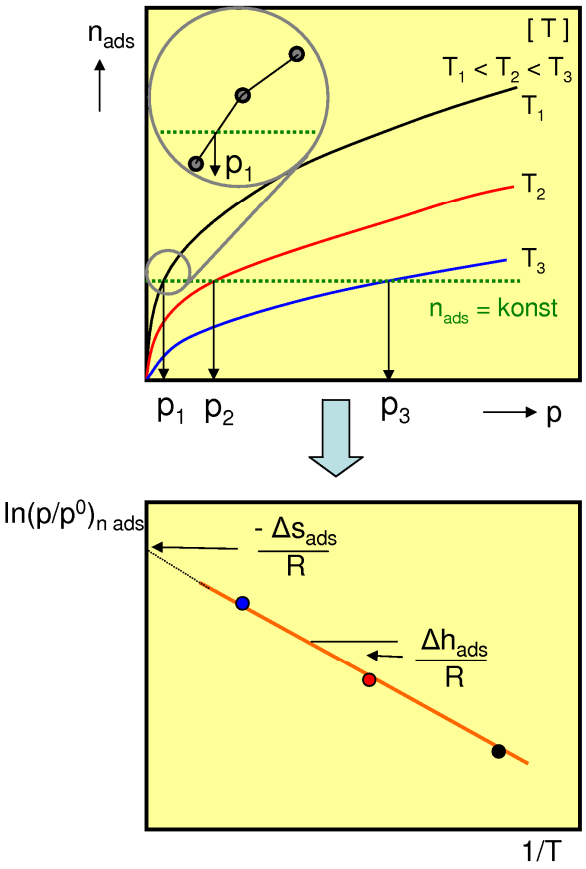
$$s^{g}_{T,p} = s^{g,0}_{T} - R\ln\left(\frac{p}{p^{0}}\right) \tag{3.16}$$

kde $s^{g,0}_{T}$ je molární standardní entropie ideálního plynu při teplotě T a standardním tlaku $p^0 = 10^5$ Pa. Kombinací rovnic 3.15 a 3.16 získáme vztah

$$\ln\left(\frac{p}{p^{0}}\right) = \frac{u^{\sigma}_{T,\Gamma} - u^{g}_{T} - R\,T}{R\,T} - \frac{s^{\sigma}_{T,\Gamma} - s^{g,0}_{T}}{R} = \frac{\Delta h_{ads}}{R\,T} - \frac{\Delta s_{ads}}{R} \tag{3.17}$$

Výraz $s^{\sigma}_{T,\Gamma} - s^{g,0}_{T}$ je nazýván diferenciální standardní entropií adsorpce (Δs_{ads}), zatímco výraz ($u^{\sigma}_{T,\Gamma} - u^{g}_{T} - RT$) je nazýván diferenciální entalpií adsorpce (Δh_{ads}). Je patrné, že rovnice 3.17 je analogií známé Clausius – Clapeyronovy rovnice pro jednosložkovou soustavu plyn – kapalina.

Za předpokladu neměnnosti Δs_{ads} a Δh_{ads} s teplotou můžeme získat informace o enthalpii a entropii adsorpce ze série adsorpčních izoterem měřených při různých teplotách prostřednictvím tzv. isosterické metody. Tato metoda výpočtu hodnot termodynamických veličin spočívá v určení tlaků nutných pro dosažení daného povrchového přebytku při jednotlivých teplotách z experimentálně změřených izoterem (tzv. isosterické řezy) a vynesení těchto hodnot v souřadném systému $\ln(p/p^0)$ vs. 1/T (viz. Obr. 3.5). Je zřejmé, že určení tlaků odpovídajících danému povrchovému přebytku není možné ve většině případů určit přímo z experimentálních dat, ale je třeba provést numerickou interpolaci (tedy odhadovými metodami simulovat průběh izotermy mezi jednotlivými experimentálně změřenými body tak, abychom určili hodnotu tlaku přináležející dané hodnotě povrchového přebytku). K dispozici je celá řada numerických postupů pro interpolace, volba je vždy na experimentátorovi a jeho schopnostech a vědomostech. Nejjednodušší je tzv. lineární interpolace, tedy proložení průběhu izotermy mezi nejbližšími body přímkou (viz. Obr. 3.5). Ve směrnici takto získané přímky jsou informace o enthalpii adsorpce, často uváděné jako tzv. isosterické teplo, tedy s opačným znaménkem než enthalpie), a v úseku pak informace o entropii adsorpce. Provedení isosterických řezů pro různé hodnoty povrchového přebytku pak umožňuje určit změny enthalpie adsorpce v závislosti na povrchovém přebytku.Tyto závislosti mám poskytují informace o energetické homogenitě či heterogenitě adsorpčních center a povrchu adsorbentu.



Obrázek 3.5 metoda isosterických řezů pro určení termodynamických charakteristik adsorpce. Sada adsorpčních izoterem změřených při různých teplotách (nahoře) s naznačeným isosterickýcm řezem (pro konstantní specifický povrchový přebytek) a isostera pro danou hodnotu n_{ads} vynesená v linearizovaném tvaru (dole). V detailu horního obrázku je schématicky naznačena nejjednodušší (lineární) metoda interpolace.

V systému pevná látka – plyn je adsorpce vždy spojena s exotermickým průběhem ($\Delta h_{ads} < 0$). V průběhu adsorpce se tedy uvolňuje v systému teplo, kterému říkáme adsorpční a které je třeba

účinně odvádět ze sytému, abychom zachovali izotermální podmínky. Zvýšení teploty systému tedy vede k potlačení adsorpce a k posunu rovnováhy směrem k volným plynným částicím adsorptivu. Vzhledem k platnosti obecných termodynamických zákonitostí je desorpce proces s opačným tepelným zabarvením, tedy endotermický, jenž je zvýšením teploty podporován. Entropická změna (Δs_{ads}) v průběhu adsorpce bude mít také zápornou hodnotu, protože se plynné částice adsorpcí zbavují stupňů volnosti a systém se stává více uspořádaný. Hodnoty termodynamických funkcí v sobě zahrnují veškeré změny, tedy i změny enthalpie a entropie adsorbentu (pokud se mění), ale pro jednoduchost našich úvah předpokládáme, že adsorbent je inertní součást systému (viz. poznámka výše).

3.5 Adsorpční izotermy

Jak jsme si již ukázali v Kap. 3.3, tvar adsorpční izotermy nám poskytuje užitečné předběžné informace o mechanismu adsorpce a tudíž o povaze adsorbentu. Např. vratný typ II adsorpční izotermy je obecně spojován s tvorbou neustále rostoucí tloušťky adsorbované vrstvy. Mono- a mutlivrstvá adsorpce se objevuje na otevřeném a stabilním povrchu neporézních adsorbentů, ale setkáváme se s tímto mechanismem také u meso- a makroporézních adsorbentů a to v oblasti tlaků před započetím kapilární kondenzace, která u makropórézních materiálů nastává až při velmi vysokých tlacích (nad 0.99 p/p_0). Adsorpční energie roste se snižujícím se rozměrem pórů a tak v mikropórech dosahuje již tak velkých hodnot, že k jejich zaplňování dochází od velmi nízkých tlaků, což deformuje nejnižší části adsorpční izotermy a ta se tak mění na izotermu typu I, jejíž horizontální plato jasně prokazuje velmi malý vnější povrch. Účelem této kapitolky je uvést zde základní teorie popisující mechanismus adsorpce a z nich odvozené matematické rovnice, jenž experimentálně změřená adsorpční data mohou popsat a díky nimž můžeme získat o adsorpčním systému další užitečné informace. Je třeba zmínit, že adsorpčních izoterem (tedy matematických rovnic popisujících závislost specifického povrchového přebytku na tlaku) bylo odvozeno a publikováno velké množství. My se v rámci této kapitoly omezíme jen na několik nejčastěji užívaných a historicky přelomových modelů. Nebudeme se zde věnovat teoriím mechanismu vzniku kapilární kondenzace a omezíme se jen na rovnovážná adsorpční data.

3.5.1 Langmuirova adsorpční izoterma

Langmuirova adsorpční izoterma představuje základní rovnici povrchové chemie, která je často užívána pro popis chemisorpce, ale na jejímž základě stojí i nejdůležitější teorie fyzikální adsorpce (B.E.T. teorie) a má tak obrovský historický význam. Langmuirova teorie se stala jedním z hlavních milníků v historii studia povrchových jevů a adsorpce. Základy a odvození této teorie byly publikovány v sérii famózních článků v letech 1916 - 1918 americkým chemikem a fyzikem Irvingem Langmuirem (viz. rámeček níže), který za své práce v oboru povrchové chemie obdržel v roce 1932 Nobelovu cenu za chemii. Vzhledem k významu a důležitosti Langmuirovy rovnice se v následujícím textu seznámíme podrobněji s odvozením této rovnice i se vstupními předpoklady, které Langmuir při popisu adsorpce použil.

K odvození rovnice adsorpční izotermy využil Langmuir kinetického modelu a představy o dynamické povaze rovnováhy. Na povrchu adsorbentu předpokládal zcela určitý počet adsorpčních center, které jsou energeticky rovnocenné (předpokládal tedy, že pravděpodobnost jejich obsazení molekulou adsorptivu je u všech center stejná). Dále předpokládal, že na každé centrum se může naadsorbovat pouze jedna molekula (adsorpce probíhá pouze do monovrstvy), adsorbované molekuly se vzájemně neovlivňují a adsorpce probíhá vratně. Za rovnováhu považoval stav, kdy rychlost s jakou se molekuly adsorptivu adsorbují je shodná s rychlostí s jakou se molekuly adsorbátu desorbují.

Irving Langmuir (31. 1. 1881 – 16. 8. 1957)

Irving Langmuir byl americký chemik a fyzik, držitel celé řady významných ocenění včetně Nobelovy ceny za chemii (1932). Svou vědeckou kariéru začal pod vedením Walthera Nernsta v Göttingenu a většinu svého velice bohatého vědeckého života prožil ve službách firmy General Electric. Byl prvním vědcem oceněným Nobelovou cenou, který nepracoval na univerzitě, ale v soukromé firmě. V počátcích své vědecké kariéry se věnoval studiu vakua a vylepšení žárovek. Výrazně vylepšil difúzní vývěvu, sestrojil vakuovou elektronku a zjistil, že naplněním žárovky inertním plynem se výrazně zvýší životnost wolframového vlákna, které také jako první stočil do spirály. Při studiu procesů probíhajících na vláknech žárovek si všiml také disociace vodíku, což ho přivedlo ke studiu adsorpce. Zabýval se také studiem povrchových filmů – tenkých vrstev olejů na hladině vody a sestavil tzv. Langmuirovy váhy sloužící ke studiu stavového chování těchto filmů. Zabýval se však ještě širokou škálou dalších témat a oborů. Mimo jiné vylepšil obloukové sváření vodíkem, zabýval se také strukturou atomu a valenčních vrstev elektronů, zkoumal plasmatické stavy, jako první použil termín plasma a je po něm pojmenovaná tzv. Langmuirova vlna a Langmuirova sonda. Zabýval se také atmosférickými jevy a meteorologií, pracoval na vylepšení sonarů a odstraňování námrazy na křídlech letadel, objevil cirkulace mořské vody způsobené větry (nyní nazvané Langmuirova cirkulace). Ke konci života se věnoval také tzv. patologické vědě, tedy vědeckým aktivitám založeným sice na základech vědeckých metod, ale poznamenaných nevědomou předpojatostí a subjektivitou při hodnocení. Na jeho počest byla jeho jménem pojmenována Langmuirova laboratoř atmosférických výzkumů v Socorro v Novém Mexiku a časopis Americké chemické společnosti věnovaný povrchové a koloidní chemii (Langmuir).

Rychlost, s jakou se molekuly adsorptivu mohou vázat na povrch adsorbentu, je úměrná počtu nárazů plynných molekul na povrch adsorbentu a počtu volných (tedy neobsazených) adsorpčních míst. Počet nárazů molekul na povrch pevné látky o ploše 1 m^2 za 1 s lze na základě kinetické teorie plynů vyjádřit následovně:

$$N_s = \frac{1}{4} N\, v \tag{3.18}$$

kde N je počet částic plynné látky v 1 m^3 a v je střední rychlost pohybu částic plynu. Počet částic plynu v jednotkovém objemu lze vyjádřit ze stavové rovnice ideálního plynu:

$$N = \frac{p}{k_B\, T} \tag{3.19}$$

kde T je termodynamická teplota, p je tlak plynu a k_B je Boltzmannova konstanta. Střední rychlost pohybu částic plynu je dána Maxwell-Botzmannovým rozdělovacím zákonem

$$v = \sqrt{\frac{8\,k_B\,T}{\pi\,m_{č}}} \tag{3.20}$$

kde $m_č$ je hmotnost částice plynu. Kombinací rovnic 3.18-3.20 můžeme počet nárazů částic plynu na 1 m^2 povrchu pevné látky vyjádřit jako

$$N_s = \frac{p}{\sqrt{2\,\pi\,m_{č}\,k_B\,T}} \tag{3.21}$$

Je zřejmé, že ne každá srážka částice s povrchem pevné látky musí vést k adsorpci - částice se může pouze odrazit od povrchu a pokračovat v chaotickém pohybu. Proto je třeba počet nárazů na povrch pevné látky vynásobit koeficientem účinnosti zachycení částice na povrchu (α). Rychlost s jakou se částice na povrch adsorbentu adsorbují bude záviset také na tom, kolik neobsazených adsorpčních center je k dispozici. Tento počet je dán výrazem *(1-Θ)*, kde *Θ* je pokrytí definované jako poměr mezi počtem obsazených ku celkovému počtu adsorpčních center. Rychlost adsorpce tedy můžeme vyjádřit rovnicí

$$R_a = \frac{\alpha\,p\,(1-\Theta)}{\sqrt{2\,\pi\,k_B\,m_{č}\,T}} = k_{ads}\,p\,(1-\Theta) \tag{3.22}$$

Rychlost adsorpce se tedy z kinetického hlediska jeví jako proces kinetiky druhého řádu. Obdobně lze pohlížet i na proces desorpce, jehož rychlost bude úměrná počtu adsorbovaných molekul (tedy počtu obsazených adsorpčních center úměrných pokrytí *Θ*), kde konstantou úměrnosti bude rychlostní konstanta desorpce. Vzhledem k tomu, že s desorpcí molekul se pojí jistá aktivační energie, která je ekvivalentní energii adsorpce vyjádřené jako kladná hodnota, kterou považujeme za adsorpční teplo (Q_{ads}) (částice v adsorbovaném stavu se musí dostat z potenciálové jámy překonáním E_{ads} v Obr. 2.5) lze rychlost desorpce vyjádřit následovně:

$$R_d = k_d\,\Theta = k_{d\infty}\,e^{-\frac{-E_{ads}}{RT}}\,\Theta = k_{d\infty}\,e^{-\frac{Q_{ads}}{RT}}\,\Theta \tag{3.23}$$

V rovnováze musí tedy platit $R_a = R_d$ a spojením rovnic 3.22 a 3.23 dostaneme výsledný tvar Langmuirovy adsorpční izotermy

$$\Theta = \frac{b\,p}{1+b\,p} \tag{3.24}$$

kde *b* je tzv. adsorpční (nebo také někdy zvaný Langmuirův) koeficient

$$b = b_\infty\,e^{\frac{Q_{ads}}{RT}} = \frac{\alpha}{k_{d\infty}\sqrt{2\,\pi\,k_B\,m_{č}\,T}}\,e^{\frac{Q_{ads}}{RT}} \tag{3.25}$$

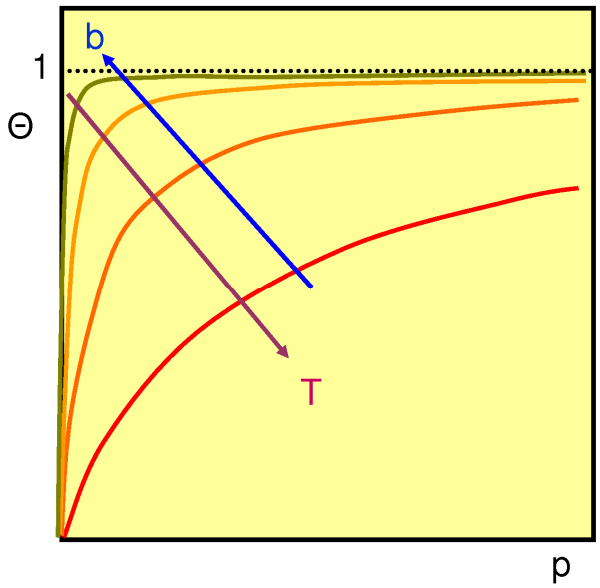
Rovnice 3.24, známá jako Langmuirova adsorpční izoterma, je hyperbolická funkce (viz. Obr. 3.6), která při nízkých hodnotách pokrytí přechází do lineární formy často nazývané Henryho izoterma či Henryho zákon

$$\Theta = b\,p \tag{3.26}$$

Při vysokých pokrytích limituje do plata při *Θ = 1*, které je interpretováno jako obsazení všech adsorpčních center. V případě fyzikální adsorpce v mikroporézních adsorbentech často dosahujeme stejného tvaru adsorpční izotermy, nicméně to samo o sobě neimplikuje Langmuirovský mechanismus adsorpce (viz. pojednání o adsorpci v mikropórech v následujících kapitolách).

Formálně stejný matematický výraz byl odvozen z klasické termodynamiky (např. Brunauerem v roce 1945) i aplikací principů statistické mechaniky (např. Fowlerem v roce 1935). Tato rovnice může být chápána jako jakýsi limitní případ všech adsorpčních izoterem při dostatečně vysokých teplotách. To může být vysvětleno faktem, že při velmi vysokých teplotách je termální energie (*RT*) plynného adsorptivu výrazně vyšší než energie adsorpční, což vede k tomu, že se povrch adsorbentu bude jevit jako téměř homogenní.

V původních pracích Langmuir předpokládal, že v případě fyzikální adsorpce je energie adsorpce do první vrstvy výrazně vyšší než do vrstev následujících, a tudíž je tvorba násobných vrstev možná jen při velmi vysokých tlacích, výrazně vyšších než tlak potřebný k vytvoření monovrstvy. Tato představa by pak vedla ke stupňovitým izotermám typu VI, nicméně jak dnes víme, v těchto typech izoterem hraje významnou roli interakce adsorbát – adsorbát, kterou Langmuirova teorie zanedbává a tudíž není možné tento typ izoterem uspokojivě popsat Langmuirovým modelem.



Obrázek 3.6 Charakteristický tvar Langmuirovy adsorpční izotermy. Jednotlivé křivky odpovídají tvaru izotermy při různých hodnotách adsorpčního koeficientu při stejné teplotě (červená křivka odpovídá nejnižší hodnotě koeficientu b) či izotermám změřeným při různých teplotách (červená křivka odpovídá experimentu při nejvyšší teplotě).

Adsorpční (Langmuirův) koeficient *b* má charakter rovnovážné konstanty (či jinak řečeno poměru rychlostních konstant adsorpce a desorpce). Je možné jej chápat také jako funkci enthalpie a entropie adsorpce. Čím vyšší bude hodnota tohoto parametru, tím silnější je interakce molekul adsorptivu (tedy zápornější změna enthalpie) a tím pravoúhlejší se jeví izoterma zobrazená v souřadném systému p - Θ. Opačný efekt na tvar izotermy má teplota adsorpce – čím vyšší je teplota, tím méně strmá a méně pravoúhlá adsorpční křivka je (viz. Obr. 3.6).

Langmuirova adsorpční izoterma může být chápána jako matematický popis velmi zjednodušeného a idealizovaného adsorpčního sytému. Mezi předpoklady omezující platnost Langmuirovy teorie patří předpoklad zcela nezávislých, vzájemně se neovlivňujících adsorbovaných molekul. Velmi často, především při vyšších adsorbovaných množstvích, je tento předpoklad jen těžko splnitelný. Byla učiněna celá řada pokusů vzít interakce adsorbát – adsorbát v potaz a odvodit zobecněnou adsorpční izotermu. Z pohledu Langmuirovy rovnice, povede existence laterálních interakcí adsorbát – adsorbát k tomu, že adsorpční (Langmuirův) koeficient nebude konstantou a stane se funkcí pokrytí. Jednou z možných úprav Langmuirovy rovnice zmiňovaný v literatuře je následující výraz

$$\Theta = \frac{F(\Theta)\,p^a}{1+F(\Theta)\,p^a}, \quad F(\Theta) = \frac{b^a + c\,(1-\Theta)^k}{1+d\;\Theta^k}, \quad k>0 \tag{3.27}$$

Tato rovnice limituje při vysokých tlacích k Θ = 1, zatímco při nízkých pokrytích a tedy nízkých tlacích přechází na tvar

$$\Theta = (b\ p)^a \tag{3.28}$$

Druhým značným zjednodušením v Langmuirově teorii je představa energeticky homogenního povrchu adsorbentu. Většina technických adsorbentů vykazuje značnou míru energetické heterogenity. Jedním ze způsobů jak rozšířit Langmuirovu teorii na energeticky heterogenní povrchy je zavedení Langmuirovy izotermy pro každý typ adsorpčních center charakterizovaných specifickými hodnotami adsorpčních tepel a sumací adsorbovaných množství na jednotlivých typech center. Pokud budeme předpokládat existenci *j* různých typů center, na kterých probíhá adsorpce dle Langmuirovy teorie, pak můžeme adsorpci na takovémto adsorbentu popsat následující rovnicí

$$n_{ads} = \sum_{i=1}^{j} n_{ads}^{i} = \sum_{i=1}^{j} n_{ads,m}^{i} \frac{b^i(T)\ p}{1 + b^i(T)\ p} \tag{3.29}$$

kde n^i_{ads} je specifický povrchový přebytek na i-tém typu center, $n^i_{ads,m}$ je maximální specifický povrchový přebytek na i-tém typu center (tedy limita při velmi vysokých tlacích) a $b^i(T)$ je adsorpční koeficient charakterizující i-tý typ adsorpčního centra.

V mnoha případech není možné, a ani praktické, snažit se adsorpční data získaná na energeticky heterogenním adsorbentu popsat součtem několika Langmuirových izoterem. V některých případech by musel být počet různých typů adsorpčních center vysoký, často se jedná spíše o kontinuální změnu adsorpčního tepla s pokrytím. Proto byla odvozena celá řada empirických, či polo-empirických rovnic. S těmi nejužívanějšími z nich se seznámíme v následujících kapitolách.

3.5.2 Freundlichova a Sipsova adsorpční izoterma

První, a nejznámější, empirická rovnice nese jméno německého fyzikálního chemika Herberta Freundlicha. Někdy bývá též označována jako Freundlich-Ostwald-Boedeckerova (FOB) izoterma (podle jmen všech tří autorů publikace z roku 1906, ve které byla tato rovnice poprvé použita). Jedná se v podstatě o zkrácenou Taylorovu řadu

$$n_{ads} = k_{fr}\ p^{\frac{1}{n_{fr}}} \tag{3.30}$$

kde k_{fr} a n_{fr} jsou konstanty Freundlichovy rovnice, přičemž parametr n_{fr} je velmi často větší než 1. Čím vyšší je hodnota tohoto parametru tím nelineárnější je tvar izotermy a tím více se izoterma blíží „pravoúhlé“ izotermě typu I dle IUPAC.

I když byla Freundlichova izoterma odvozena čistě empiricky, lze matematicky obdobnou rovnici odvodit úpravou Langmuirovy izotermy a to tak, že nebudeme považovat adsorpční teplo za konstantní, ale budeme předpokládat exponenciální pokles s rostoucím pokrytím. Pak můžeme zapsat Langmuirův vztah následovně

$$b_\infty\ e^{\frac{Q_{ads}}{RT}} = \frac{\Theta}{p\ (1-\Theta)} \quad , \quad Q_{ads} = -\,q \ln \Theta \tag{3.31}$$

kde *q* je konstanta odpovídající energii adsorpce při pokrytí 0.3679. Úpravou rovnice 3.30 dostaneme vztah

$$\ln \Theta + \frac{RT}{q} \ln\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right) = \frac{RT}{q} \ln\ p + \frac{RT}{q} \ln b_\infty \tag{3.32}$$

Člen *RT/q* obvykle dosahuje jen velmi nízkých hodnot, navíc výraz *ln(Θ/(1- Θ))* dosahuje hodnot blízkých nule (především ve středních hodnotách Θ <0.2, 0.8 >) a tudíž je celý druhý člen na levé straně rovnice 3.31 často zanedbáván. Rovnice 3.31 pak přechází na tvar

$$\ln \Theta = \frac{R\,T}{q} \ln\, p + \frac{R\,T}{q} \ln b_{\infty} = C \ln\, p + D \tag{3.33}$$

a formálně tak odpovídá Freundlichově izotermě uvedené v rovnici 3.29.

V souladu s rovnicí 3.32 a 3.29 by měl být graf závislosti $ln(n_{ads})$ na $ln(p)$ lineární. Mnohá experimentální data získaná především na aktivním uhlí jako adsorbentu vykazují skutečně rozsáhlou oblast linearity v tomto souřadném systému, a to především ve středním rozsahu tlaků. Podstatně hůře odpovídá Freundlichova rovnice adsorpčním datům získaných při vysokých tlacích či nízkých teplotách. To je způsobeno tím, že Freundlichova rovnice nevykazuje saturační plato ani lineární, tzv. Henryho oblast. Zlepšení proložení experimentálních dat lze dosáhnout kombinací Langmuirovy a Freundlichovy izotermy, kterou navrhl v roce 1948 Sips, po němž je také rovnice často označována (viz. rovnice 3.33).

$$\Theta = \frac{(b\ p)^{\frac{1}{n}}}{1+(b\ p)^{\frac{1}{n}}} \tag{3.34}$$

Tato funkce již vykazuje saturační plato a je tak velmi často užívána pro popis adsorpčních dat získaných na adsorbentech charakterizovaných energeticky nehomogenními adsorpčními centry. Pokud se rovná parametr *n* jedničce, přechází Sipsova izoterma na Langmuirovu izotermu. Parametr *n* tak můžeme chápat jako parametr charakterizující energetickou heterogenitu adsorpčních center daného adsorbentu – čím vyšší bude hodnota parametru *n*, tím více heterogenní adsorbent bude.

3.5.3 Těmkinova adsorpční izoterma

Další empirickou rovnicí odvozenou od Langmuirova vztahu je tzv. Těmkinova izoterma, kterou použil v roce 1941 Těmkin, ale která se objevila již v roce 1935 v práci Slygina a Frumkina popisující adsorpci vodíku na platinové elektrodě. Tato empirická izoterma je často zapisována následující rovnicí:

$$\Theta = A \ln(B\ p) \tag{3.35}$$

kde *A* a *B* jsou empirické konstanty. Tuto rovnici lze odvodit teoreticky z Langmuirovy rovnice za předpokladu, že adsorpční teplo klesá lineárně s pokrytím dle rovnice

$$Q_{ads} = q_0(1-\lambda\,\Theta) \tag{3.36}$$

kde q_0 je adsorpční teplo při nulovém pokrytí a λ je konstanta úměrnosti. V takovém případě lze Langmuirovu rovnici přepsat podobně jako v případě rovnice 3.30 do tvaru

$$b_{\infty}\, e^{\frac{q_0(1-\lambda\,\Theta)}{R\,T}} = \frac{\Theta}{p\,(1-\Theta)} \tag{3.37}$$

který lze upravit na tvar

$$\Theta + \left(\frac{R\,T}{q_0\ \lambda}\right) \ln\left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\right) = \left(\frac{R\,T}{q_0\ \lambda}\right) \ln\, p + \left(\frac{R\,T}{q_0\ \lambda}\right) \ln\, b_{\infty} + \frac{1}{\lambda} \tag{3.38}$$

Podobně jako v případě Freundlichovy rovnice (3.31) i zde je obvykle možné druhý člen na levé straně rovnice zanedbat. Výraz $ln(\Theta/(1-\Theta))$ dosahuje nulové hodnoty při $\Theta = 0.5$ a vzhledem k tomu, že člen $(RT/(q_0\lambda))$ obvykle dosahuje hodnot 0.01 – 0.05, je možné celý člen zanedbat v relativně širokém intervalu pokrytí.

3.5.4 Tothova adsorpční izoterma

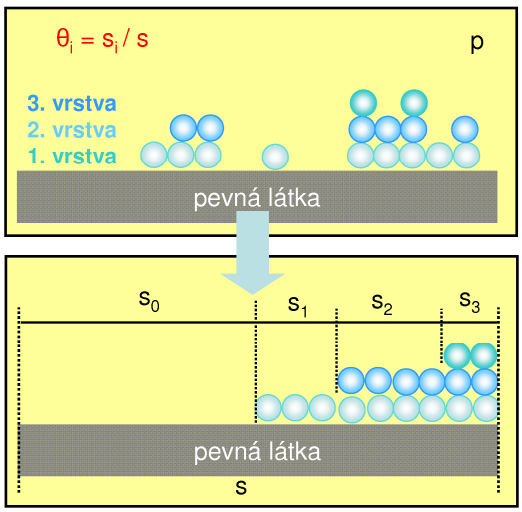
Použitelnost předchozích zmiňovaných adsorpčních izoterem (Těmkinovy, Freundlichovy a Sipsovy) je omezena skutečností, že nevykazují v oblasti nízkých pokrytí lineární oblast (tzv. Henryho oblast). Těmkinova a Freundlichova izoterma navíc nevykazují ani horní limitu naadsorbovaného množství. Nedostatky popisu experimentálních dat těmito izotermami v oblasti nízkých a vysokých pokrytí se pokusil v roce 1971 vyřešit Jósef Tóth návrhem jednoduché modifikace Langmuirovy izoetrmy ve tvaru

$$\Theta = \frac{b\ p}{\left[1+(b\ p)^t\right]^{1/t}} \tag{3.39}$$

kde koeficient *b* má stejný význam jako v Langmuirově izotermě, parametr *t* je obvykle menší než 1 a má podobný význam jako parametr *n* v Sipsově izotermě - pro t = 1 přechází izoterma na Langmuirovu rovnici a je tedy měřítkem heterogenity adsorpčního systému (čím více se hodnota parametru *t* odchyluje od 1, tím heterogennější systém je). Tato jednoduchá tří-parametrová (*b*, *t*, $n_{ads,\ m}$) adsorpční izoterma popisuje velmi dobře širokou škálu adsorpčních dat. Vzhledem k její jednoduchosti a správném popisu experimentálních data při nízkých i vysokých tlacích je Tóthova izoterma doporučována jako izoterma první volby pro popis adsorpce různých adsorptivů (uhlovodíky, CO_2, H_2S, páry alkoholů) na aktivním uhlí, zeolitech i dalších anorganických oxidech. Výhodou této rovnice v porovnání s podobně jednoduchou rovnicí Sipsovou je její správný popis nízkotlaké části adsorpčních dat.

3.5.5 Brunauer-Emmett-Tellerova adsorpční izoterma (B.E.T.)

V roce 1938 publikovali pánové Brunauer, Emmett a Teller teorii (označovanou v literatuře počátečními písmeny jejich jmen B.E.T. teorie) rozšiřující Langmuirovu kinetickou teorii adsorpce o popis mechanismu vícevrstvé adsorpce vedoucí k izotermám typu II. Předpokládali, že adsorbovaná molekula se stává adsorpčním centrem pro adsorpci do vyšší vrstvy. Díky tepelnému efektu a tomu, že se adsorpce do jednotlivých vrstev energeticky příliš neliší, tvoří se současně více adsorpčních vrstev (viz. Obr. 3.7). Za určitého rovnovážného tlaku nižšího než je tlak nasycených par adsorptivu (p_0) pak můžeme definovat pokrytí povrchu jednou vrstvou (Θ_1), dvěma vrstvami (Θ_2), třemi vrstvami (Θ_3), ... až *i* vrstvami (Θ_i), zatímco podíl stále ještě neobsazeného povrchu můžeme označit (Θ_0) (viz. schéma na Obr. 3.7).



Obrázek 3.7 Schématické znázornění tvorby adsorpčních vrstev za jistého rovnovážného tlaku při fyzikální adsorpci dle představy Brunauer-Emmett-Tellerovy teorie (dříve než je povrch zcela pokrytý monovrstvou, budou se tvořit další vrstvy s postupně se snižující pravděpodobností, takže situace na povrchu adsorbentu může za jistého rovnovážného tlaku vypadat tak, jak je schematicky znázorněno na horním obrázku). Na spodním schématu je znázorněna graficky definice pokrytí v jednotlivých adsorpčních vrstvách.

B.E.T. teorie předpokládá dynamickou rovnováhu mezi adsorbovanými molekulami a plynným adsorptivem. Aktuální pozice povrchových center pokrytých jednou, dvěmi, třemi atd. vrstvami se s časem může měnit, ale počet molekul v každé vrstvě zůstává konstantní. Dle Langmuirovy teorie bude v systému za rovnovážného tlaku *p*, kdy podíl volného neobsazeného povrchu je (Θ_0) a povrchu pokrytého jednou vrstvou adsorptivu je (Θ_1), rychlost adsorpce na volný neobsazený povrch rovna rychlosti desorpce z první vrstvy a bude platit následující rovnice

$$a_1\ p\ \Theta_0 = b_1\ \Theta_1\ e^{-\frac{Q_1}{RT}} \tag{3.40}$$

kde a_1 a b_1 jsou rychlostní konstanty adsorpce a desorpce a Q_1 je kladná hodnota tzv. adsorpční energie do první vrstvy. Předpokládá se, že parametry a_1, b_1 a Q_1 jsou nezávislé na množství již adsorbovaných molekul v první vrstvě, tedy neuvažují se laterální interakce adsorbovaných molekul mezi sebou (interakce adsorbát – adsorbát).

Stejným způsobem jako v případě první vrstvy (rovnice 3.39) můžeme zapsat podmínku rovnováhy i pro ostatní vrstvy

$$a_2\ p\ \Theta_1 = b_2\ \Theta_2\ e^{-\frac{Q_2}{RT}} \tag{3.41}$$

$$a_3\ p\ \Theta_2 = b_3\ \Theta_3\ e^{-\frac{Q_3}{RT}} \tag{3.42}$$

a tak podobně pro další vrstvy, takže můžeme obecně napsat

$$a_i\ p\ \Theta_{i-1} = b_i\ \Theta_i\ e^{-\frac{Q_i}{RT}} \tag{3.43}$$

kde Θ_{i-1} a Θ_i znamenají pokrytí do i-té a (i-1) vrstvy, a_i a b_i jsou rychlostní konstanty adsorpce a desorpce v i-té vrstvě a Q_i je adsorpční teplo adsorptivu do i-té vrstvy.

Součet všech pokrytí se musí rovnat jedničce, tedy

$$\Theta_0 + \Theta_1 + \Theta_2 + \ \ldots = 1 \tag{3.44}$$

Množství adsorbovaných molekul můžeme vyjádřit následovně,

$$n_{ads} = n_{ads,m}\left[\Theta_1 + 2\,\Theta_2 + 3\,\Theta_3 + 4\,\Theta_4 + \ldots + \mathrm{i}\,\Theta_i\right] \tag{3.45}$$

kde $n_{ads,m}$ je maximální možné naadsorbované množství v jedné vrstvě, tedy množství adsorptivu nutné k vytvoření monovrstvy.

Obecně má každá vrstva svoji sadu parametrů a_i, b_i a Q_i, ale Brunauer, Emmett a Teller při odvozování B.E.T. rovnice použili dva zjednodušující předpoklady a to (i) že druhá a všechny vyšší adsorpční vrstvy mají stejné vlastnosti a hodnota adsorpčního tepla Q_i je rovna teplu kondenzačnímu ($Q_2 = Q_3 = \ldots Q_L$), (ii) že se na povrchu adsorbentu může tvořit nekonečné množství adsorpčních vrstev, tedy jestliže $p/p_0 = 1$, pak $i = \infty$. Na základě těchto zjednodušujících předpokladů můžeme definovat konstantu g charakterizující rovnovážnou konstantu adsorpce ve vyšších adsorpčních vrstvách

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \ldots = \frac{b_i}{a_i} = g \tag{3.46}$$

Nyní můžeme vyjádřit pokrytí v jednotlivých vrstvách z rovnice 3.42 pomocí frakce zbývajícího volného povrchu (Θ_0):

$$\Theta_1 = y\,\Theta_0 \quad , \quad kde \quad y = \frac{a_1}{b_1}\,p\,e^{\frac{Q_1}{RT}} \tag{3.47}$$

$$\Theta_2 = x\,\Theta_1 = x\,y\,\Theta_0 \quad , \quad kde \quad x = \frac{p}{g}\,e^{\frac{Q_L}{RT}} \tag{3.48}$$

$$\Theta_3 = x\,\Theta_2 = x^2\Theta_1 = x^2\;y\,\Theta_0 \tag{3.49}$$

$$\Theta_i = x^{i-1}\,\Theta_1 = y\,x^{i-1}\,\Theta_0 \tag{3.50}$$

Pro zjednodušení zápisu rovnice 3.49 můžeme nadefinovat konstantu C jako:

$$C = \frac{y}{x} = \frac{a_1}{b_1}\,g\,e^{\left(\frac{Q_1 - Q_L}{RT}\right)} \tag{3.51}$$

a tudíž rovnici 3.49 přepsat do tvaru

$$\Theta_i = C\,x^i\,\Theta_0 \tag{3.52}$$

Frakci volného neobsazeného povrchu si můžeme vyjádřit kombinací rovnice 3.50 s rovnicí 3.43

$$\Theta_0 = 1 - \sum_1^\infty \Theta_i = 1 - C\,\Theta_0 \sum_1^\infty x^i \tag{3.53}$$

a tedy platí, že

$$\Theta_0 = \frac{1}{1 + C\sum_1^\infty x^i} \tag{3.54}$$

Na základě rovnic 3.44, 3.51 a 3.53 pak můžeme vyjádřit adsorbované množství jako:

$$n_{ads} = n_{ads,m}\sum_1^\infty i\,\Theta_i = n_{ads,m}\;C\,\Theta_0 \sum_1^\infty i\,x^i = n_{ads,m}\,\frac{C\sum_1^\infty i\,x^i}{1 + C\sum_1^\infty x^i} \tag{3.55}$$

V rovnici 3.54 se vyskytují součty nekonečných řad, které pro x < 1 lze vyjádřit analyticky dle následujících výrazů:

$$\sum_1^\infty x^i = \frac{x}{1-x} \tag{3.56}$$

$$\sum_1^\infty i\,x^i = \frac{x}{(1-x)^2} \tag{3.57}$$

Dosazením součtových vzorců 3.55 a 3.56 do rovnice 3.54 dostáváme finální podobu B.E.T. rovnice

$$n_{ads} = n_{ads,m}\,\frac{C\,\frac{x}{(1-x)^2}}{1 + C\,\frac{x}{1-x}} = n_{ads,m}\,\frac{C\,x}{(1-x)(1-x+C\,x)} \tag{3.58}$$

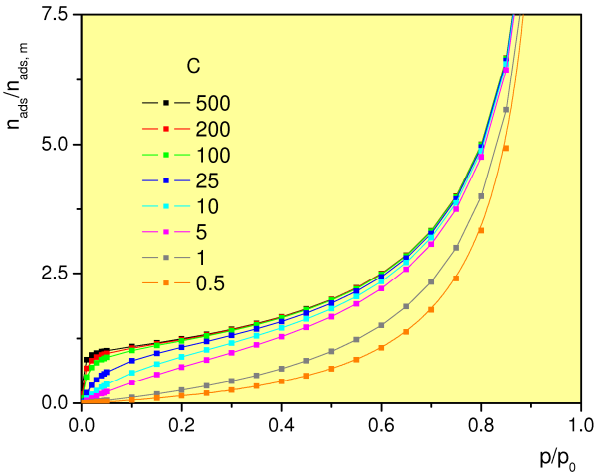
Výraz *x* je definován v rovnici 3.47. Jestliže uvážíme, že při tlaku nasycených par adsorptivu ($p = p_0$) se předpokládá nekonečně velké adsorbované množství pak se za těchto podmínek musí $x = 1$ a tudíž platí, že

$$x = \frac{p}{p_0} \tag{3.59}$$

V praxi se rovnice 3.57 dodnes často používá v linearizované formě i když možnosti dnešní výpočetní techniky činí přímou optimalizaci parametrů rovnice více než snadnou. pro úplnost tedy uvádíme i linearizovaný tvar B.E.T. rovnice, který bývá nejčastěji vyjádřen následujícím způsobem

$$\frac{p}{n_{ads}(p_0 - p)} = \frac{1}{n_{ads,m}\,C} + \frac{C-1}{n_{ads,m}\,C}\frac{p}{p_0} \tag{3.60}$$

Konstanta *C* vystupující v předchozích rovnicích, byla definována rovnicí 3.50. Z ní je zřejmé, že její hodnota má vztah k rozdílu adsorpčního tepla do první vrstvy a kondenzačního tepla. Vliv hodnoty parametru *C* na tvar adsorpční izotermy je ilustrován na Obr. 3.8. Čím vyšší je hodnota parametru *C*, tím strmější je počátek izotermy a ostřejší je „koleno“ na této izotermě. Z tvaru křivek je zřejmé, že B.E.T. rovnice matematicky popisuje izotermy typu II. Pokud je hodnota parametru *C* nízká ($C < 2$), pak se ztrácí inflexní bod na izotermě a charakter izotermy se tak mění na typ III dle klasifikace IUPAC.



Obrázek 3.8 Tvar B.E.T. izoterem lišících se hodnotou parametru C. Charakter izoterem s C > 1 odpovídá typu II, se snižující se hodnotou parametru C se charakter izotermy postupně mění na typ III (na tomto grafu izotermy s C = 1 a 0.5)

Podrobným rozborem B.E.T. teorie a z ní vycházející B.E.T. izotermy lze snadno dokázat omezenou platnost této rovnice. Je to dáno již vstupními předpoklady, které byly při odvození rovnice použity. Především se jedná o Langmuirův koncept lokalizované adsorpce na energeticky homogenním rovinném povrchu, dále pak představa stejných vlastností (shodných s kapalnou fází) všech vrstev vyjma první a také představa nekonečného počtu vrstev. Reálné adsorpční systémy se v mnoha ohledech od této idealizované a zjednodušené představy odchylují, což vede k tomu, že lze B.E.T. modelem proložit jen omezenou část reálné adsorpční izotermy.

Již od prvopočátku užívání byly činěny pokusy o modifikaci B.E.T. rovnice za účelem zlepšení shody modelové křivky s experimentálními daty. Z experimentálních dat bylo zřejmé, že předpoklad vzniku nekonečně velkého množství adsorpčních vrstev při tlaku nasycených par není vždy splněn. Byla navržena řada úprav, z nichž bývá nejčastěji zmiňována tzv. Anderson-Brunauerova rovnice, ve které je B.E.T. rovnice upravena výměnou rovnovážného tlaku za výraz *kp*, kde *k* je numerický parametr menší než 1, čímž bylo dosaženo širšího intervalu tlaků, ve kterém mohla být rovnice na data aplikována. Tvar Anderson-Brunauerovy rovnice je následující:

$$\frac{k\ p}{n_{ads}(p_0 - k\ p)} = \frac{1}{n_{ads,m}\ C} + \frac{C-1}{n_{ads,m}\ C}\frac{k\ p}{p_0} \tag{3.61}$$

Dalším pokusem jak přiblížit B.E.T. rovnici reálným experimentálním datům je modifikace často označovaná jako N-B.E.T. rovnice, ve které je počet vrstev tvořících se na povrchu adsorbentu při tlaku nasycených par omezen na konečné číslo. Tato modifikace B.E.T. izotermy může být chápána jako empirický vztah, jelikož parametr N je určen či vybrán tak, abychom dostali co nejlepší shodu s experimentálními daty bez ohledu na jeho fyzikální smysl.

$$n_{ads} = n_{ads,m}\ \frac{C\dfrac{p}{p_0}}{1-\dfrac{p}{p_0}}\ \frac{1-(N+1)\left(\dfrac{p}{p_0}\right)^N + N\left(\dfrac{p}{p_0}\right)^{N+1}}{1+(C-1)\left(\dfrac{p}{p_0}\right)-C\left(\dfrac{p}{p_0}\right)^{N+1}} \tag{3.62}$$

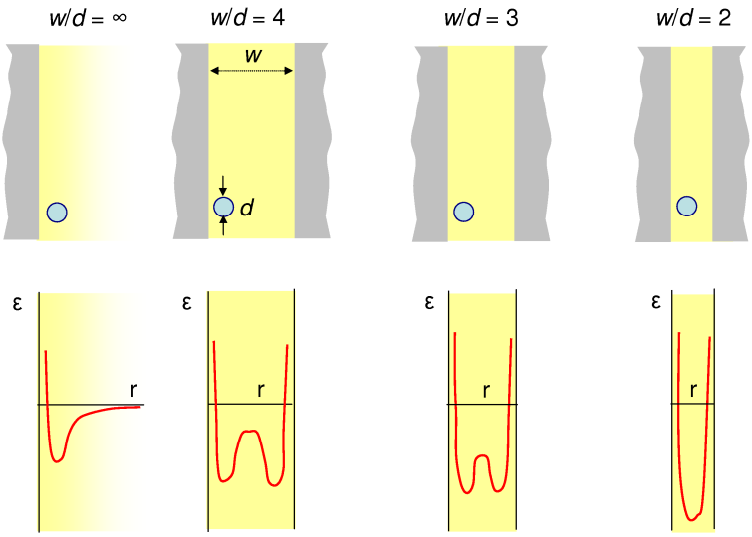
V literatuře je dokumentováno, že použití této rovnice s N = 6 na adsorpční data v systému dusík – železný katalyzátor při 77K vedlo k rozšíření rozsahu tlaků z p/p_0 = 0.35 pro klasickou B.E.T. rovnici až na p/p_0 = 0.7 při použití N-B.E.T. rovnice. Očekávalo se, že tímto způsobem bude zpřesněno určení parametru $n_{ads,m}$, tedy kapacity monovrstvy. Používání této rovnice však podle Rouquerola přineslo jen malé výhody a z pohledu dalších omezujících předpokladů použitých při odvození B.E.T. rovnice tento přístup neznamenal žádný zásadní přínos.

I přes nedostatky skryté v B.E.T. teorii, zůstává B.E.T. rovnice dodnes nejpoužívanější rovnicí adsorpční izotermy. O důvodech této situace, výhodách a nevýhodách B.E.T. metody určení specifické plochy povrchu pevných práškových materiálů se podrobně zmíníme v kapitole 6.

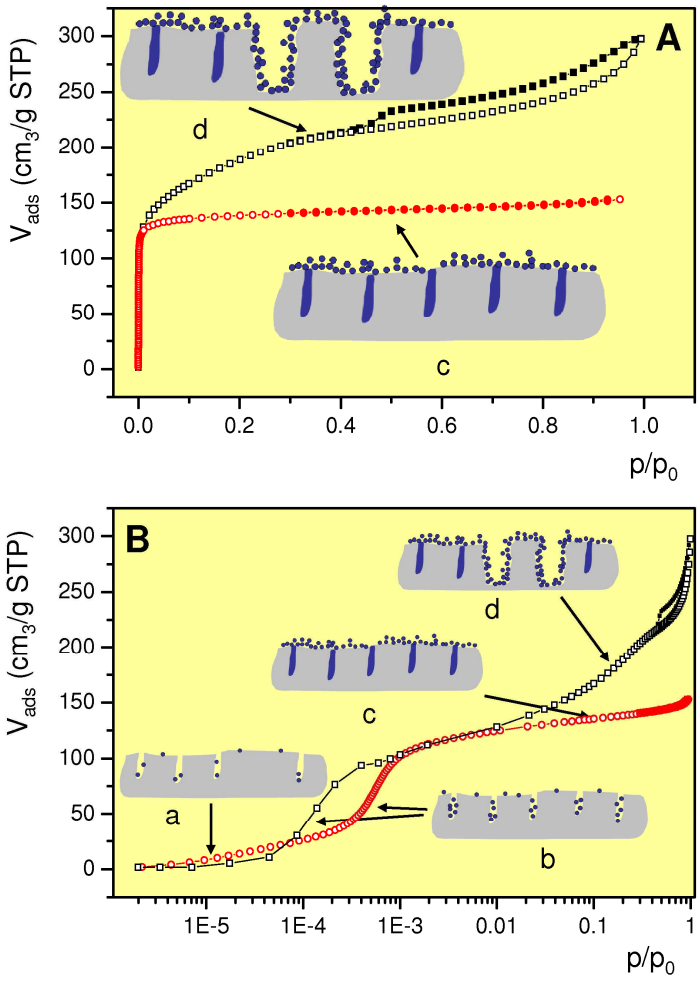
3.5.6 Teorie adsorpce v mikropórech

Podle klasifikace IUPAC jsou póry dle velikosti rozděleny na makropóry s velikostí póru vetší než 50 nm, mesopóry s velikostí mezi 2 a 50 nm a mikropóry s velikostí menší než 2 nm. Skupina mikropórů je dále ještě jemněji dělena na ultramikropóry (póry o velikosti menší než 0.7 nm) a supermikropóry s velikostí pórů mezi 0.7 a 2 nm. V případě meso- a makropórů se tvoří na jejich stěnách násobné adsorpční vrstvy a při jistém relativním tlaku dojde k zaplnění celého objemu pórů kapilární kondenzací. Dnes je již obecně přijímána teorie, že v případě mikropórů se nevytváří jednotlivé adsorpční vrstvy, ale dochází k tzv. objemovému zaplňování pórů. Příčinou tohoto jevu je výrazné zvýšení adsorpčního potenciálu, ke kterému dochází vlivem překryvu potenciálů pocházejících z protějších stěn póru (viz. Obr. 3.9). Čím větší je překryv (tedy čím menší je pór) tím větší je adsorpční potenciál. To vede k zaplňování objemu pórů při velmi nízkých tlacích adsorptivu. Charakteristickým rysem mikroporézních adsorbentů je tedy fakt, že poskytují fyzisorpční izotermu typu I. Ta se vyznačuje především velmi dlouhou, téměř horizontální, částí izotermy pokrývající většinu rozsahu relativních tlaků až do $p/p_0 \rightarrow 1$. Tento typ izoterem je obvykle spojován s Langmuirovou adsorpční izotermou, avšak v případě mikroporézních materiálů tomu tak není. Plato, které na izotermě vzniká, není v tomto případě dáno obsazením všech adsorpčních center a vytvořením monovrstvy, a maximální naadsorbované množství nemá tedy žádný vztah k velikosti specifické plochy povrchu. Charakter izotermy je dán velmi malou specifickou plochou vnějšího povrchu částic adsorbentu a objemovým zaplněním mikropórů při velmi nízkých tlacích (viz. Obr. 3.10A). Řada mikroporézních adsorbentů obsahuje strukturní póry v širokém rozsahu velikostí, typická jsou aktivní uhlí, u nichž pak adsorpční izoterma vykazuje charakteristické rysy izoterem typu I a IV (viz. Obr. 3.10A). V takovém případě je přítomnost schodovitého nárůstu naadsorbovaného množství (způsobeného kapilární kondenzací) a hysterézní smyčky důkazem přítomnosti mesopórů, zatímco esovitý tvar izotermy při velmi nízkých relativních tlacích (nejlépe viditelný v semi-

logaritmickém zobrazení izotermy (viz. Obr. 3.10B)) je experimentálním důkazem přítomnosti mikropórů.



Obrázek 3.9 Schematická ilustrace změn adsorpčního potenciálu, ε, v závislosti na velikosti stísněného prostoru v pórech. Zcela vlevo je zobrazena situace nad rovinným neporézním povrchem, ve štěrbinovém póru s šířkou 4x, 3x a 2x (zleva doprava) větší než velikost molekuly adsorptivu (modrá koule).



Obrázek 3.10 Adsorpční izotermy mikroporézního adsorbentu (červená křivka, zeolit UTL) a adsorbentu s kombinací mikro- a mesopórů (černá křivka, lamelární zeolit MCM-36) v lineárním (A) a semi-logaritmickém měřítku (B). Adsorpční data jsou zobrazeny prázdnými body, desorpční data plnými. Schématicky jsou ilustrovány různé fáze adsorpce: (a) počáteční fáze záchytu prvních molekul probíhající na celém povrchu adsorbentu, (b) zaplňování mikropórů – zvýšený adsorpční potenciál v mikropórech se projeví strmým nárůstem adsorbovaného množství (schod) v nízkotlaké oblasti, (c) po zaplnění mikropórů adsorbátem probíhá adsorpce pouze na vnějším povrchu, který je malý v porovnání s celkovým, proto je izoterma velmi plochá, (d) adsorpce v mikro- a mesopórézním adsorbentu po objemovém zaplnění mikropórů – tvorba adsorpčních vrstev probíhá na vnějším povrchu a povrchu mesopórů.

Je zřejmé, že na proces objemového zaplňování pórů má vliv poměr velikosti póru a molekuly adsorptivu, ale také povaha molekuly adsorptivu a tvaru póru. Přestože je výzkumu mechanismu adsorpce v mikroporézních materiálech věnována pozornost již více jak 40. let, jsou detailní představy o průběhu procesu stále předmětem diskusí a intenzivního výzkumu. Soudí se, že v případě štěrbinových mikropórů se vzdáleností stěn kolem dvojnásobku velikosti adsorptivu (*d*) a méně probíhá adsorpční proces mechanismem tzv. primárního zaplňování pórů, zatímco u mikropórů větších než *2d* se póry zaplňují tzv. sekundárním či kooperativním procesem. V případě válcových mikropórů se proces primárního zaplňování pórů uplatňuje až do průměru pórů rovných čtyřnásobku velikosti molekuly adsorptivu.

V průběhu minulých 50-ti let byla odvozena řada teorií pokoušejících se interpretovat adsorpční izotermy měřené na mikroporézních adsorbentech. Nejprve se jednalo o tzv. klasické metody založené na makroskopických, termodynamických teoriích předpokládajících, že vlastnosti adsorbátu v mikropórech jsou stejné jako vlastnosti objemového kapalného stavu adsorptivu za stejné teploty. Mezi tyto teorie patří Dubininova, Stoeckliho či Horvath-Kawazoeho. V 80. letech se začaly objevovat teorie založené na statistické mechanice, někdy označované také jako mikroskopické. Mezi tyto metody patří především DFT metody (Density Functional Theory, česky teorie hustotního funkcionálu), a metody molekulových simulací jako jsou Monte Carlo metody a metody molekulové dynamiky. V následujících odstavcích si některé z metod představíme podrobněji.

Dubinin-Stoeckliho teorie

Sovětský chemik M.M. Dubinin byl průkopníkem ve studiu adsorpce v mikroporézních adsorbentech. V teorii, kterou v roce 1947 pro popis adsorpce v mikropórech odvodil, využil dřívější Polanyiho potenciální teorie adsorpce a aplikoval ji na adsorpční data získaná na mikroporézních adsorbentech. Spolu s L.V. Radushkevichem definovali tzv. charakteristickou křivku zaplňování mikropórů ve formě

$$\frac{V}{V_0} = e^{-\left(\frac{A}{E}\right)^2} \tag{3.63}$$

kde V je zaplněný objem mikropórů, V_0 je celkový objem mikropórů, E je tzv. charakteristická energie pro daný systém a A je tzv. Polanyiho adsorpční potenciál (adsorpční afinita), který je definován jako:

$$A = -RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \tag{3.64}$$

Kombinací rovnice 3.62 a 3.63 dostaneme rovnici

$$\frac{V}{V_0} = e^{-\left(\frac{RT\ln\frac{p}{p_0}}{E}\right)^2} \tag{3.65}$$

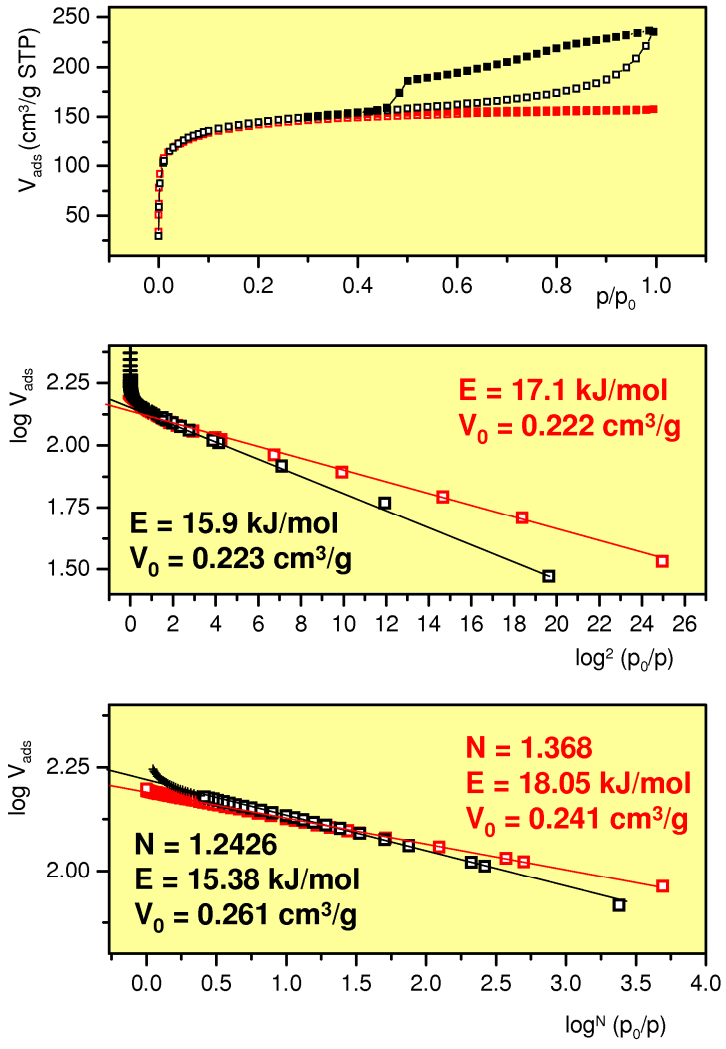
kterou po úpravě do následující formy nazýváme Dubinin-Radushkevichovou (DR) adsorpční izotermou

$$\log_{10}\left(\frac{V}{V_0}\right) = -D\log_{10}^2\left(\frac{p_0}{p}\right) \tag{3.66}$$

kde konstanta D je dána výrazem

$$D = 2.302\left(\frac{R\,T}{E}\right)^2 \tag{3.67}$$

Pokud tedy vyneseme experimentální data v souřadném systému $log_{10}\ (n_{ads})$ proti $log^2_{10}\ (p_0/p)$ získáme přímku v jejíž úseku nalezneme údaje o látkovém množství adsorptivu potřebném k zaplnění mikropórů, které lze přepočítat na objem mikropórů za předpokladu, že hustota adsorbátu v mikropórech je stejná jako hustota kapalného adsorptivu. Ve směrnici přímky pak nalezneme hodnotu charakteristické energie, která reprezentuje průměrnou volnou energii (Gibbsovu energii) adsorpce charakteristickou pro daný pár adsorbent-adsorptiv. Experimentální data získaná na velkém množství různých mikroporézních adsorbentů ukázala, že DR adsorpční izoterma vyhovuje popisu adsorpce na uhlíkových mikroporézních adsorbentech, zatímco na jiných typech adsorbentů (jako jsou mikroporézní siliky apod.) poskytuje tzv. DR graf lineární závislost pouze v omezeném rozsahu tlaků a např. v případě zeolitových adsorbentů je DR graf obecně v celém rozsahu tlaků nelineární (viz. Obr. 3.11).



Obrázek 3.11 Adsorpční izotermy (horní graf) vzorku aktivního uhlí (červená křivka) a mikroporézních nanovláken SiO_2 (černá křivka). Adsorpční data jsou zobrazeny prázdnými body, desorpční data plnými body. Dubinin-Radushkevichův graf (prostřední graf) s uvedenými hodnotami charakteristické energie a objemu mikropórů (barva stejná jako v horním obrázku). Dubinin-Astakhovův graf (dolní graf) opět s uvedenými parametry fitů pro oba typy adsorbentů.

Pro překonání tohoto nedostatku navrhl Dubinin spolu s dalším spolupracovníkem V.A. Astakhovem v roce 1970 úpravu DR adsorpční izotermy definováním obecnějšího vyjádření charakteristické křivky ve tvaru

$$\frac{V}{V_0} = e^{-\left(\frac{A}{E}\right)^N} \tag{3.68}$$

kde *N* je empirická konstanta a tato adsorpční izoterma bývá označována jako Dubinin-Astakhova (DA adsorpční izoterma). Analýzou rozsáhlého souboru experimentálních dat Dubinin zjistil, že hodnota parametru N leží v intervalu od 2 (původní DR adsorpční izoterma) do 6, přičemž zeolitovým materiálům a některým uhlíkovým molekulovým sítům vyhovuje hodnota N kolem 3. Velmi často však dosahovala hodnota parametru *N* hodnot necelých čísel a není tedy fyzikálně interpretovatelná.

K překonání těchto těžkostí s interpretací, navrhl H.F. Stoeckli teorii, podle které DR adsorpční izoterma vyhovuje pouze mikroporézním uhlíkovým adsorbentům s velmi úzkou distribucí velikostí mikropórů. Na základě této myšlenky navrhl popsat celou adsorpční izotermu součtem dílčích příspěvků pocházejících z malých skupin mikropórů o velmi podobné velikosti, v nichž je adsorpce popsatelná DR adsorpční izotermou. Pak je celkové naadsorbované množství dáno výrazem

$$V = \sum_j V_{0,j}\, e^{-D_j \log_{10}^2\left(\frac{p_0}{p}\right)} \tag{3.69}$$

kde $V_{0,j}$ reprezentuje objem pórů j-té skupiny pórů a D_j je pak konstantou charakterizující charakteristickou energii (E_j) adsorpce v dané skupině pórů. V případě kontinuální (spojité) distribuce velikostí mikropórů přechází součet v integrál

$$V = \int_0^\infty f(D)\, e^{-D \log_{10}^2\left(\frac{p_0}{p}\right)}\, dD \tag{3.70}$$

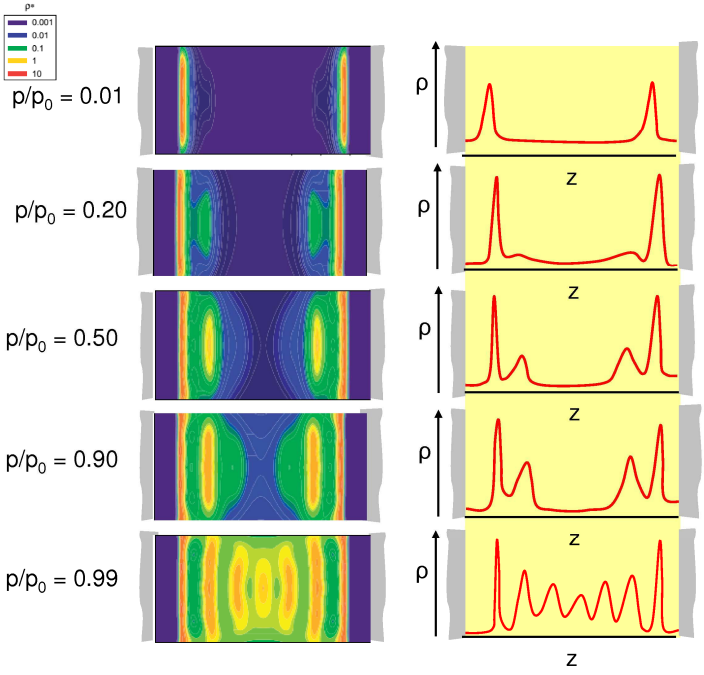
Člen *f(D)* v rovnici 3.69 je distribuční funkce velikostí mikropórů. V případě, že by distribuční funkce měla charakter Gaussovy křivky, bylo by možné ji vyjádřit v analytické podobě. Bylo by tak v postatě možné elegantně získat informace o rozdělení velikosti mikropórů z adsorpčních dat, avšak musíme mít na paměti, že tyto informace budou mít reálný smysl pouze v případě, že v systému skutečně platí Dubinin-Radushkevichova teorie a ta je aplikovatelná pro všechny skupiny mikropórů a zároveň data neovlivňují další faktory jako je heterogenita povrchu atd. Tyto předpoklady však nejsou obvykle splněny a v současné době je pro výpočet distribuce velikosti pórů využívána řada jiných přístupů, jak o nich bude pojednáno v kapitole 7.

Moderní mikroskopické teorie adsorpce v mikropórech

DFT metody a metody výpočetních simulací se v průběhu posledních dvou desetiletí vyvinuly v mocné nástroje pro popis nejen adsorpčních dat, ale také fyzikálně chemických vlastností adsorbovaných fází uvnitř stísněného prostoru strukturních pórů porézních materiálů. Tyto metody dovolují vypočítat či nasimulovat rovnovážné hustotní profily adsorbované či kondenzované fáze na površích a v pórech adsorbentů, z nichž je možné získat informace o adsorpčních a desorpčních izotermách, teplech adsorpce, charakteru křivek rozptylu neutronů, transportních vlastnostech apod.

Prvotní studie adsorpce používající DFT a molekulárního modelování pomocí počítačových simulací se objevily v druhé polovině 80. let 20. století v pracích Tarazony, Gubbinse, Evanse a dalších. V průběhu 90. let byla vyvinuta metoda NL-DFT (Non Local Density Functional Theory) a potvrzena její správnost pomocí porovnání vypočítaných distribučních funkcí velikosti pórů v MCM-41 mesoporézních silikách a ZSM-5 zeolitu s experimentálně zjištěnými údaji o velikosti pórů z XRD a TEM, které nejsou závislé na charakteru adsorpční izotermy a pozice schodu kapilární kondenzace. Parametry interakcí adsorptiv – adsorptiv jsou obvykle určovány z vlastností kapalných stavů adsorptivu tak, aby bylo možné reprodukovat ze simulovaných dat základní vlastnosti kapalného stavu (rovnovážná křivka koexistence kapaliny a plynu, povrchové napětí atd.). Parametry interakce adsorptiv – adsorbent jsou obvykle získávány z adsorpčních dat na rovných površích neporézních materiálů. Pro vlastní simulaci adsorpčního chování je pak modelována situace, kdy je adsorptiv uvnitř jednotlivých pórů o dané geometrii (tvaru a velikosti). Např. štěrbinový pór je modelován dvěmi grafénovými deskami nekonečných velikostí oddělených od sebe jistou vzdáleností, která

charakterizuje velikost póru. Výsledek NL DFT výpočtů pak poskytuje hustotní profil adsorptivu v daném póru (viz. Obr. 3.12), který vykazuje charakteristické oscilace zobrazující jednotlivé adsorpční vrstvy.



Obrázek 3.12 Vypočítané rozložení lokální hustoty N_2 při adsorpci dusíku ve štěrbinovém póru o velikosti cca sedminásobku velikosti molekuly za teploty 77 K v závislosti na hodnotě relativního tlaku dusíku (převzato z práce J. Jagiella Adsorption Sci. Technol. 29 (2011) 769). V pravém sloupci jsou schématicky naznačeny průběhy hustot v řezu vedeném středem mapy v levém sloupci.

Grand kanonické Monte Carlo simulace jsou jednou z nejlepších současných metod pro studium adsorpce a dalších povrchových dějů. Tato technika simuluje stav adsorbované vrstvy, která je v rovnováze s nádrží kapalného adsorptivu. Generátor náhodných čísel náhodně pohybuje a rotuje s molekulami, čímž jsou simulovány jednotlivé konfigurace systému. Pohyby a konfigurace jsou pak na základě termodynamických kriterií (teploty a chemického potenciálu) posouzeny a buď přijaty či odmítnuty. Takovýchto konfigurací je generováno několik milionů, ty jsou pak průměrovány (na základě rovnic statistické mechaniky) a z nich je získán rovnovážný hustotní profil a tudíž adsorpční izoterma. Metoda molekulové dynamiky používá Newtonových pohybových zákonů pro určení trajektorie a rychlosti jednotlivých molekul v systému. Simulace nám poskytují jak informace o transportních dějích, tak i o rovnováze. Tato technika není užívána tak často jako Monte Carlo simulace, přesto poskytuje velice cenná a důležitá data pro pochopení studovaných povrchových dějů. Způsob jakým jsou z výpočetních metod, především z NL DFT, určovány distribuční křivky velikostí pórů a interpretovány adsorpční izotermy si podrobněji vysvětlíme v kapitole 7.

V předchozích odstavcích byla představena řada adsorpčních izoterem lišících se základními předpoklady kladenými na adsorpční systém. I když se jedná o široký výběr teorií a matematických modelů, je třeba mít na paměti, že zdaleka nebyl představen úplný výčet izoterem a mnoho dalších modelů a přístupů v tomto učebním textu nebylo zmíněno. Náš výběr se omezil jen na základní teoretické přístupy a modely nejčastěji užívané v běžné praxi. Mezi těmi přístupy, které do učebního textu nebyly zařazeny patří např. adsorpční izotermy odvozené ze základní Gibbsovy adsorpční izotermy aplikací různých stavových rovnic popisujících adsorbovaný stav.

Ke snadnější orientaci studentů v probírané problematice jsou v následující tabulce přehledně shrnuty všechny výše zmíněné a odvozené adsorpční izotermy. V tabulce jsou uvedeny základní formy matematických vztahů jednotlivých izoterem, čísla rovnic pod kterými byla izoterma prvně zmíněna v textu a uvedeny poznámky vztahující se k vlastnostem izoterem či předpokladům kladeným na adsorpční systém.

Tabulka 3.2: Komentovaný přehled adsorpčních izoterem (AI) uvedených v předchozím textu.

Název	Rovnice	Poznámky
Henryho AI	$\Theta = b\ p$	rovnice 3.26, charakteristická pro velmi slabě interagující systémy, lze odvodit z Gibbsovy AI za předpokladu ideálního stavového chování adsorbované vrstvy
Langmuirova AI	$\Theta = \frac{b\ p}{1+b\ p}$	rovnice 3.24, popis adsorpce do monovrstvy na idealizovaném homogenním adsorbentu
Freundlichova AI	$n_{ads} = k_{fr}\ p^{\frac{1}{n_{fr}}}$	rovnice 3.30, úprava Langmuirovy rovnice , exponenciální pokles adsorpčního tepla, nevykazuje Henryho oblast ani saturační plato
Sipsova (L-F) AI	$\Theta = \frac{(b\ p)^{\frac{1}{n}}}{1+(b\ p)^{\frac{1}{n}}}$	rovnice 3.34, kombinace Langmuirovy a Freundlichovy AI, nevykazuje Henryho oblast, ale má saturační plato, parametr n charakterizuje míru heterogenity adsorpčních center
Těmkinova AI	$\Theta = A \ln(B\ p)$	rovnice 3.35, úprava Langmuirovy rovnice , lineární pokles adsorpčního tepla, nevykazuje Henryho oblast ani saturační plato
Tóthova AI	$\Theta = \frac{b\ p}{\left[1+(b\ p)^t\right]^{1/t}}$	rovnice 3.39, vykazuje Henryho oblast i saturační plato, velmi dobře popisuje adsorpční data na heterogenních adsorbentech (zeolity, oxidy kovů,...), parametr *t* charakterizuje míru heterogenity
B.E.T. AI	$n_{ads} = n_{ads,m}\frac{C\ x}{(1-x)(1-x+C\ x)},\ x = \frac{p}{p_0}$	rovnice 3.60, základní AI pro popis vícevrstvé fyzisorpce odvozená na rovinném povrchu neporézních adsorbentů, nejpoužívanější AI - určení specifické plochy povrchu
Anderson-Brunauerova AI	$n_{ads} = n_{ads,m}\frac{C\ x}{(1-x)(1-x+C\ x)},\ x = \frac{k\ p}{p_0}$	rovnice 3.61, upravená B.E.T. na omezený počet adsorpčních vrstev
N-B.E.T. AI	$n_{ads} = n_{ads,m}\ \frac{C\ x}{1-x}\ \frac{1-(N+1)\ x^N + N\ x^{N+1}}{1+(C-1)\ x - C\ x^{N+1}}$	rovnice 3.62, upravená B.E.T. na omezený počet adsorpčních vrstev
Dubinin-Radushkevichova (DR) AI	$\log_{10}\left(\frac{V}{V_0}\right) = -D\log_{10}^2\left(\frac{p_0}{p}\right)$	rovnice 3.66, popis zaplňování mikropórů aplikací Polányiho adsorpčního potenciálu, vhodná pro popis adsorpce v aktivním uhlí
Dubinin-Astakhova (DA) AI	$\log_{10}\left(\frac{V}{V_0}\right) = -D\log_{10}^N\left(\frac{p_0}{p}\right)$	rovnice 3.68, korekce DR AI vhodná pro popis adsorpce v zeolitech a uhlíkových molekulových sítech
Stoeckliho AI	$V = \sum_j V_{0,j}\ e^{-D_j \log_{10}^2\left(\frac{p_0}{p}\right)}$	aplikace DR AI pro mikroporézní adsorbenty s distribucí velikostí pórů

4
Experimentální metody studia adsorpce

Cílem této kapitoly je představit základní a nejčastěji užívané metody studia adsorpčních rovnováh na fázovém rozhraní pevná látka - plyn. Budou představeny experimentální techniky jak pro určení adsorpčních izoterem tak i energií adsorpce. Podrobněji budou uvedeny fyzikální principy a průběhy typických experimentů prováděných volumetricko/manometrickou technikou, gravimetrií, kombinací volumetricko/manometrické techniky se spektroskopickými technikami, ale také teplotně programovanými a chromatografickými (či jinak řečeno průtokovými) technikami. U každé z experimentálních technik budou diskutovány její výhody a nevýhody a případné zdroje nepřesností. Budou zde zmíněny obecné zásady správné laboratorní praxe i speciální požadavky kladené na adsorpční měření. V závěru kapitoly budou podrobněji diskutovány klíčové kroky při plánování a provádění adsorpčních experimentů a uvedeny doporučení vycházející z mé experimentální praxe a zkušeností.

4.1 Úvodní poznámky

Informace o adsorpční rovnováze, adsorbovaném množství či adsorpčním teple můžeme získat různými experimentálními technikami, které se liší způsobem a podmínkami provedení i tím, z jakých experimentálních dat informace získáváme. Obecně lze rozdělit techniky podle toho na jakou část adsorpčního systému se daná experimentální technika zaměřuje na :

1) *Experimentální metody studující plynnou fázi* – tyto metody jsou založeny na sledování tlaku či složení plynné fáze a ze změn těchto veličin na základě látkové bilance můžeme získat údaje o naadsorbovaném množství. Takovou technikou je např. volumetrie.

2) *Experimentální metody studující pevnou fázi* – tyto metody sledují charakteristické vlastnosti pevné fáze, které se vlivem vzniku adsorbované fáze mění a jejich změna je úměrná množství adsorbátu na povrchu. Takovými vlastnostmi pevné fáze jsou např. hmotnost, dielektrická konstanta, magnetická susceptibilita a pod. Typickým zástupcem těchto technik je např. gravimetrie.

3) *Experimentální metody studující adsorpční vrstvu na povrchu pevné látky* – mezi tyto metody patří experimentální techniky selektivně citlivé na povrchové vrstvy, jakými jsou především různé typy spektroskopických technik. Mezi velmi hojně užívané spektroskopické techniky patří bezesporu infračervená (IČ) spektroskopie.

Z hlediska experimentálního provedení lze rozlišit (i) *rovnovážné (stacionární) metody* založené na studiu ustáleného rovnovážného stavu a jeho změnách v závislosti na vnějších podmínkách a (ii) *dynamické (kinetické) metody* zkoumající rychlost s jakou se systém k rovnováze blíží - často se rovnovážný stav vypočítává z těchto kinetických data bez nutnosti čekat na skutečné ustavení rovnováhy v adsorpčním systému. Obě tyto varianty experimentálních metod mohou být provedeny (A) *staticky* kdy dochází k jednorázové změně vnějších podmínek (změna tlaku, změna teploty, ..) a pro experimentální změření celé rovnovážné křivky (např. adsorpční izotermy) je třeba provést tento elementární experimentální krok vícekrát (krok za krokem měnit klíčovou veličinu) nebo (B) *průtokově* kdy je experiment prováděn za průtoku či nátoku adsorptivu, směsi adsorptivů či směsi adsorptivu a inertního plynu. Průtokové experimentální uspořádání se nejvíce blíží reálnému provedení adsorpčních technologií v praxi a proto bývá velmi často užíváno v chemicko-inženýrských testech a výzkumech, zatímco statické provedení experimentu je vhodné především pro fundamentální studie základního výzkumu struktury a vlastností povrchů pevných látek. Adsorpční studie samozřejmě bývají realizovány v širokém intervalu tlaků a teplot. Běžné jsou studie za vakua či podtlaku i za velmi vysokých tlaků (v poslední době především s souvislosti s výzkumem ukládání a transportu různých typů plynů) a to při teplotách od velmi nízkých (např. pod teplotou kapalného dusíku – 77 K) až po vysoké teploty v případě např. disociativních chemisorpcí.

V průběhu posledních 120 let velmi intenzivního výzkumu adsorpce byla vyvinuta řada experimentálních technik, jejich kombinací a modifikací. Není v možnostech těchto skript, a ani to není účelem, detailně se zabývat všemi technikami které byly vyvinuty. V následujících kapitolách bude pojednáno o nejčastěji užívaných a nejrozšířenějších typech experimentálních přístupů k získání informací o adsorpčních rovnováhách.

4.2 Volumetricko-manometrická metoda

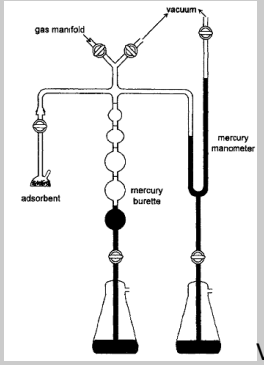
Tato metoda je založena na měření tlaku plynu v aparatuře s kalibrovanými a konstantními objemy při známé a regulované teplotě. Princip metody spočívá v expanzi adsorptivu o známém množství do nádoby s adsorbentem. Adsorptiv se v rovnováze bude částečně vyskytovat v plynné fázi a část bude adsorbována na povrchu adsorbentu. Ze změřených změn tlaku je možné pomocí látkové bilance určit množství adsorbovaného plynu. Klíčovou veličinou jsou tedy měřené tlaky a metoda by tedy měla být označována jako *manometrie*. Přesto je silně zakořeněný název volumetrie, který má historické kořeny (viz. rámeček s poznámkou dále).

Plynová adsorpční manometrie je nejčastěji používanou technikou pro měření adsorpčních dat. Je velice jednoduchá a efektivní. Schématické znázornění základní konstrukce manometrické aparatury je uvedeno na Obr. 4.1. Aparatura principiálně sestává z následujících částí:

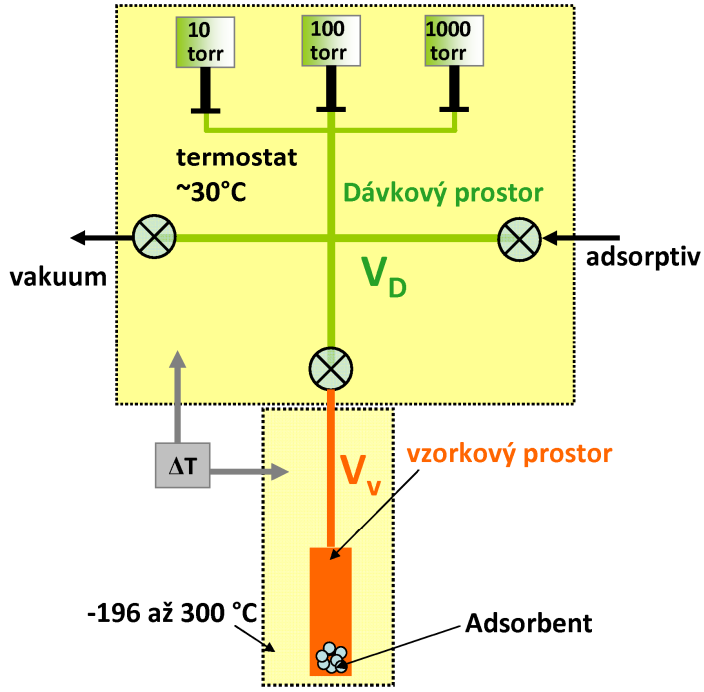
- zásobník adsortivu – může to být nádoba naplněná plynem na cca atmosférický tlak či tlaková láhev připojená přes redukční ventil k aparatuře, nebo také nádobka s kapalinou v rovnováze s nasycenými parami, které lze do vakuové aparatury dávkovat za dodržení zásady, že teplota v aparatuře musí být minimálně stejná, ale raději vyšší než teplota zásobníku kapaliny
- zdroj vakua – obvykle vakuové pumpy či vývěvy, liší se mezním tlakem či kvalitou vakua a také tím, zda hrozí kontaminace aparatury cizorodými látkami (např. olejovými parami z olejové vývěvy). Kvalitní aparatury pro používají tzv. turbomolekulárních pump s membránovými vývěvami jako zdrojem předvakua. Pro rutinní či hrubé experimenty se někdy používá olejových rotačních vývěv s filtry pro záchyt olejových par.
- dávkový prostor – prostor o přesně změřeném objemu (V_D), ve kterém se připravují jednotlivé dávky adsorptivu před expanzí do vzorkového prostoru. Tento objem je přesně kalibrován (viz. dále)

- tlakové senzory – v dnešní době existuje celá řada různých typů tlakových senzorů a to jak absolutních (měří absolutní hodnotu tlaku) tak differenčních (detekujících velice přesně tlakové rozdíly ve dvou částech aparatury). Pro účely manometrických adsorpčních experimentů se obvykle používají kapacitní membránové senzory. Velmi často je aparatura osazena několika senzory s různým měřícím rozsahem a tudíž i přesností a rozlišením a to z důvodu dosažení maximální přesnosti měření v celém intervalu tlaků. Obvykle jsou senzory umístěny v dávkovém prostoru, někdy je ale konstrukce aparatury koncipována tak, že jak dávkový prostor tak vzorkový prostor mají své tlakové senzory.
- vzorkový prostor – nádoba či kyveta s adsorbentem. Volný objem této části aparatury (V_v) zvaný také někdy mrtvý objem (dead volume) je třeba při každém experimentu stanovit znovu, protože každý adsorbent zaujímá v kyvetě jiný objem (to je dáno rozdílnými navážkami, hustotami či porozitou adsorbentu). Tato část aparatury je termostatována na teplotu při které je adsorpce měřena. Ta může být výrazně odlišná od teploty zbytku aparatury a teplotní gradient může dosahovat hodnot až 100 °C/cm.
- vakuové kohouty – jednotlivé části aparatury jsou odděleny vakuovými kohouty, aby bylo možné část aparatury evakuovat, či naplnit adsorptivem atd. Kohouty mohou být manuální, elektricky či pneumaticky ovládané.

Poznámka: Plynová adsorpční manometrie patří mezi nejstarší používané metody pro určení adsorpční izotermy. Tuto metody ve svých výzkumech používal I. Langmuir (1915) i tým Brunauera a Emmetta (1937). Ještě před Langmuirem tento experimentální postup používal W. Ostwald (1905) a Chappius (1881), zaznamenán byl však již v pracích C.W. Scheeleho v roce 1777. V minulosti bylo principu této metody používáno pro určení objemu velmi složitých objektů jakými byly např. schránky mořských ježků nebo hlaviček květáku. Speciální aparaturu pro tyto účely sestavil a detailně popsal kolem roku 1940 R.W Pohl a nazýval ji „volumimeter“. Výraz „volumetrické stanovení“ adsorpční izotermy pochází z dob, kdy bylo používáno rtuťové byrety ke stanovení objemu plynů. Ještě dodnes přežívá další historický artefakt z té doby a to uvádění naadsorbovaného množství v objemových jednotkách (cm^3/g STP). V dnešní době se již rtuťových byret nepoužívá a tudíž by ani technika neměla být nazývána volumetrií, ale manometrií, jelikož je zcela založena na precizním měření tlaků tlakovými senzory a ne měřením objemů.



Volumetrická aparatura pro měření fyzikální adsorpce (Emmett, 1942)



Obrázek 4.1 Schématický nákres statické volumetrické (manometrické) aparatury.

Pro jednodušší vysvětlení principu měření na manometrické aparatuře předpokládejme, že budeme stanovovat adsorbované množství jistého adsorptivu v kontaktu s jistým, blíže neurčeným adsorbentem za stejné teploty (T), na kterou je termostatován dávkový prostor a celá aparatura je na počátku experimentu zcela evakuována. Experiment probíhá tak, že do dávkového prostoru napustíme jisté množství adsorptivu, které je charakterizováno ustáleným tlakem p_1. Po ustálení signálu z tlakových senzorů otevřeme kohout oddělující vzorkový a dávkový prostor a necháme adsorptiv expandovat do vzorkového prostoru. Tlak tedy bude s časem klesat z hodnoty p_1 na rovnovážnou hodnotu p_{x1}, které dosáhne po jisté době nezbytné pro ustavení rovnováhy. Tato doba může trvat od několika minut až po řadu hodin v závislosti na adsorpčním systému a nelze ji předpovědět předem (viz. poznámky k praktickému provedení experimentů dále v kapitole 4.7). Naadsorbované množství pak získáme z látkové bilance dle následujících vztahů:

$$n_{D1} = n_{f1} + n_1 \tag{4.1}$$

kde n_{D1} je látkové množství adsorptivu v dávce, n_{f1} je látkové množství adsorptivu zbývající v plynné fázi po ustavení rovnováhy a n_1 je látkové množství adsorptivu, které se naadsorbovalo na povrch adsorbentu za rovnovážného tlaku p_{x1}. Látková množství v rovnici 4.1 lze prostřednictvím stavových rovnic vyjádřit pomocí experimentálně měřených veličin. Obvykle je neidealita stavového chování adsorptivu za experimentálních podmínek vyjádřena pomocí tzv. koeficientu neideality (viriálového rozvoje) prostřednictvím vztahu

$$n = \frac{pV}{RT}(1+\alpha p) \tag{4.2}$$

kde α je koeficient neideality

nebo pomocí kompresibilitního faktoru $Z(p,T)$:

$$n = \frac{pV}{Z(p,T)\,R\,T} \tag{4.3}$$

Pokud použijeme stavové rovnice 4.3 a dosadíme do látkové bilance v manometrické aparatuře (rovnice 4.1) dostaneme výraz

$$\frac{p_1 V_D}{Z(p_1,T)\,R\,T} = \frac{p_{x1}\,(V_D + V_V)}{Z(p_{x1},T)\,R\,T} + n_1 \tag{4.4}$$

kde V_D je objem dávkového prostoru, V_V je objem vzorkového prostoru, p_1 je tlak adsorptivu v dávkovém prostoru před expanzí do vzorkového prostoru a p_{x1} je rovnovážný tlak po expanzi adsorptivu do vzorkového prostoru. Jednoduchou úpravou tak dostaneme výraz, který nám poskytuje informace o naadsorbovaném množství pomocí experimentálně dostupných dat

$$n_1 = \frac{p_1 V_D}{Z(p_1,T)\,R\,T} - \frac{p_{x1}\,(V_D + V_V)}{Z(p_{x1},T)\,R\,T} \tag{4.5}$$

Rovnice 4.5 nám tedy určuje látkové množství, které se naadsorbuje na studovaném adsorbentu za rovnovážného tlaku p_{x1} a teploty T.

V následujícím kroku bychom v dávkovém prostoru připravili druhou dávku, tedy napustili bychom do tohoto prostoru adsorptiv o tlaku p_2 a po ustálení bychom jej nechali opět expandovat do vzorkového prostoru. Po dosažení rovnováhy se v aparatuře ustaví rovnovážný tlak p_{x2}. Naadsorbované množství lze spočítat z experimentálních data na základě látkové bilance

$$n_{D2} + n_1 + n_{f1} = n_{f2} + n_2 \tag{4.6}$$

kde n_{f1}, n_1 jsou látková množství adsorptivu v plynné fázi a adsorbátu na povrchu adsorbentu po ustálení rovnováhy v první dávce (viz. rovnice 4.4. a 4.5), n_2 je naadsorbované látkové množství po ustálení v druhé dávce, n_{f2} je látkové množství adsorptivu zůstávající v plynné fázi po ustálení rovnováhy v druhé dávce a n_{D2} je přírůstek látkového množství adsorptivu v systému v druhé dávce, které lze vyjádřit následovně:

$$n_{D2} = \frac{p_2 V_D}{Z(p_2,T)\,R\,T} - \frac{p_{x1} V_D}{Z(p_{x1},T)\,R\,T} \tag{4.7}$$

Přírůstek naadsorbovaného množství v druhém kroku $(n_2\text{-}n_1)$ lze vyjádřit z rovnice 4.6 pomocí rovnice 4.7 následovně

$$n_2 - n_1 = n_{D2} + n_{f1} - n_{f2} = \frac{p_2 V_D}{Z(p_2,T)\,R\,T} - \frac{p_{x1} V_D}{Z(p_{x1},T)\,R\,T} + \frac{p_{x1}(V_D + V_V)}{Z(p_{x1},T)\,R\,T} - \frac{p_{x2}(V_D + V_V)}{Z(p_{x2},T)\,R\,T} \tag{4.8}$$

$$n_2 - n_1 = \frac{p_2 V_D}{Z(p_2,T)\,R\,T} + \frac{p_{x1} V_V}{Z(p_{x1},T)\,R\,T} - \frac{p_{x2}(V_D + V_V)}{Z(p_{x2},T)\,R\,T}$$

Hodnotu přírůstku naadsorbovaného množství vyčíslenou dle rovnice 4.8 lze přičíst k předchozí hodnotě naadsorbovaného množství, které bylo vyčísleno rovnicí 4.5, a získáme tak hodnotu naadsorbovaného množství za rovnovážného tlaku p_{x2} a teploty T. Zcela analogicky bychom mohli vyjádřit látkové bilance v i-tém kroku experimentu

$$n_i - n_{i-1} = n_{D\,i} + n_{f\,i-1} - n_{f\,i} = \frac{p_i V_D}{Z(p_i,T)\,R\,T} - \frac{p_{x\,i-1} V_D}{Z(p_{x\,i-1},T)\,R\,T} + \frac{p_{x\,i-1}(V_D + V_V)}{Z(p_{x\,i-1},T)\,R\,T} - \frac{p_{xi}(V_D + V_V)}{Z(p_{xi},T)\,R\,T} \tag{4.9}$$

$$n_i - n_{i-1} = \frac{p_i V_D}{Z(p_i,T)\,R\,T} + \frac{p_{x\,i-1} V_V}{Z(p_{x\,i-1},T)\,R\,T} - \frac{p_{xi}(V_D + V_V)}{Z(p_{xi},T)\,R\,T}$$

kde p_i je tlak napuštěný do dávkového prostoru v i-té dávce, p_{xi} je rovnovážný tlak ustálený po i-té dávce, p_{xi-1} rovnovážný tlak v (*i-1*) dávce, n_i naadsorbované množství odpovídající rovnovážnému tlaku p_{xi}, n_{i-1} je naadsorbované množství odpovídající rovnovážnému tlaku p_{xi-1}. Z popisu procedury měření na volumetrické aparatuře tedy vyplývá, že časový průběh tlaků v dávkovém prostoru a ve vzorkovém prostoru by mohl vypadat tak jak je schématicky znázorněno na Obr. 4.2.

Je třeba zmínit, že zcela obdobným způsobem je možné experimentálně změřit desorpční větev isotermy. V takovém případě do dávkového prostoru adsorptiv nepřidáváme, ale ubíráme jej, tzn. že dávkový prostor evakuujeme nebo v něm snižujeme tlak na určitou zvolenou hodnotu a tím snižujeme množství adsorptivu v systému. Po otevření kohoutu a propojení dávkového a vzorkového prostoru tak dojde k expanzi plynu ze vzorkového do dávkového prostoru, sníží se tlak v systému a tím dojde k desorpci látky z adsorbentu. Adsorbát bude desorbovat tak dlouho, dokud se tlak v aparatuře a naadsorbované množství na povrchu adsorbentu nedostanou opět do rovnováhy. Výpočet aktuálního adsorbovaného množství pak opět vychází z bilance adsorptivu na zákaldě změřených tlaků.

Stejně tak by bylo možné odvodit látkové bilance v jednotlivých dávkách pomocí viriálové stavové rovnice 4.2 (viz. poznámka v rámečku níže).

Poznámka: V případě, že budeme stavové chování plynu popisovat pomocí viriální stavové rovnice (viz. rovnice 4.2) získáme zcela stejným odvozením jako v hlavním textu následující vztahy

1. dávka: látková bilance v rovnici 4.1 lze po dosazení viriálních rovnic zapsat ve tvaru

$$\frac{p_1 V_D}{RT}(1+\alpha p_1) = \frac{p_{x1}(V_D+V_V)}{RT}(1+\alpha p_{x1}) + \mathrm{n}_1$$

naadsorbované množství v první dávce pak lze napočítat dle vztahu

$$n_1 = \frac{V_D}{RT}\left[p_1(1+\alpha p_1) - p_{x1}(1+\alpha p_{x1})\right] - \frac{V_V}{RT}\left[p_{x1}(1+\alpha p_{x1})\right]$$

v následující dávce pak bude možné látkovou bilanci dle rovnice 4.6 v kombinaci s rovnicí 4.2 zapsat následovně

$$n_2 - n_1 = n_{D2} + n_{f1} - n_{f2} = \frac{p_2 V_D}{RT}(1+\alpha p_2) - \frac{p_{x1} V_D}{RT}(1+\alpha p_{x1}) + \frac{p_{x1}(V_D+V_V)}{RT}(1+\alpha p_{x1}) - \frac{p_{x2}(V_D+V_V)}{RT}(1+\alpha p_{x2})$$

a po úpravě dostaneme

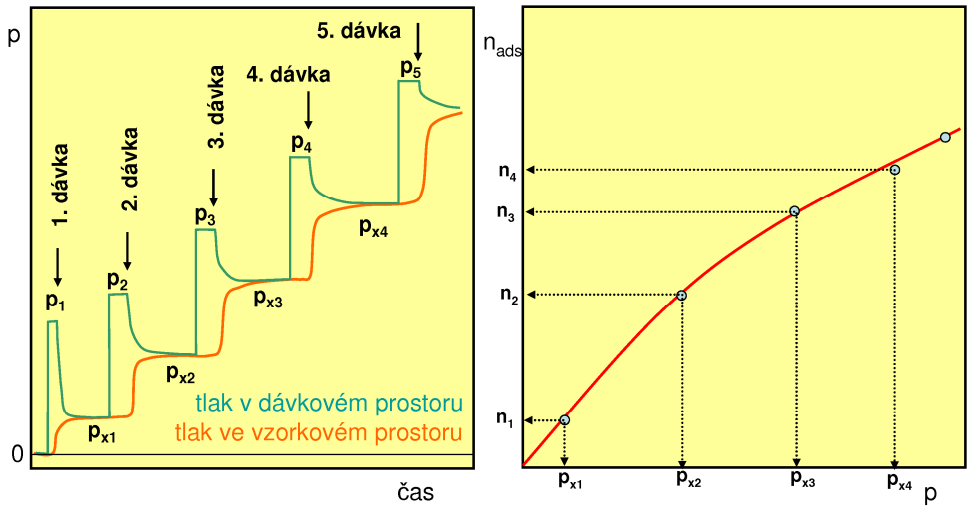
$$n_2 - n_1 = \frac{V_D}{RT}\left[p_2(1+\alpha p_2) - p_{x2}(1+\alpha p_{x2})\right] + \frac{V_V}{RT}\left[p_{x1}(1+\alpha p_{x1}) - p_{x2}(1+\alpha p_{x2})\right]$$

a pro i-tou dávku pak

$$n_i - n_{i-1} = \frac{V_D}{RT}\left[p_i(1+\alpha p_i) - p_{xi}(1+\alpha p_{xi})\right] + \frac{V_V}{RT}\left[p_{x\,i-1}(1+\alpha p_{xi-1}) - p_{xi}(1+\alpha p_{xi})\right]$$

význam jednotlivých členů je stejný jako v případě rovnic 4.5 – 4.9

Jak je z předchozích rovnic patrné, k určení naadsorbovaného množství je třeba znát (i) teplotu v aparatuře, která je snadno měřitelná a často regulována, protože aparatura bývá termostatována, (ii) tlaky v dávkovém a vzorkovém prostoru před a po expanzi dávky, což jsou hlavní měřené veličiny, a (iii) objemy dávkového a vzorkového prostoru, které jsou určovány postupem, který bude zmíněn v následujícím textu.



Obrázek 4.2 Schématický nákres časového průběhu tlaků v dávkovém a vzorkovém prostoru (levý graf) při experimentálním měření izotermy na manometrické aparatuře. Z bilančních rovnic vypočítané naadsorbované množství pak spolu s rovnovážnými tlaky p_{xi} poskytuje adsorpční izotermu (graf vpravo).

Přesné určení objemů jednotlivých částí manometrické aparatury je klíčovou záležitostí mající zásadní vliv na přesnost měřených dat. Přímé určení objemů pomocí tekutiny s přesně známou hustotou, která by vyplnila celý kalibrovaný prostor aparatury a vážením bylo určeno, kolik tekutiny k zaplnění bylo třeba, nepřipadá v úvahu z několika důvodů: (i) vlastní aparatura či její kalibrovaná část jsou dost rozměrné a jen velmi těžko se umísťují na dostatečně citlivé a přesné váhy, (ii)váha aparatury značně převyšuje váhu plynu, který by byl do aparatury napuštěn, čímž bychom měření zatížili velkou chybou, (iii) použití tekutin s výrazně vyšší hustotou (např. rtuti nebo vody) není praktické a ani vhodné, protože tlakové měrky a kohouty, jenž na aparatuře jsou by, kontakt s kapalinami mohl poškodit, navíc bychom měli velký problém se přesvědčit, že je kapalinou vyplněn celý objem aparatury (nikde nezůstává vzduchová bublinka atd.). Proto se používá nepřímých metod určení objemu pomocí těles s definovaným objemem nebo kalibračních nádob. Stanovení objemu dávkového prostoru pak probíhá pomocí expanze plynu o známém stavovém chování u kterého nepředpokládáme adsorpci na stěny nádoby, často se tedy používá helium nebo dusík.

V případě použití nádoby s definovaným objemem se postupuje tak, že k aparatuře místo kyvety se vzorkem připojíme tuto nádobu, celou aparaturu evakuujeme, pak uzavřeme kohout oddělující dávkový prostor a kalibrační nádobu a do dávkového prostoru (V_D) napustíme zvolený plyn o tlaku $p_{poč}$. Pak propojíme dávkový a kalibrační prostor o známém objemu V_K a expanzí plynu do kalibrační nádoby dojde k poklesu tlaku na hodnotu p_x. Objem dávkového prostoru (V_D) pak vypočítáme z látkové bilance použitím viriální stavové rovnice dle vztahu

$$\frac{p_{poč}\,V_D}{RT}(1+\alpha p_{poč}) = \frac{p_x\,(V_D+V_K)}{RT}(1+\alpha p_x) \qquad (4.10)$$

Matematickou úpravou rovnice 4.10 můžeme vyjádřit objem dávkového prostoru

$$V_D = \frac{p_x\,(1+\alpha p_x)}{p_{poč}\,(1+\alpha p_{poč}) - p_x\,(1+\alpha p_x)}\,V_K \qquad (4.11)$$

V případě, že nemáme k dispozici kalibrační nádobu s přesně definovaným objemem, můžeme určit objem dávkového prostoru pomocí pevného tělesa s definovaným objemem, který je možné určit některou ze standardních metod. Vhodné jsou z tohoto hlediska kvalitní kulová ložiska, která mají přesně definovaný tvar i rozměr s velkou přesností, takže jejich objem lehce získáme výpočtem

z geometrické představy. V takovém případě k aparatuře připojíme kyvetu (či jinou vhodnou nádobku) s neznámým objemem V_2 a provedeme stejný expanzní experiment jako v případě použití kalibrační nádobky. Z tohoto experimentu však objem dávkového prostoru nevypočítáme protože máme dvě neznámé (V_2 a V_D). Proto musíme provést ještě druhý experiment, ve kterém změníme objem systému vložením definovaného tělesa o objemu V_x do kyvety, takže její objem nyní bude (V_2-V_x). V tomto uspořádání provedeme opět expanzní experiment a získáme tak dvě rovnice o dvou neznámých, z jejichž řešení získáme hodnoty neznámých objemů V_2 a V_D.

$$\text{1.experiment:}\quad \frac{p_1 V_D}{RT}(1+\alpha p_1) = \frac{p_{x1}(V_D+V_2)}{RT}(1+\alpha p_{x1})$$

$$\text{2. experiment:}\quad \frac{p_2 V_D}{RT}(1+\alpha p_2) = \frac{p_{x2}(V_D+V_2-V_x)}{RT}(1+\alpha p_{x2}) \tag{4.12}$$

kde p_1 je počáteční tlak v dávkovém prostoru před expanzí v 1. experimentu, p_{x1} je ustálený tlak po expanzi v 1. experimentu, V_2 je objem kyvety či nádobky, p_2 je počáteční tlak v dávkovém prostoru před expanzí v 2. experimentu (s definovaným tělesem o objemu V_x) a p_{x2} je ustálený tlak po expanzi v 2. experimentu.

Jakmile máme objem jisté části aparatury známý (obvykle to bývá dávkový prostor), máme možnost pomocí tohoto známého objemu V_D určit i objem kyvety (tedy vzorkového prostoru, V_V). Jak již bylo zmíněno, V_V kalibrace musí být provedena v každém experimentu, jelikož každá použitá kyveta (i když jsou to průmyslově vyráběné kyvety, které vypadají na první pohled zcela shodné) má objem mírně odlišný od ostatních a navíc každý vzorek bude v tomto prostoru zaujímat jiný objem (jiná navážka, jiná hustota, jiná porozita atd..). Volný objem vzorkového prostoru je obvykle stanoven pomocí experimentu za použití helia, které je dostatečně inertní. Za předpokladu, že se helium na adsorbent neadsorbuje a adsorpce bude probíhat za stejné teploty jako je teplota dávkového prostoru (T), můžeme volný objem V_f vzorkového prostoru určit z látkové bilance po provedení expanze helia o tlaku $p_{poč}$ z dávkového prostoru o objemu V_D do vzorkového prostoru, kde se ustaví tlak p_{kon}, dle bilanční rovnice shodné s rovnicí 4.10

$$\frac{p_{poč} V_D}{RT}(1+\alpha p_{poč}) = \frac{p_{kon}(V_D+V_f)}{RT}(1+\alpha p_{kon}) \tag{4.13}$$

ze které vyplývá, že volný objem V_f je roven

$$V_f = \frac{p_{poč}(1+\alpha p_{poč}) - p_{kon}(1+\alpha p_{kon})}{p_{kon}(1+\alpha p_{kon})} V_D \tag{4.14}$$

V případě, že expanzní experimenty jsou prováděny za dostatečně vysokých teplot (blízkých laboratorní teplotě) a nízkých tlaků, bývá často rovnice 4.14 zjednodušována zanedbáním koeficientu neideality α a tudíž použitím stavové rovnice ideálního plynu. Jestliže předpokládáme, že helium nepodléhá žádné adsorpci, je objem V_f roven celkovému volnému objemu včetně objemu pórů uvnitř porézních částic a kvantitativní údaje z manometricko/volumetrických experimentů tak reprezentují Gibbsův povrchový přebytek.

V případě, že teplota vzorku ve vzorkovém prostoru je jiná než teplota dávkového prostoru, je situace výrazně složitější, protože část kyvety se nachází při teplotě dávkového prostoru (T_D) a část při teplotě vzorku (T_V). Navíc zde existuje jistá přechodná oblast s teplotním gradientem. V takovém případě probíhá určení volného objemu expanzí helia ve dvou krocích:

1) Helium necháme expandovat z počátečního tlaku ($p_{poč}$) ustáleného v dávkovém prostoru při teplotě T_D do vzorkového prostoru při laboratorní teplotě T_{ok} na tlak p_2.

2) Poté kyvetový prostor vytemperujeme na teplotu, při které budeme provádět vlastní adsorpční experiment (T_{exp}) a necháme znovu ustavit rovnováhu, čímž se tlak helia v systému změní na hodnotu p_{fin}.

Za předpokladu, že teplotní gradient v přechodné části bude stále stejný, můžeme volný objem v systému formálně rozdělit na dvě části, které budou mít konstantní teplotu a to na objem dávkového prostoru V_D s teplotou T_D a fiktivní volný objem vzorkového prostoru za standardní teploty 273.15 K (T_{STD}) který určíme ze změn tlaku při expanzi do vzorkového prostoru při teplotě okolí T_{ok}, který označíme V_{RT} (určený experimentem v kroku 1) a fiktivní volný objem za standardní teploty získaný ze změn tlaku při změně teploty vzorkového prostoru z teploty okolí na teplotu, za které bude prováděn experiment T_{exp}, který označíme V_{exp} (určený experimentem v kroku 2). Vzhledem k tomu, že se jedná o fiktivní (či pracovní objemy), které neodpovídají skutečnému volnému objemu, budeme při jejich výpočtu z experimentálních dat považovat stavové chování helia za ideální. Rovněž předpokládáme, že helium se ani při T_{ok} ani při T_{exp} neadsorbuje. Za těchto předpokladů můžeme látkovou bilanci v 1. kroku experimentu popsat následující rovnicí:

$$\frac{p_{poč}\,V_D}{RT_D} = \frac{p_2\,V_D}{RT_D} + \frac{p_2\,V_{RT}}{RT_{STD}} \tag{4.15}$$

a z této rovnice pak vyjádřit fiktivní volný objem V_{RT} následovně:

$$V_{RT} = V_D\left[\frac{p_{poč}}{p_2} - 1\right]\frac{T_{STD}}{T_D} \tag{4.16}$$

Obdobně pak můžeme popsat látkovou bilanci a fiktivní volný objem V_{exp} při ustavení teploty T_{exp}, při které bude prováděn experiment:

$$\frac{p_{poč}\,V_D}{RT_D} = \frac{p_{fin}\,V_D}{RT_D} + \frac{p_{fin}\,V_{\exp}}{RT_{STD}} \tag{4.17}$$

$$V_{\exp} = V_D\left[\frac{p_{poč}}{p_{fin}} - 1\right]\frac{T_{STD}}{T_D} \tag{4.18}$$

Pro vlastní výpočet látkového množství plynu ve volném objemu pak nadefinujeme korekční faktor V_{kor}, který je definován takto:

$$V_{kor} = \frac{V_{\exp} - V_{RT}}{1 - \dfrac{T_{\exp}}{T_{OK}}} \tag{4.19}$$

a pomocí něj pak látkové množství volného plynu v systému určíme z viriální rovnice takto:

$$n_f = \frac{p}{RT_{STD}}(V_{\exp} + \alpha p V_{kor}) \tag{4.20}$$

nebo přímo z reálné stavové rovnice:

$$n_f = \frac{p}{RT_{STD}}\left(\frac{V_{\exp}}{Z(p,T_{\exp})} + \frac{V_{RT}}{Z(p,T_{OK})}\right) \tag{4.21}$$

Je třeba mít na paměti, že určení volného objemu je velice důležitým a zásadním krokem ovlivňujícím přesnost následujících experimentů. Je třeba si uvědomit, že pokud by helium či jiný

plyn použitý pro určení volného objemu podléhal adsorpci na vzorku či na stěnách kyvety, vedlo by to ke zkreslení údajů a k nesprávnému určení adsorbovaných množství. V případě mikroporézních materiálů je třeba dobře uvážit, jak volný objem určit a jaký plyn zvolit, poněvadž v mikropórech je adsorpční potenciál výrazně zesílen a může tak docházet k adsorpci i takových plynů jako je helium. V případě, kdy by hrozilo nebezpečí, že se bude helium adsorbovat (tedy za velmi nízkých teplot a v případě mikroporézních materiálů) lze použít alternativní postup, který sestává ze tří kroků:

1) určíme pomocí expanze helia objem prázdné kyvety za teploty stejné jako je teplota dávkového prostoru, abychom nemuseli řešit teplotní gradient
2) v druhém kroku určíme zdánlivého objem prázdné kyvety, který by, za teploty dávkového prostoru, obsahoval stejné množství plynu jako prázdní kyveta za experimentální teploty (tedy např. v kapalném dusíku). Tento experiment neprovádíme s heliem, ale s plynem který budeme adsorbovat v plánovaném experimentu. Tím získáme informace o poměru objemů za obou teplot.
3) v posledním kroku určíme volný objem kyvetového prostoru obsahujícího adsorbent při pokojové teplotě pomocí helia. Z něj pak můžeme pomocí předchozích dvou experimentů určit volný objem za experimentálních podmínek.

Zároveň je třeba uvážit, jaké jsou předpokládané rozměry pórů a jaká je velikost molekuly adsorptivu vzhledem k atomu helia a k velikosti pórů. Snadno by se mohlo stát, že do volného objemu bude započítán objem mikropórů, do kterých atomy helia bez problémů proniknou, ale molekuly adsorptivu nikoliv. Pak bychom opět získali zkreslené údaje, protože skutečný volný objem, ve kterém se plynný adsorptiv může vyskytovat bude menší než objem určený pomocí helia. Pro drtivou většinu studovaných systémů a podmínek, za jakých se adsorpční rovnováhy zkoumají, je možné tyto komplikace vyřešit, volné objemy stanovit s dostatečnou přesností a získat tak kvalitní experimentální data.

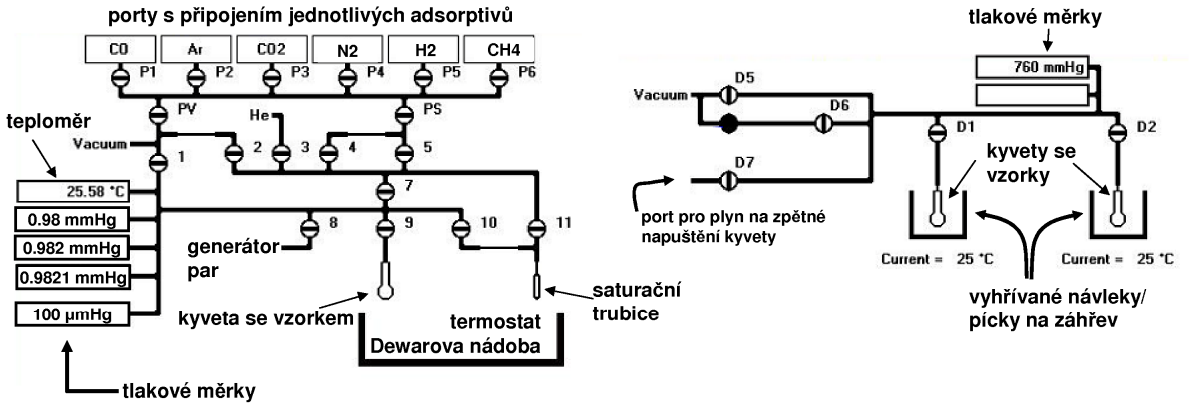
Volumetricko/manometrická metoda měření adsorbovaného množství je velmi populární a rozšířená a to i přes výše uvedené komplikace či nebezpečí při stanovování volného objemu. Mezi nesporné výhody této metody patří především jednoduchost aparatur a měřící procedury. Manometrické adsorpční aparatury nevyžadují žádnou extrémně drahou či složitou techniku, stačí vakuové kohouty a dobré přesné tlakové senzory, jichž je na trhu široká nabídka. Princip fungování aparatury spočívá jen v otevírání a zavíraní vakuových kohoutů a záznamu průběhu tlaků v čase a kontroly teploty. Je tedy velmi snadné takové aparatury automatizovat tak, aby byly schopny měřit po řadu hodin či dnů bez nutnosti zásahu obsluhy.

Manometrie, stejně tak jako všechny ostatní experimentální techniky, má i jistá omezení a nevýhody. Mezi hlavní nevýhody patří skutečnost, že tato technika není schopna rozlišit adsorpci na zkoumaném vzorku a na stěnách kyvety, což vnáší do experimentálních dat další nepřesnost. Případnou adsorpci na stěnách kyvety můžeme částečně kompenzovat měřením za zcela shodných podmínek jako při vlastním experimentu v systému s prázdnou kyvetou a případné zjištěné adsorbované množství od experimentu se vzorkem odečíst. Další nevýhodou této techniky je akumulace chyb v určení naadsorbovaného množství, jelikož určení adsorbovaného množství v následujícím kroku vychází z výsledku látkové bilance předchozího kroku a tudíž jsou veškeré chyby a nepřesnosti postupně akumulovány. Z toho důvodu se doporučuje, pokud to charakter výzkumu dovoluje, každý experiment alespoň třikrát zopakovat. Dále je třeba si uvědomit, že při expanzi plynů dochází vlivem Joule-Thomsonova jevu ke změně teploty plynu. Proto se doporučuje provádět expanzi přes zúženou kapiláru či porézní přepážku, aby tlak klesal pomaleji a plyn měl možnost vyrovnat teplotu s okolím a vzorkem a nedošlo k výraznému odchýlení od izotermálních podmínek.

Výhody, především jednoduchost experimentálních zařízení, činí z volumetricko/manometrické metody měření adsorpčních izoterem nejrozšířenější experimentální techniku. Toho samozřejmě

využívá i řada firem, které automatizované volumetrické aparatury nabízejí. Mezi nejdůležitější producenty těchto aparatur patří Micromeritics (www.micromeritics.com), Quantachrome Instruments (www.quantachrome.com), BEL Japan inc. (nippon-bel.co.jp) a další. Každá z těchto firem nabízí hned několik různých typů zařízení lišících se počtem měřících portů, možností či nemožností měřit adsorpce par kapalin, typem experimentů pro něž jsou koncipovány (zda je zařízení určeno pro rutinní měření nebo vědecké experimenty mající vysoké nároky na přesnost atd). Nabízené přístroje jsou neustále modifikovány a vylepšovány, takže se každoročně objevují nové modely či modelové řady. Mezi základní parametry, které charakterizují většinu komerčních zařízení patří:

- zcela automatizovaný provoz bez nutnosti zásahu obsluhy v průběhu experimentu
- kalibrace volných objemů pomocí helia
- zajištění vakua pomocí turbomolekulárních pump a membránových vývěv pro aparatury určené pro studium adsorpce v mikropórech (pro meso- a makro- porézní či neporézní materiály stačí olejové vývěvy)
- několik kapacitních tlakových senzorů s měřícím rozsahem do 1000 a 100 torrů, případně senzorem do 10 nebo 1 torru (dle určení přístroje – pro studium mikroporézních materiálů je třeba měřit při velmi nízkých tlacích)
- tlak nasycených par adsorptivu při měření fyzikální adsorpce je měřen v průběhu experimentu ve speciální saturační trubici
- konstantnost teplotních gradientů je zajištěna buď změnou pozice Dewarovy nádoby respektující odpar náplně lázně (v případě měření v kapalném dusíku nebo argonu) – pokles hladiny je detekován senzorem a kompenzován posunem stolku s Dewarovou nádobou (Quantachrome) nebo návlekem, který nasává kapalinu a drží tak temperovanou část kyvety konstantní (Micromeritics).
- Výdrž kapalného dusíku či argonu v Dewarově nádobě je cca 60-100 h
- samostatná linka na předúpravu a odplynění vzorků s vlastním zdrojem vakua
- softwarové vybavení, ve kterém jsou již nadefinovány interní objemy dávkového prostoru, parametry stavového chování řady běžných adsorptivů, předdefinované metody výpočtu celé řady parametrů a charakteristik jako je výpočet specifického povrchu, objemu pórů, distribuce velikostí pórů mnoha různými metodami, stanovení adsorpčních tepel a pod.

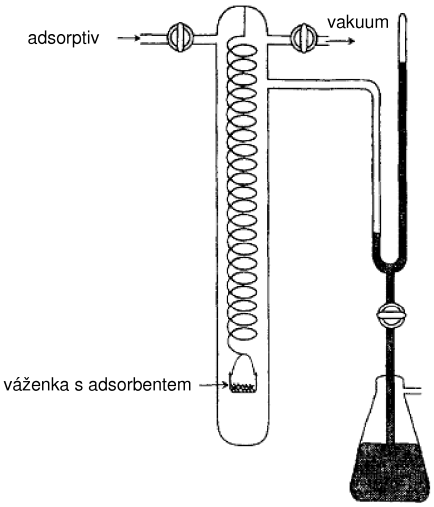


Obrázek 4.3 Schématický nákres volumetrické linky (vlevo) a vakuové linky na před-úpravu vzorků (vpravo) přístroje firmy Micromeritics ASAP 2020.

4.3 Gravimetrická metoda

Tato metoda je založena na měření změny hmotnosti v závislosti na tlaku adsorptivu a teplotě, při které adsorpce probíhá. Výzkum adsorpčních jevů na pevných látkách prostřednictvím měření změn hmotnosti je relativně novou technikou, i když porovnávání hmotností těles vážením je velmi stará technika pocházející až z antiky. Hlavní důvody, proč je gravimetrie využívána pro studium adsorpce až v posledních sto letech je fakt, že až do konce 19. století nebyly mechanické váhy dostatečně citlivé a přesné (změny váhy se pohybují v hodnotách pod 1 mg, ale může se jednat i o µg). Pro ilustraci uvažujme následující situaci: navážka vzorku na vahách je 100 mg. Adsorbent má specifickou plochu povrchu 100 m^2/g, na vahách je tedy materiál s 10 m^2 povrchu. Při vytvoření monovrstvy na tomto povrchu molekulami dusíku se zvýší hmotnost vzorku o 3 mg, v případě adsorpce argonu o 5 mg a v případě použití kryptonu o 9 mg. Další komplikací při použití vah pro měření adsorpce bylo zkonstruovat váhy tak, aby byly evakuovatelné. Díky těmto komplikacím byla gravimetrie ve studiu adsorpce použita výrazně později než volumetrická metoda.

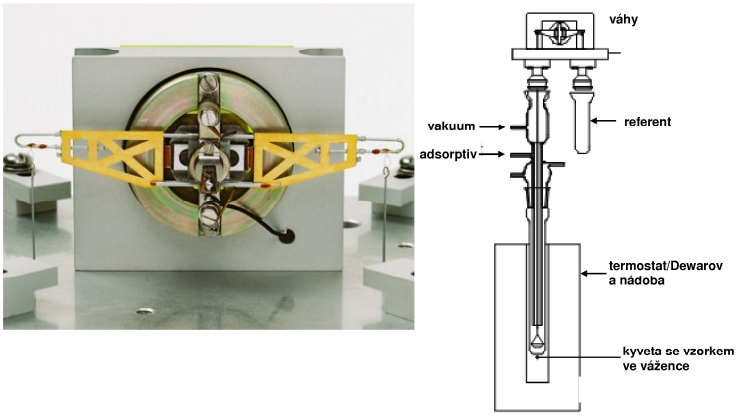
První adsorpční váhy fungující na bázi tenké křemenné spirály, na níž je zavěšena váženka se vzorkem, použil v roce 1926 McBain a Bakr. Schéma jejich experimentálního zařízení je na Obr. 4.4. Jedná se o skleněnou kyvetu v níž je zavěšená křemenná spirála se vzorkem, která se v důsledku změny hmotnosti prověšuje/protahuje. Změna délky spirály byla v původní aparatuře sledována katetometrem. Katetometr je optický přístroj pro měření výškového rozdílu dvou bodů - jedná se tedy o malý dalekohled se záměrným křížem upevněný na mikrometrickém posuvném měřítku, kterým byl sledován referenční bod na spirále a ze změny pozice byla určována změna hmotnosti. Prověšení křemenné spirály bylo kalibrováno pomocí standardních kalibračních závaží, pro které se určila míra prověšení spirály. Později bylo prověšení spirály detekováno či kompenzováno magnetickým polem elektrické cívky nebo v moderní době laserovým měřením vzdálenosti.



Obrázek 4.4 Spirálové adsorpční váhy použité McBainem a Bakrem v roce 1926 k prvním gravimetrickým adsorpčním experimentům.

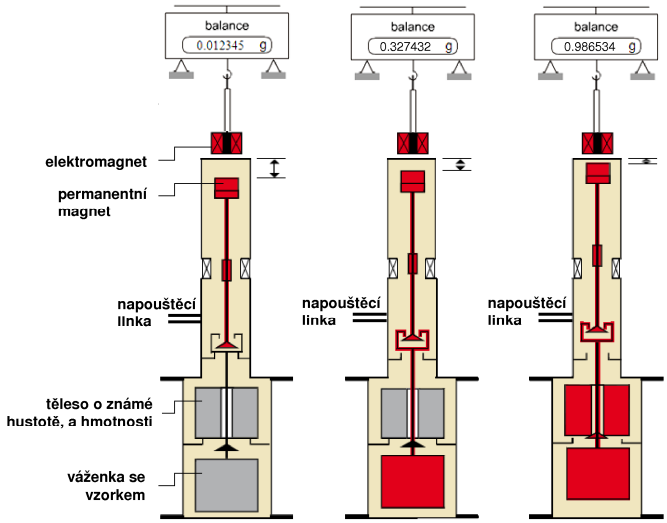
I když se i v dnešní době pro některé účely spirálové váhy ještě používají, od 60. let 20. století je ve většině aplikací nahradily elektromagnetické kompenzační dvouramenné váhy (viz. obrázek 4.5). Tyto váhy fungují na principu digitálních vah, kdy změny hmotnosti, tedy vychýlení ramen vah z vodorovné pozice je opticky detekováno fotodiodou a kompenzováno elektrickým proudem protékajícím elektromagnetem. Z hodnot elektrického proudu se pomocí interních kalibrací (měřeno pomocí kalibračních závaží) přímo počítá hmotnost. Vzhledem k tomu, že se ve vakuu či v atmosféře adsorptivu nachází celý mechanismus vah, jsou tyto váhy vhodné k měření adsorpčních izoterem nekorozivních plynů. Takovéto váhy v dnešní době nabízí řada firem mezi něž patří CI Presicion Ltd. (http://www.ciprecision.com/en/), Cahn Instruments (Thermo Scientific, http://www.thermoscientific.com/), Hiden Isochema (http://www.hidenisochema.com/), Surface

Measurement System Ltd. (http://surfacemeasurementsystems.com/), TA Instruments (http://www.tainstruments.com/), SETARAM (http://www.setaram.com/index.htm) a další.



Obrázek 4.5 Dvouramenné elektromagnetické váhy. Vlevo detail na elektromagnetický senzor, vpravo schématické znázornění zapojení.

V 80. letech 20. století byly vyvinuty tzv. jednoramenné váhy s magnetickým závěsem (viz. Obr. 4.6). Jejich velkou výhodou je možnost použití pro studium adsorpce korozivních plynů, jelikož adsorční cela je zcela oddělena od vlastních vah a ty tak nejsou vystaveny účinků plynného adsorptivu. Toho je docíleno právě magnetickým závěsem, tedy magnetickým polem působícím na permanentní magnet, který je spojen s váženkou se vzorkem, tak aby část se vzorkem levitovala v atmosféře adsorptivu. Tento systém umožňuje také stanovovat hustotu plynu k kyvetě (pomocí tělesa o známé hustotě a hmotnosti, které se může na váhy řízeně zavěsit (viz. schématické znázornění na Obr. 4.6) a změřit tak pro každý rovnovážný tlak také hustotu plynu. To umožňuje měřit adsorpce ve směsi plynů, protože z hustoty jsme schopni vypočítat složení plynné fáze.



Obrázek 4.6 Jednoramenné elektromagnetické váhy s magnetickým závěsem. Vlevo je znázorněn systém v nulové pozici (elektromagnet vypnut, váženka se vzorkem i těleso pro určení hustoty v aretované), uprostřed elektromagnet zapnut, vyzdvižena váženka se vzorkem (měření hmotnosti vzorku), napravo vyzdvihnuto z nulové pozice i těleso, vážíme vzorek ve vážence + hmotnost tělesa (ze vztlaku lze spočítat hustotu plynu).

Adsorpci dvou adsorptivů můžeme studovat i bez přítomnosti kalibrovaného tělesa v případě simultánního stanovení adsorbovaného množství pomocí gravimetrie na manometrie. Manometrické experiment poskytuje celkové adsorbované látkové množství

$$n_{tot}^{\sigma} = n_1^{\sigma} + n_2^{\sigma} \qquad (4.22)$$

kde n^{σ}_{tot} je celkové adsorbované látkové množství, n^{σ}_{1} a n^{σ}_{2} jsou adsorbovaná látková množství složky *1* a *2*. Na rozdíl od manometrie, gravimetrický experiment nám poskytuje informace o celkové váze adsorbátů dle rovnice

$$m^{\sigma}_{tot} = m^{\sigma}_{1} + m^{\sigma}_{2} \tag{4.23}$$

kde m^{σ}_{tot} je celková hmotnost adsorbovaných látek, m^{σ}_{1} a m^{σ}_{2} jsou hmotnosti složek *1* a *2*. Poněvadž je mezi n^{σ}_{i} a m^{σ}_{i} jednoduchý vztah přes molekulovou hmotnost M_i , lze kombinací gravimetrického a manometrického měření získat informace o látkových množstvích obou složek v adsorbované vrstvě z jednoduché soustavy dvou rovnic:

$$\begin{aligned} n^{\sigma}_{tot} &= n^{\sigma}_{1} + n^{\sigma}_{2} \\ m^{\sigma}_{tot} &= n^{\sigma}_{1} M_1 + n^{\sigma}_{2} M_2 \end{aligned} \tag{4.24}$$

Z praktického hlediska není složité obě techniky stanovení adsorbovaného množství zkombinovat, je třeba zajistit jen precizní měření změn tlaku a určit volný objem vzorkového prostoru pomocí expanze helia, což, jak za chvíli popíšeme, je součástí i standardního gravimetrického experimentu. Jistou nesnází, která může ovlivnit přesnost manometrického stanovení, může být skutečnost, že volné objemy jsou v případě gravimetrického zařízení výrazně větší než v případě volumetricko/manometrického, což je dáno tím, že součástí volného objemu vzorkového prostoru v gravimetrické aparatuře je také prostor vlastních vah.

Z popsaného principu gravimetrické techniky je zřejmé, že pro sestavení adsorpční izotermy je nutné měřit dvě veličiny: rovnovážný tlak a změnu hmotnosti. Určení naadsorbovaného množství ale není tak přímočaré, jak by se mohlo zdát, protože k jeho správnému určení je třeba započítat také vliv vztlaku – tedy síly působící proti gravitaci, jenž je dána objemem zaujímaným pevnou látkou a hustotou plynné atmosféry v kyvetě. Naadsorbované množství pak můžeme spočítat dle vztahu:

$$n_{ads} = \frac{n^{\sigma}}{m_s} = \frac{\Delta m}{M\ m_s} + \rho_g v_{sk} \tag{4.25}$$

kde n^{σ} je povrchový přebytek, m_s je hmotnost adsorbentu, Δm je změna hmotnosti adsorbentu (za daného rovnovážného tlaku), M je molekulová hmotnost adsorptivu, ρ_g je molární hustota (koncentrace) plynu v kyvetě (za dané teploty a tlaku – lze určit na základě známého stavového chování), v_{sk} je specifický skeletální objem adsorbentu, tedy objem, který zaujímá jednotka hmotnosti adsorbentu (objem samotné pevné látky, tedy bez objemu pórů).

Pro určení skeletální hustoty je využíváno opět helium, stejně jako v případě volumetricko/manometrických experimentů, kde byl pomocí expanze helia určován volný objem, ve kterém se může vyskytovat plynný adsorptiv. V případě gravimetrie naopak potřebujeme doplňkový objem k volnému objemu, tedy objem, který v systému zaujímá vlastní pevná látka. Tento specifický objem je určován pomocí helia: do odplyněného evakuovaného systému se napustí helium o známém tlaku a teplotě, což způsobí změnu hmotnosti vzorku právě působením vztlakové síly. Z rozdílu hmotností vzorku po napuštění helia a před napuštěním určíme specifický skeletální objem dle vztahu:

$$v_{sk} = \frac{-\Delta m_s^{He}}{\rho_{He}\ M_{He}\ m_s} \tag{4.26}$$

kde Δm_s^{He} je změna hmotnosti adsorbentu v heliu, ρ_{He} je molární hustota helia při teplotě a tlaku experimentu, M_{He} je atomová hmotnost helia, m_s je hmotnost adsorbentu. Opět se předpokládá, stejně jako v případě volumetrických experimentů, že adsorpce helia je nulová.

Gravimetrické stanovení adsorbovaného množství pomocí adsorpčních vakuových mikrovah má své nesporné výhody i nevýhody. Mezi výhody této metody patří:

- Vysoká přesnost a rozlišení v dnešní době dostupných mikrovah. Dostupná zařízení dosahují rozlišení až 0.1 μg a gravimetrická měření tak dovolují určit i velmi malá naadsorbovaná množství. Zároveň tím, že není tato technika závislá na přesném určení tlaku, dosahuje až o řád vyšší přesnosti.
- Díky vysoké citlivosti a rozlišení dnešním mikrovah je možné pro experimenty používat velmi malá množství adsorbentu, především v těch případech, kdy máme vzorku nedostatek (nově vyvíjené, speciálně syntetizované adsorbenty, jenž existují jen v množstvích připravených v laboratořích na maloobjemových syntézních zařízeních).
- Gravimetrie umožňuje on-line automatickou detekci dosažení rovnováhy a studium kinetiky adsorpce – vzhledem k tomu, že během experimentu sledujeme a zaznamenáváme změny hmotnosti v čase, máme tak k dispozici údaje, ze kterých lze určit kinetické parametry adsorpčního děje. Často tato časová závislost neodpovídá jednoduché exponenciální křivce. To je dáno superpozicí kinetiky vlastní adsorpce s difúzí adsorptivu póry adsorbentu, případně kinetikou povrchové reakce při chemických adsorpcích. Zároveň můžeme ze změny hmotnosti v čase snadno určit dosažení praktické rovnováhy.
- Vzhledem k tomu, že měříme přímo změnu hmotnosti adsorbentu, nejsou adsorpční data zatížena chybou pocházející z adsorpce na stěnách kyvety tak jako v případě volumetricko/manometrických experimentů. Gravimetrie je proto obzvláště vhodná pro měření adsorpce par, kde je nebezpečí kondenzace adsorptivu na stěnách kyvety velké.
- Gravimetircké stanovení adsorpčních izoterem v kombinaci měřením vztlakové síly tělesa o přesně známém objemu a hmotnosti umožňuje z dat napočítat hustotu plynné směsi a tudíž její složení. Tím máme možnost měřit adsorpční rovnováhy ve směsi adsorbujících se plynů.
- Odplynění a předúprava adsorbentu před vlastním měřením probíhá přímo ve vážence v aparatuře, takže můžeme

Gravimetrický způsob měření adsorpčních izoterem má ale i svá úskalí a nevýhody. Mezi hlavní problémy patří:

- Váženka se vzorkem visící na vahách není (a ani nesmí být) v kontaktu se stěnou kyvety. To má za následek podstatně horší přenos tepla mezi stěnou kyvety, která je termostatována, a vzorkem. Ve volumetricko/manometrické aparatuře leží vzorek na dně kyvety, je tedy v intenzivním kontaktu se stěnou a přenos tepla je velice dobrý. V případě gravimetrie je vzorek obklopen vakuem či atmosférou adsorptivu, často za nízkých tlaků, čímž je teplosměnnost systému výrazně horší. Navíc nemáme možnost teplotu vzorku změřit, protože kontaktem s termočlánkem by bylo měření hmotnosti mechanicky rušeno.
- Po odplynění vzorku je materiál celkem často elektrostaticky nabitý a má tendence uchytávat se na stěně kyvety. Pro odstranění elektrostatického náboje existují různé metody, např. existují ionizátory - generátory nabitých částic, které jsou směřovány ke kyvetě a odstraňují na jejím povrchu vznikající náboj.
- Moderní elektromagnetické mikrováhy jsou citlivé k mechanickým rušením (vibracím atd.), ale také elektromagnetickým rušením. Zdrojem elektromagnetického rušení mohou být další přístroje v laboratoři, elektrické odporové pece a vyhřívací návleky na částech aparatury, kterou potřebujeme zahřívat atd. Je tedy nutné dobře volit umístění takového zařízení, nejlépe v samostatné laboratoři, v konstrukci, která je izolovaná od vibrací nebo namontovaná na stabilní nosnou konstrukci budovy, pokud možno co nejdále od zdrojů vibrací (dveře, okna atd.). není vhodné ani umístění v budovách v blízkosti železniční či tramvajové trati, kde hrozí jak mechanické vibrace tak elektromagnetické oscialce.
- Tím, že je vzorek umístěn na vážence visící v prostoru hrozí také nebezpečí úletu materiálu – jemný práškový materiál se při velmi prudkých změnách tlaku při odplynění vlivem

uvolňovaného plynu z povrchu či pórů materiálu může dostat do vznosu a být „odfouknut“ z váženky na dno kyvety, kde sice bude adsorbovat, ale váhy tuto adsorpci nebudou zaznamenávat.

- Gravimetrické měření vyžaduje jemnou práci laboranta při nasazování vzorku a opatrné zacházení a citlivými částmi aparatury, což vyžaduje trpělivost a jistou zkušenost.
- I když existují komerční automatické gravimetrické aparatury, automatizace v tomto případě není tak jednoduchá jako v případě volumetrie/manometrie a pro precizní měření se doporučuje neustálý dohled operátora. Řada kroků v experimentálním postupu vyžaduje manuální zásah operátora. Doporučuje se i v případě komerčních zařízení provádět kontrolní kalibrace hmotnostního senzoru, nejlépe před a po každém experimentu. Pro vyloučení nesymetrie fungování dvouramenných vah se doporučuje střídat pravidelně měrnou a referentní větev a čas od času provést kontrolní měření, kdy se adsorpce na jednom vzorku proměří na obou ramenech vah, abychom se přesvědčili, že vychází totožná data.

Obě výše popisované techniky (manometricko/volumetrická a gravimetrická metoda) stanovení naadsorbovaného množství tvoří základ experimentálních přístupů ke studiu adsorpce. Velmi často jsou kombinovány s dalšími experimentálními technikami, což obvykle přináší další informace o adsorpčním ději a umožňuje tak hlubší vhled do zkoumané problematiky. V následujících kapitolách si přiblížíme dvě velice užitečné a časté kombinace: spojení manometrické či gravimetrické techniky a kalorimetrií a nebo s vhodnou spektroskopickou technikou.

4.4 Plynová adsorpční kalorimetrie

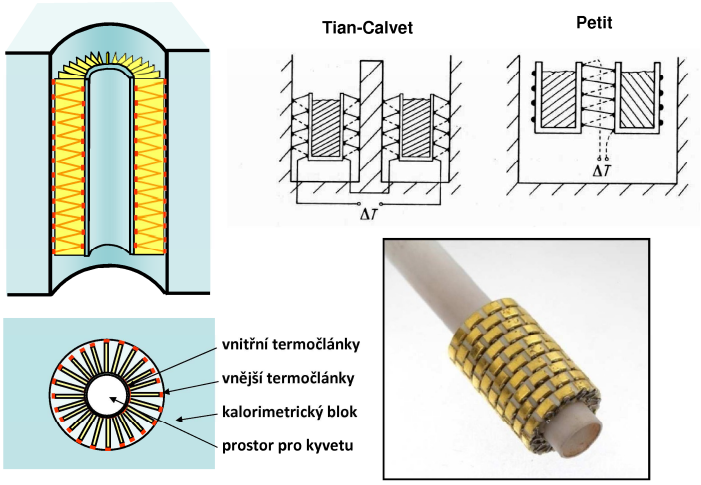
Kalorimetrie je vědní obor zabývající se měřením stavových a fyzikálních veličin za účelem určení tepla či tepelného efektu spojeného s chemickými reakcemi, fyzikálními procesy či fázovými změnami. Tato experimentální data jsou získávána v zařízení, které se nazývá kalorimetr. První kalorimetr (ledový kalorimetr) sestavil Antoine Lavoisier spolu s Pierre-Simonem Laplacem v zimě roku 1782. Od té doby bylo sestaveno a popsáno několik stovek různých kalorimetrů, které lze rozdělit do čtyř základních kategorií:

1) *Adiabatické kalorimetry* – teplota vzorku v tomto kalorimetru se mění v závislosti na tepelném zabarvení procesu probíhajícího uvnitř kalorimetru, protože ten s okolím nevyměňuje žádné teplo. Tento typ kalorimetrů je vhodný pro měření tepelných kapacit adsorpčních systémů a adsorbovaných filmů. Používá se ve formě uzavřeného systému, ve kterém je konstantní látkové množství adsorptivu (ne však adsorbovaného množství, které se mění s teplotou!).
2) *Diatermální – vodivostní kalorimetry* – teplota vzorku se řídí teplotou okolí prostřednictvím vedení tepla. Tento typ kalorimetrů je nejužitečnějším typem kalorimetrů pro adsorpční studie. Rozlišujeme dva typy těchto kalorimetrů: *fázové* a s *tepelným tokem*. Fázové diatermální kalorimetry využívají skutečnosti, že teplota fázových přechodů je za daným podmínek konstantní a rychlost s jakou systém přechází z jedné fáze do druhé je dán přísunem/odvodem tepla ze sytému. Již zmiňovaný ledový kalorimetr Lavoisierův, ve kterém bylo teplo měřeno prostřednictvím rychlosti s jakou tál led v kalorimetru (rychlost byla určována vážením vznikající vody) patří právě do této skupiny kalorimetrů. V roce 1904 sestavil Dewar na stejném principu vzduchový adsorpční kalorimetr, který pracoval při teplotě varu vzduchu a ve kterém se teplo měřilo prostřednictvím objemu vypařeného vzduchu. Vzhledem k tomu, že tyto kalorimetry jsou těžko přizpůsobitelné a nedají se snadno automatizovat, mají dnes již jen historický význam. Nejdůležitějším typem kalorimetrů jsou izotermální kalorimetry s tepelným tokem. Tento typ byl poprvé sestaven Tianem v roce 1923 a posléze výrazně vylepšen Calvetem v roce 1958. Proto bývá tento typ také označován jako Tian-Calvetův typ kalorimetrů.

Kalorimetrický senzor detekující tepelný tok mezi vzorkem a termostatovaným okolím sestává z baterie termočlánků (může jich být i několik stovek), které obklopují vzorek a zajišťují účinný odvod tepla do termostatovaného okolí, takže je velmi dobře zajištěna konstantnost teploty ve vzorku, a zároveň měří tepelný tok (viz. Obr. 4.7). Tato baterie termočlánků dokáže měřit rozdíl teploty i menší než 10^{-6} K a patří tak k nejcitlivějším experimentálním přístrojům používaných v adsorpčních studiích. Obvykle bývá kalorimetr vybaven referentní a měrnou celou, kde jsou tepelné toky sledovány dvojicí termočlánkových baterií diferenčně zapojených (Tian-Calvetovo zapojení) nebo jednou baterií termočlánků, která je umístěna mezi obě cely a měří tepelný tok mezi nimi (Petitovo zapojení).

3) *Diatermální kompenzační kalorimetr* – tepelné efekty v kalorimetru jsou kompenzovány Peltierovým či Jouleovým efektem tak, aby teplota byla stejná jako teplota okolí, či aby byl konstantní tepelný tok. Tento typ kalorimetru byl vyvinut a používán v případech, kdy bylo obtížné detekovat a zaznamenávat tepelný tok v čase a posléze jej integrovat, abychom získali informace o celkovém teple. V současnosti má v adsorpčních studiích jen historický význam.

4) *Izoperibolický kalorimetr* – konstrukčně nejjednodušší typ kalorimetru, který využil v roce 1854 Favre ve svých experimentech, které lze považovat za první experimenty plynové adsorpční kalorimetrie. Vzorek v tomto kalorimetru není v žádném speciálním vztahu k okolí a je proto nutné brát při vyhodnocování experimentálních dat v potaz Newtonovy zákony vedení tepla. Adsorpční experiment není nikdy v tomto kalorimetru veden za konstantní teploty (ta v každé dávce mírně vzroste a celkově může rozdíl činit až několik Kelvinů), takže desorpce podporovaná vzrůstající teplotou dále komplikuje vyhodnocení experimentů. Tento typ kalorimetru není příliš vhodný pro adsorpční měření.

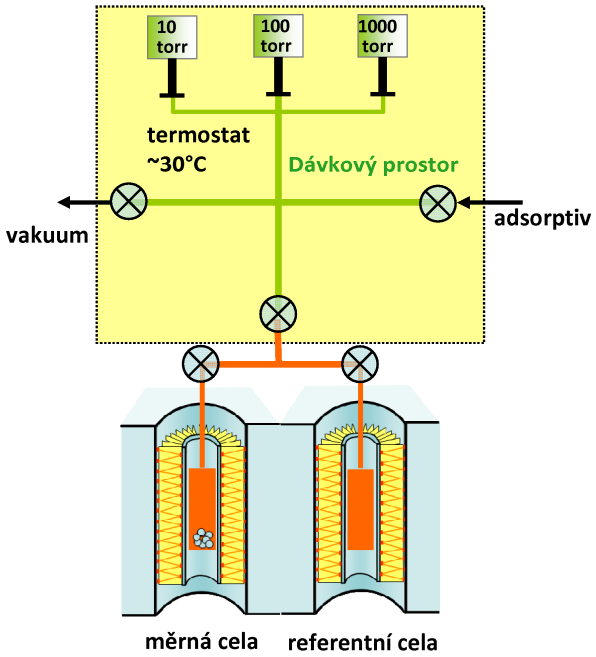


Obrázek 4.7 Tian-Calvetův (diatemální-vodivostní) kalorimetr. Zcela vlevo je schématické znázornění termočlánkové baterie v kalorimetrické šachtě v průřezu (nahoře) a v půdorysu (dole). Vpravo je schématické znázornění Tian-calvetova zapojení baterií termočlánků mezi referentní a měrnou celou (nahoře vlevo) a Petitovo zapojení (nahoře vpravo). Vpravo dole je fotografie reálné baterie termočlánků z 3D senzoru, kterými jsou osazeny kalorimetry firmy SETARAM.

Příklad experimentální uspořádání kombinované kalorimetricko-manometrické (či gravimetrické) aparatury je schematicky znázorněn na Obr. 4.8. Kyveta se vzorkem je umístěna uvnitř šachty kalorimetrického senzoru a zbytek aparatury (dávkový prostor, kohouty, zásobník adsorptivu atd.) je umístěn mimo kalorimetr, nejlépe v termostatovaném boxu. Na rozdíl od předchozích experimentálních postupů je kyvetový prostor zdvojen. Druhá kyveta je umístěna v referentní cele kalorimetru. Ta slouží ke kompenzaci tepelných efektů spojených se expanzí plynu do kyvetového prostoru. Je třeba si uvědomit, že s expanzí adsorptivu se pojí objemová práce. Abychom na kalorimetru detekovali pouze tepelné toky odpovídající vlastní adsorpci, je třeba v referentní cele kalorimetru mít umístěnu kyvetu o stejném objemu, do které se bude plyn dávkovat společně s měrnou kyvetou se vzorkem. Pokud do obou kyvet vnikne stejné množství adsorptivu, efekty spojené s expanzí se vzájemně vykompenzují. I když je v kalorimetrických technikách obvyklé

používat v referentních celách standardní materiál, v případě adsorpční kalorimetrie doporučuji nechat kyvetu prázdnou, jelikož na každém materiálu byť v malé míře dochází k adsorpci a teplo adsorpce v referentní cele by se odečítalo od tepla, které se generuje adsorpcí v měrné cele, čímž bychom do měření zanášeli systematickou chybu.

Experiment tedy probíhá prakticky stejně, až na drobné detaily, jako v případě manometrického či gravimetrického měření. Vzorek je nejprve odplyněn a upraven do žádaného stavu (obvykle mimo kalorimetr) a pod vakuem či ochranou atmosférou (čistého, suchého dusíku či jiného inertu) a poté je kyveta vložena do kalorimetru. Vzhledem k vysoké citlivosti kalorimetru a s ohledem na to, že kyveta nemá teplotu zcela shodnou s teplotou kalorimetrického bloku (tedy teplotou experimentu) je třeba počkat dostatečně dlouhý čas na ustavení tepelné rovnováhy - tedy vynulování tepelného toku, který kalorimetr bude detekovat po vložení kyvety do cely, což může trvat několik hodin. Buď na počátku či na konci experimentu je třeba provést expanzní experiment s heliem k určení volného objemu (manometrie) či skeletálního specifického objemu adsorbentu (gravimetrie). Pak se připraví v dávkovém prostoru první dávka a pozvolna se nechá expandovat do měrné a referentní cely. Je nutné, aby adsorptiv expandoval do kyvetových prostorů pozvolna, aby se stačil vytemperovat na teplotu kalorimetrického bloku dřív než dosáhne vzorku, aby nedošlo k vychýlení z izotermálních podmínek, a zároveň abychom prováděli experiment co možná nejvíce vratně. Jakmile začne probíhat na adsorbentu adsorpce, budeme na kalorimetru detekovat tepelný tok, který bude mít v závislosti na čase charakter píku jehož plocha bude odpovídat teplu (viz. Obr. 4.9). U komerčních kalorimetrů jsou parametry nezbytné pro přepočet signálu (obvykle napětí generované baterií termočlánků díky malým rozdílům v teplotách) na teplo automaticky kalibrovány buď před každým experimentem či v jistých časových intervalech, případně se kalibrují speciálními kalibračními zařízeními, které generují uvnitř kalorimetru tepelné pulzy o známé hodnotě a měří se odezva tepelného toku. Po ustavení rovnováhy, tedy po ustavení konstantního tlaku v aparatuře a návratu signálu na kalorimetru na nulovou linii (pozor, nemusí být časový průběh těchto dvou experimentálně měřených veličin totožný - v případě chemisorpčních procesů se tlak obvykle ustaluje rychleji než tepelný tok, zatímco u fyzikální adsorpce tomu bývá naopak), je v dávkovém prostoru připravena další dávka a procedura se opakuje.



Obrázek 4.8 Schématické znázornění aparatury pro kombinované manometricko-kalorimetrické experimenty.

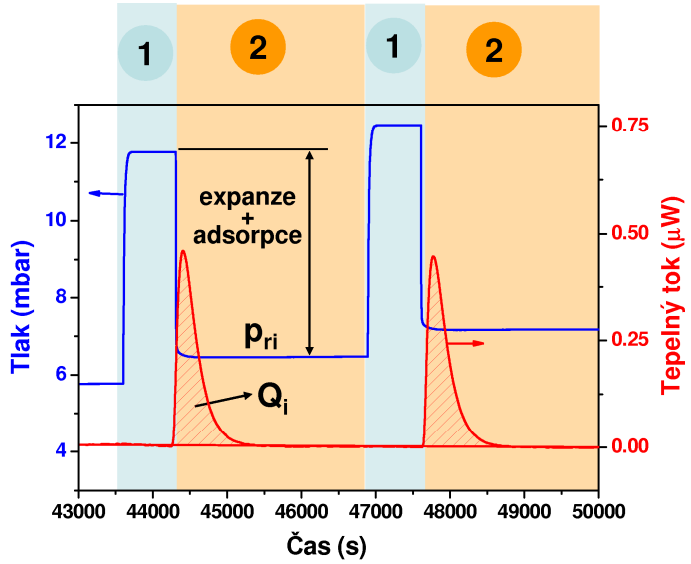
Jestliže předpokládáme, že adsorbent je heterogenní (tedy na jeho povrchu jsou adsorpční centra charakterizované různými energiemi, musíme adsorbované množství, adsorpční teplo a kinetiku adsorpce měřit prostřednictvím velmi malých dávek adsorptivu tak, abychom získali informace o změnách těchto veličin s pokrytím. Vzhledem k tomu, že není možné realizovat experimenty diferenciálně malými dávkami z důvodů citlivosti přístrojů, kvality nulové linie a jejího časového posunu a časové náročnosti experimentu, sestává obvykle měření z několika desítek dávek tak, abychom dosáhli v poslední dávce požadovaného pokrytí či naadsorbovaného množství. Získaná data tak poskytují údaje o „pseudo-diferenciálních" teplech. Teplo uvolněné při jednotlivých dávkách (reprezentované plochou pod kalorimetrickým píkem (viz. Obr. 4.9)) je nazýváno teplem integrálním (Q_{int}). Pokud toto teplo vztáhneme k látkovému množství adsorptivu, které se v dané dávce adsorbovalo, získáme molární integrální teplo (q_{int})

$$q_{\mathrm{int}} = \frac{Q_{\mathrm{int}}}{n^{\sigma}} \tag{4.27}$$

Pokud bychom do kalorimetru dávkovali skutečně diferenciálně malá množství adsorptivu, pak bychom získali z kalorimetrického záznamu tzv. diferenciální teplo adsorpce definované jako

$$q_{diff} = \frac{\partial Q_{\mathrm{int}}}{\partial n^{\sigma}} \tag{4.28}$$

Závislost diferenciálního tepla adsorpce na pokrytí, či naadsorbovaném množství, nám poskytuje informace o distribuci energií adsorpčních center, tedy o heterogenitě povrchu (adsorpčních center) adsorbentu.



Obrázek 4.9 Typický průběh tlaku a tepelného toku při adsorpčním experimentu. 1 – příprava dávky v dávkovém prostoru v tu chvíli izolovaném od kyvetových prostor, 2 – začíná otevřením kohoutu a expanzí adsorptivu do kyvetových prostor spojenou s adsorpcí na vzorku adsorbentu, která se projeví vyvinutím tepla (Q_i). Po ustálení rovnovážného tlaku (p_{ri}) i tepelného toku je připravena další dávka.

Rovnovážná data získaná z kalorimetrických měření, tedy integrální teplo, naadsorbované množství a tlak nám poskytují informace, které můžeme vyjádřit a zpracovat několika způsoby (viz. Obr. 4.10):

(i) adsorpční izoterma - udává nám klasické údaje o adsorpční rovnováze (Obr. 4.10.A)

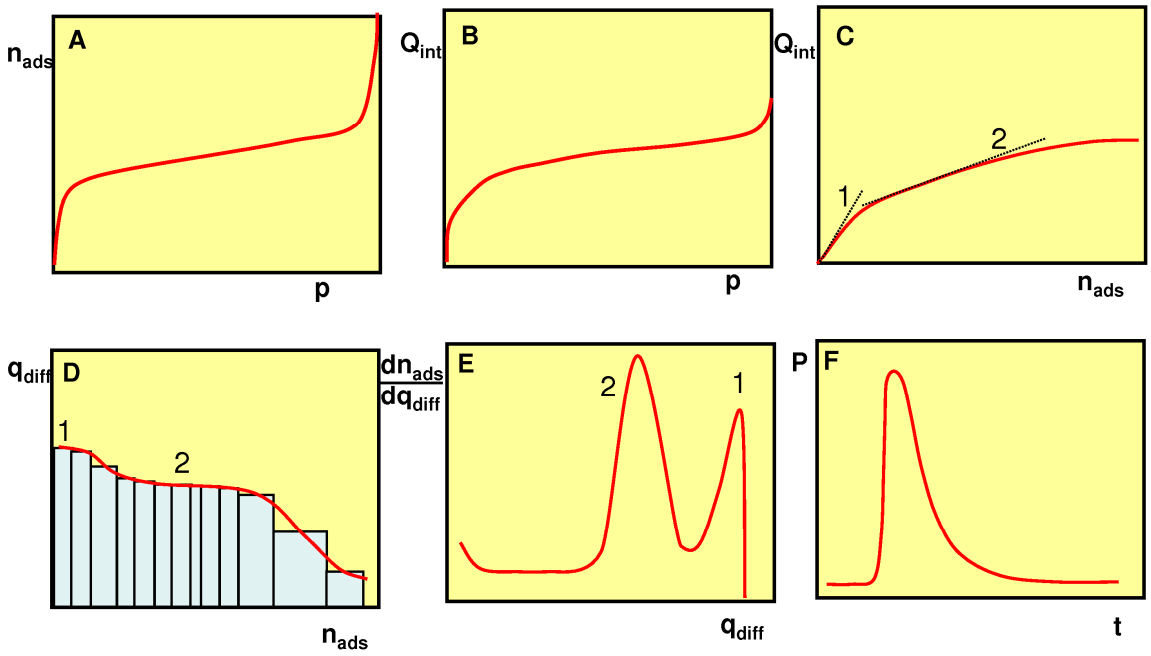
(ii) kalorimetrická izoterma – závislost integrálního tepla (získaného jako suma tepel uvolněných v jednotlivých dávkách adsorptivu) na rovnovážném tlaku (Obr.4.10.B)

(iii) závislost integrálního tepla na naadsorbovaném množství – vynesením této závislosti můžeme detekovat oblast pokrytí, kde je adsorpční teplo konstantní (závislost je v tomto intervalu lineární, viz. naznačené oblasti v Obr. 4.10.C)

(iv) závislost diferenciálního tepla na pokrytí či naadsorbovaném množství. Poměr mezi adsorpčním teplem uvolněným v dané dávce a přírůstkem adsorbovaného množství nám udává průměrnou hodnotu diferenciálního tepla adsorpce v daném intervalu naadsorbovaného množství. Taková data by měla být zobrazována jako histogram, nicméně z praktických důvodů bývají zobrazena jako křivka, která by měla propojovat středy každého sloupce v histogramu (viz. červená křivka v Obr. 4.10D). Jiným způsobem jak získat takovouto závislost je provést numerickou derivaci závislosti integrálního tepla adsorpce na naadsorbovaném množství (viz. 4.10.C).

(v) distribuční křivka adsorpčních tepel v závislosti na diferenciálním teple adsorpce (viz. 4.10.E) – plocha pod křivkou odpovídá látkovému množství adsorptivu, které se adsorbovalo s daným teplem adsorpce. Toto vyjádření energetické heterogenity povrchu adsorbentu je méně přesné než prřdchozí (viz. 4.10.D)

(vi) tvar kalorimetrického píku v závislosti na čase (především jeho úběžná strana) poskytuje informace o kinetice adsorpce a rychlosti ustalování rovnováhy.



Obrázek 4.10 Různé způsoby zobrazení experimentálních data získaných kombinací manometrického (či gravimetrického) stanovení adsorpční izotermy se simultánní detekcí adsorpčních tepel pomocí kalorimetru. A –standardní adsorpční izoterma, B – kalorimetrická izoterma, C – závislost integrálního tepla na naadsorbovaném množství (n_{ads}), přímkami 1 a 2 jsou označeny intervaly n_{ads} s konstantní hodnotou diferenciálního tepla adsorpce reprezentované směrnicí přímek, D – závislost diferenciálního tepla adsorpce (q_{diff}) na n_{ads} formou histogramu a křivky získané derivací závislosti v grafu C, plata s konstantní hodnotou q_{diff} označené 1 a 2 odpovídají přímkovým částem v grafu C, E – distribuční křivka energií, píky 1 a 2na distribuční křivce odpovídají platům na grafu D a lineárním částem v grafu C, F – kalorimetrický pík – závislost tepelného toku na čase, plocha odpovídá uvolněnému teplu, tvar píku na úběžné straně v sobě nese informace o rychlosti přenosu tepla a rychlosti ustalování rovnováhy v systému.

Plynová adsorpční kalorimetrie je velmi užitečnou experimentální technikou, která nám poskytuje informace o energetice adsorpčních dějů. I když existuje řada experimentálních postupů, jenž nám umožňují získat informace o adsorpčních teplech, adsorpční kalorimetrie je jedinou experimentální technikou umožňující určení tepel přímo. Ostatní metodologie poskytují data z nichž je možné hodnoty adsorpčních tepel nepřímo odvodit výpočtem za splnění určitých teoretických a

experimentálních předpokladů. Znalosti adsorpčních tepel a jejich změn v závislosti pokrytí nám umožňují lépe pochopit procesy odehrávající se na povrchu pevných látek, zároveň jsou nezbytné pro vývoj a návrh technologických jednotek a procesních zařízení a patří tak k zásadním parametrům, kterými jsou jednotlivé adsorpční systémy charakterizovány. Přehled způsobů určení adsorpčních tepel, jejich přednosti a nedostatky a interpretace získaných dat budou uvedeny v Kapitole 5.

Nespornou výhodou a velmi zásadní a cennou přidanou hodnotou kombinace kalorimetrie s manometrickým či gravimetrickým stanovením adsorpční izotermy je možnost přímého stanovení adsorpčních tepel, a to z jednou experimentu (myšleno z jedné změřené izotermy). Kalorimetrická měření jsou charakteristická vysokou citlivostí, takže lze studovat i slabě interagující systémy charakterizované nízkými adsorpčními teply a malými hodnotami povrchových přebytků. S výhodou lze použít kalorimetrických stanovení také v případě silně interagujících systémů, kdy dosahujeme vysokých pokrytí za velmi nízkých tlaků, které již neměříme tak přesně, abychom mohli tepla určovat pomocí isosterické metody (viz. Kapitola 5).

K nevýhodám kalorimetrických stanovení adsorpčních tepel patří především relativně vysoká pořizovací cena izotermálních kalorimetrů (ceny dosahují hodnot od 2 mil. Kč výše, tedy od cen komerčních high-level manometrických aparatur výše). Cena takové experimentální aparatury se minimálně zdvojnásobí oproti pouze manometrické aparatuře. Praktickou komplikací či nevýhodou izotermálních kalorimetrů vhodných pro adsorpční experimenty je obvykle omezený interval pracovních teplot, ve kterém kalorimetry pracují. Často tak musíme překonat obtíž při aktivaci vzorku a jeho odplynění, které obvykle probíhá za teplot 250°C a výše, zatímco izotermální Tian-Calvetovy kalorimetry pracující velmi dobře při teplotách blízkých laboratorní mají teplotní horní limit na 300°C, kalorimertry schopné pracovat za teplot nízkých (pod laboratorní) mají tento limit ještě nižší (např. jen 200 °C). Navíc výrobci nedoporučují udržovat kalorimetr na maximální teplotě po dlouhý čas, takže pak musí experimentátor předupravit vzorek mimo kalorimetr a do něj jej přemístit už odplyněný buď pod velmi čistou ochranou atmosférou inertního plynu, který se neadsorbuje nebo ještě lépe pod vakuem.

Zatímco výrobců kalorimetrů pro termální analýzu a diferenčních kompenzačních kalorimetrů (zkratka DSC, nesprávně překládané také jako „skenovací kalorimetrie“ z anglického „scanning calorimetry“) je na trhu řada, výrobců izotermálních kalorimetrů Tian-Calvetova typu je poskrovnu. Mezi nejvýznamnější a tradiční výrobce patří francouzská firma SETARAM (www.setaram.com) nabízející několik typů Tian-Calvetových kalorimetrů, které jsou vhodné pro adsorpční měření. nejpoužívanějším typem v této aplikaci je bezesporu kalorimetr s označením C80 pracující v teplotním intervalu do 300 °C, jenž se s drobnými úpravami vyrábí již několik desítek let. Firma SETARAM nabízí také nízkoteplotní verzi tohoto typu kalorimetru s integrovanou Dewarovou nádobou nesoucí označení BT2.15, který může pracovat při teplotách od teploty -170°C do +200°C. Mezi základní parametry těchto kalorimetrů patří vysoká citlivost a rozlišení, které dosahuje hodnoty 0.1 μW, objem vzorkového prostoru 8-12 cm^3, vysokou stabilitu teploty kalorimetrického senzoru (teplota se v průběhu 24 h nemění více než o několik setin °C). Vzhledem k narůstajícímu významu a „popularitu“ adsorpčních studií, vyvinula firma SETARAM v posledním desetiletí několik zcela nových kalorimetrických zařízení vhodných pro použití v adsorpčních studiích a zároveň začala vyvíjet a produkovat sou vlastní automatickou manometrickou adsorpční aparaturu uzpůsobenou tak, aby byla snadno připojitelná ke kalorimetrům. Velkou tradici ve výzkumu adsorpce a adsorpčních tepel má také konstruování jednoúčelových kalorimetrů přímo výzkumnými laboratořemi. To je dáno jednak vysokými cenami zařízení, jednak malou nabídkou na trhu a také spocifickými požadavky, které na zařízení některé výzkumy kladou.

4.5 Spektroskopické techniky

Kombinace spektroskopických technik s adsorpcí může přinést celou řadu dalších informací o průběhu adsorpce, o povaze adsorpčních komplexů či aktivních adsorpčních centrech, která jsou za

daných podmínek obsazena. V literatuře lze nalézt popis nepřeberného množství kombinací adsorpčních technik s nejrůznějšími typy spektroskopií a způsobů záznamu spekter. Mezi spektroskopickými technikami nalezneme NMR, EPR, UV-vis, Ramanovu, infračervená (IČ), impedanční a mnoho dalších spektroskopií. Popsat zde způsoby použití jednotlivých spektroskopických technik, konstrukcí kyvet, provedení experimentů a informací, které lze ze spekter o adsorpci získat není technicky realizovatelné, protože možných provedení experimentu a kombinací technik je velmi mnoho a do jisté míry je tato škála nevyčerpatelná a záleží jen na kreativitě myšlení experimentátorů jakým způsobem možnosti, které tyto kombinace nabízejí, využijí. Možnosti kombinace spektroskopie a adsorpce se pokusí následující text nastínit na příkladu IČ spektroskopie.

Příklad infračervené spektroskopie není volen náhodně, IČ je totiž nejčastěji užívanou spektroskopií pro tyto účely. Pomocí IČ spektroskopie máme možnost sledovat změny v síle a charakteru vazeb v adsorptivu vyvolané adsorpcí, můžeme zaznamenat vznik nových vazeb při chemické adsorpci i změny ve struktuře adsorbentu, kterým podléhá v průběhu adsorpce. To je dáno skutečností, že energie infračerveného záření postačuje k excitaci vibračních energií molekul jenž je pro anharmonický oscilátor rovna

$$E = h\upsilon\left[\left(v+\frac{1}{2}\right)-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 a\right] \tag{4.29}$$

kde E je energie vibračního stavu, υ je frekvence vibrace vazby, h je Planckova konstanta, v je vibrační kvantové číslo (základní energetická hladina je charakterizována v = 0, a je konstanta anharmonicity. Dle Planckova frekvenčního zákona bude částice absorbovat takové infračervené záření, jenž bude frekvencí vyhovovat následujícímu vztahu

$$h\upsilon_f = h\upsilon\left[\left[\left(v_2+\frac{1}{2}\right)-\left(v_2+\frac{1}{2}\right)^2 a\right]-\left[\left(v_1+\frac{1}{2}\right)-\left(v_1+\frac{1}{2}\right)^2 a\right]\right] \tag{4.30}$$

kde v_1 a v_2 jsou vibrační kvantová čísla charakterizující základní a excitovaný stav částice, υ_f je frekvence fotonu. Nejpravděpodobnější přechod při absorpci infračerveného záření je ze základního stavu (v_1 = 0) do prvního excitovaného stavu (v_1 = 1). Po dosazení do rovnice 4.30 získáme vztah

$$h\upsilon_f = h\upsilon\,(1-2a) \tag{4.31}$$

Tento základní přechod je charakterizován ve spektru nejintenzivnějšími absorpčními spektrálními pásy. S jistou, ale relativně malou, pravděpodobností jsou možné i jiné přechody (např. z v_1 = 0 na v_2 = 2). Takovým přechodům říkáme vyšší (v odborné literatuře bývají označovány anglickým výrazem overtone). Pro první vyšší frekvenci můžeme obdobně jako v případě rovnice 4.31 odvodit vztah

$$h\upsilon_f = h\upsilon\,(2-6a) \tag{4.32}$$

V infračervených spektrech můžeme tedy pozorovat v průběhu adsorce (tedy chemisorpce) výskyt nových vibračních pásů, které odpovídají nově vytvořeným vazbám mezi adsorbentem a adsorptivem nebo změnám v charakteru vazeb adsorbátu nebo adsorbentu ovlivněných vzájemnou interakcí, jelikož frekvence vibrace vazby se řídí silovou konstantou (k) a redukovanou hmotností soustavy (m_r) dle vztahu

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m_r}} \tag{4.33}$$

a interakce mezi adsorbentem a adsorptivem jak silovou konstantu tak redukovanou hmotnost ovlivňuje.

Infračervená spektra mohou tedy obsahovat informace o:

(i) nových vazbách či nových povrchových sloučeninách vznikajících chemisorpcí

(ii) změnách v povaze a vlastnostech adsorbované fáze vlivem adsorbentu

(iii) způsobu interakce mezi adsorbentem a adsorbátem

(iv) povaze adsorpčních center

Ze spekter tak můžeme za jistých podmínek:

a) rozlišit různé typy adsorpčních center a adsorpčních komplexů na nich vznikajících

b) v případě znalosti molárních absorpčních koeficientů lze určit naadsorbovaná množství na jednotlivých typech adsorpčních center a určit tak jejich distribuci

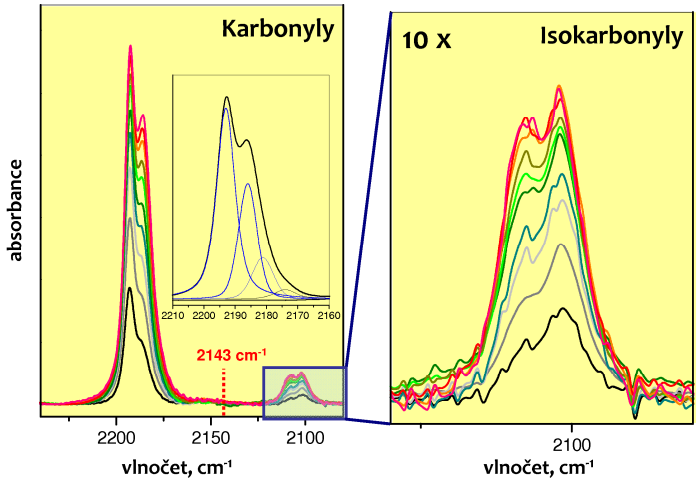
c) v případě studia časových změn v intenzitách spektrálních pásů lze získat informace o rychlostech ustalování rovnováhy, tedy kinetikách adsorpce, případně desorpce

d) za určitých okolností a platnosti některých předpokladů lze stanovit termodynamické charakteristiky adsorpčních procesů, jak si v Kapitole 5 ukážeme na tzv. VTIR metodě.

Na následujících několika příkladech bude demonstrováno, jakým způsobem se mohou IČ spektra při studiu adsorpce uplatnit. Prvním příkladem jsou IČ spektra molekul oxidu uhelnatého, které se adsorbují na adsorpční centra v zeolitu MFI s Li^+ kationty kompenzujícími negativní náboj mřížky (viz. Obr. 4.11). Ve spektrech jsou patrné dvě oblasti, ve kterých se objevují absorpční pásy a to kolem 2180 a kolem 2110 cm^{-1}. Intenzivnější absorpční pásy jsou v oblasti vyšších vlnočtů a vzhledem k tomu, že jsou vůči vlnočtu vibrace volné plynné molekuly CO (2143 cm^{-1}) posunuty k vyšším energiím, jedná se o molekuly CO, které elektrostaticky interagují svým dipólovým momentem s elektrostatickým polem nabitých Li^+ kationtů prostřednictvím uhlíkového atomu. takovým komplexům říkáme karbonyly. Na první pohled je patrné, že spektra v této oblasti sestávají z více spektrálních pásů. Matematickou dekonvolucí lze pod obalovou křivkou nalézt minimálně tři spektrální pásy. Existence více spektrálních pásů nám poskytuje informace o heterogenitě adsorpčních center. Vzhledem k tomu, že míra polarizace vazby C-O se u jednotlivých adsorpčních center liší (různé posuny frekvence vibrace vůči plynnému CO) lze dedukovat, že se budou lišit parciální náboje na jednotlivých Li^+ kationtech, což je způsobeno rozdílnou koordinací Li^+ k zeolitové mříži. Prostřednictvím IČ spekter tedy můžeme získat informace o heterogenitě adsorpčních center, ale nejen to. Série spekter, která jsou na Obr. 4.11 zobrazena, byla změřena při teplotě kapalného dusíku (-196°C) po plném nasycení vzorku naadsorbovaným CO a následnou desorpcí způsobenou evakuací kyvety a tedy snížením tlaku CO nad vzorkem na 0. V takovém případě je rovnovážným stavem prázdný povrch adsorbentu zcela zbavený naadsorbovaných molekul. Jenže za tak nízkých teplot se systém do rovnováhy dostává velmi pomalu, takže máme možnost měřit IČ spektra v různých časech (zde cca v průběhu 90 minut) a sledovat jak rychle adsorbovaných molekul na vzorku ubývá. Ze spekter na obrázku je patrné, že intenzita jednotlivých pásů se nemění stejně, ale že absorpční pásy na nižších vlnočtech mizí rychleji než pásy s vyššími vlnočty. Je tedy zřejmé, že stabilita adsorpčních komplexů, a tedy intenzita interakce molekuly CO a Li^+ adsorpčního centra klesá s klesajícím vlnočtem jednotlivých pásů, což se projeví také v adsorpčních teplech. Vynesení integrálních ploch pod jednotlivými absorpčními pásy v závislosti na čase je možné vyhodnocovat nebo popsat kinetickými modely a získat informace o rychlostních konstantách.

V druhé spektrální oblasti se vyskytují velmi obdobné spektrální pásy, které vykazují obdobné chování. jejich celková intenzita se mění souběžně se změnou intenzit hlavních pásů a mohli bychom snadno dokázat, že jsou tyto změny na sobě přímo úměrné. Také v této oblasti lze z obalových křivek rozeznat minimálně dva spektrální pásy o různých stabilitách adsorpčních komplexů. Charakter spekter je v této oblasti pouze zrcadlově obracený. To společně se skutečností, že polarizace molekuly v těchto komplexech je opačná než v komplexech popisovaných v předchozím odstavci (tj. interakcí s adsorbentem (resp. Li^+ kationty) dochází ke snížení vlnočtu vibrace vazby C-O v porovnání s volným plynným CO) vedlo k přiřazení těchto pásů izokarbonylovým komplexům, tedy komplexům,

ve kterých molekula CO interaguje s kationtem prostřednictvím kyslíkového atomu. Infračervená spektra CO/Li-MFI systému za konstantní teploty a evakuace poskytují informace o strukturní heterogenitě adsorpčních center, o rozdílech ve stabilitách karbonylových komplexů na těchto adsorpčních centrech a o výskytu izomerních komplexů (izokarbonylů) na tomto adsorbentu.



Obrázek 4.11 IČ spektra CO adsorbovaného na Li-MFI při teplotě -196°C za kontinuální evakuace vzorku. Červené (nejintenzivnější) spektrum bylo změřeno při nejkratší době evakuace, černé naopak při nejdelší, celkový rozdíl časů je více než 90 min.

Populace karbonylů a izokarbonylů je řízena rovnováhou mezi oběma typy komplexů. Rovnováhu lze vyjádřit formální chemickou rovnicí

$$Li^{+}\cdots CO \rightleftarrows Li^{+}\cdots OC \tag{4.34}$$

Její rovnovážná konstanta (K_{iso}) je definována vztahem

$$K_{iso} = \frac{n_{OC}}{n_{CO}} \tag{4.35}$$

kde n_{OC} je množství izokarbonylů a n_{CO} množství karbonylových komplexů. Pokud budeme uvažovat Lambert-Beerův zákon a vyjádříme si množství komplexů pomocí intenzity spektrálního pásu přináležejícímu danému komplexu, získáme vztah

$$K_{iso} = \frac{\dfrac{A_{OC}}{\varepsilon_{OC}}}{\dfrac{A_{CO}}{\varepsilon_{CO}}} = \frac{A_{OC}}{A_{CO}}\frac{\varepsilon_{CO}}{\varepsilon_{OC}} \tag{4.36}$$

Teplotní závislost rovnovážné konstanty je dána van't Hoffovou rovnicí ve tvaru

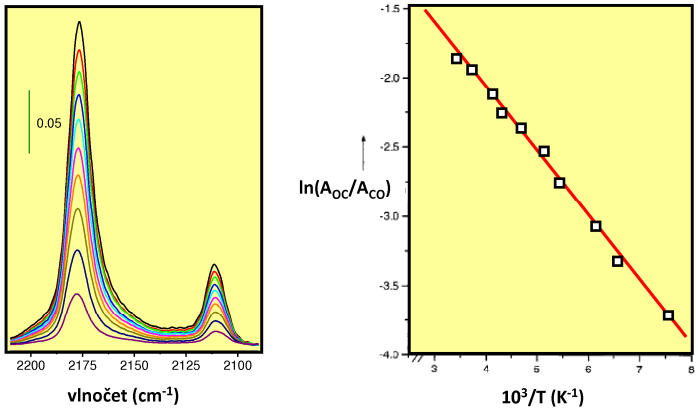
$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{4.37}$$

Kombinací rovnice 4.36 a 4.37 získáme vztah

$$\ln\left(\frac{A_{OC}}{A_{CO}}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln\left(\frac{\varepsilon_{OC}}{\varepsilon_{CO}}\right) \tag{4.38}$$

Tudíž, na základě rovnice 4.38 je možné ze série spekter změřených za rovnovážných podmínek při různých teplotách určit změnu enthalpie izomeračního procesu a to vynesením levé strany rovnice 4.38 proti převrácené hodnotě teploty. V případě znalosti absorpčních koeficientů by bylo možné určit také změnu entropie v průběhu izomerace. Užitečnost této úvahy a platnost rovnice 4.38 dokládá Obr. 4.12, na kterém je zobrazena série spekter získaných za různých teplot a graf závislosti

ln(A_{OC}/A_{CO}) na 1/T pro CO/Na-MFI adsorpční systém. Jak je ze ln(A_{OC}/A_{CO}) na 1/T patrné (viz. Obr. 4.12 graf vpravo), experimentální data velmi dobře vyhovují lineární závislosti vyplývající z rovnice 4.38. Ze směrnice grafu je pak možné odečíst změnu enthalpie izomerace, která činí pro tento systém 5.1 kJ/mol

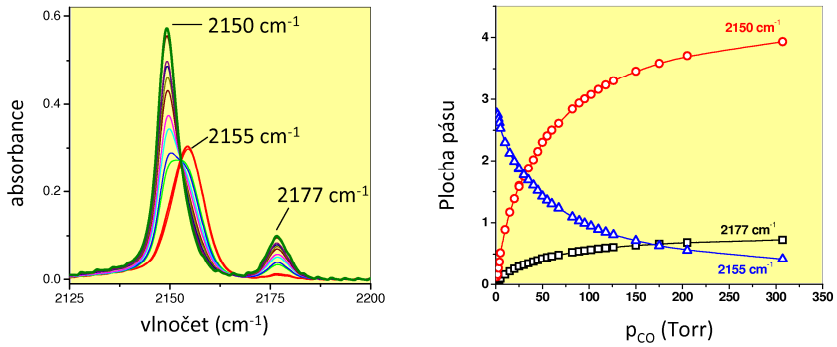


Obrázek 4.12 IČ spektra CO adsorbovaného na Na-MFI zeolitu za tlaku 133 Pa při teplotě od -190°C do 30°C (vlevo). Vpravo je graf závislosti ln(A_{OC}/A_{CO}) na 1/T pro spektra zobrazená v obrázku nalevo. ΔH_{iso} je rovno z těchto dat hodnotě 5.1 kJ/mol.

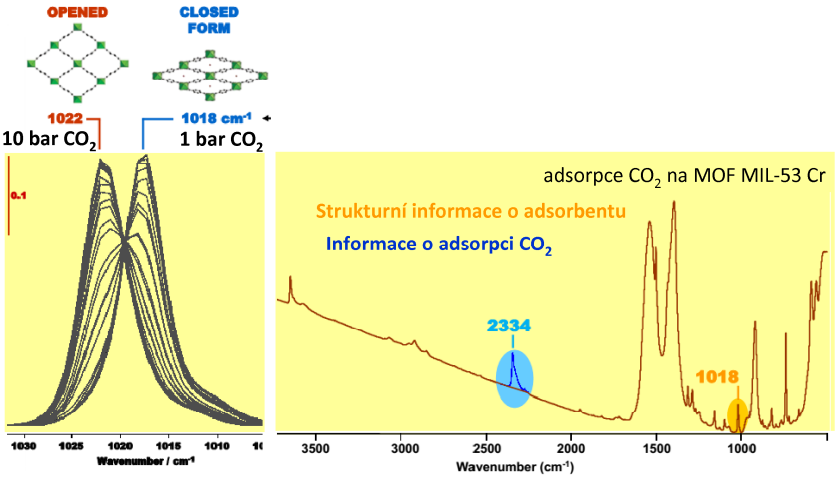
Jiným příkladem, kdy nám infračervená spektra mohou poskytnout zajímavé informace se týkají adsorpce CO na Cu^+-MFI zeolitech. Na tomto systému se CO adsorbuje na kationty jednomocné velmi silně, takže při pokojové teplotě se adsorpční komplex desorbuje jen velmi pomalu (za 1 hodinu klesne intenzita pásu cca o 10 rel. %). Zvyšováním tlaku CO nad vzorkem dochází k další adsorpci, nyní již výrazně méně energetické, jelikož krátkou evakuací dojde k úplné desorpci těchto molekul CO. Vytváření těchto slabších komplexů vede k dramatické změně charakteru IČ spektra vibrací C-O vazby (viz. Obr. 4.13). Původní absorpční pás na 2155 cm^{-1} postupně mizí a objevují se dva další pásy 2150 a 2177 cm^{-1}. Analýzou dat bylo zjištěno, že úbytek intenzity pásu na 2155 cm^{-1} je úměrný nárůstu intenzit obou dalších pásů, jejichž intenzity zůstávají stále ve stejném poměru. Tyto údaje jasně ukazovaly na skutečnost, že vibrační absorpční pásy na 2150 a 2177 cm^{-1} pocházejí od jedné částice a ta se vytváří z původního adsorpčního komplexu vibrujícího na vlnočtu 2155 cm^{-1} na který se zase vratně snižováním tlaku převádí. Infračervená spektroskopie tak v tomto případě přinesla informace o vzniku geminálních komplexů na kationtech jednomocné mědi, konkrétně rovnovážnou vratnou přeměnou monokarbonylů na dikarbonyly. Vzhledem k tomu, že obě molekuly CO jsou vázané na jednom kationtu a jejich frekvence vibrací podél vazby C-O je velice podobná, dochází k rezonanci a k rozštěpení vibrace na dvě – symetrickou a asymetrickou, kdy molekuly CO vibrují buď ve stejné fázi nebo v přesně opačné.

Spektroskopické techniky nám však mohou podat informaci nejen o molekulách, které se adsorbují nebo o adsorpčních komplexech, které na povrchu adsorbentů vznikají, ale podávají nám informace také o struktuře adsorbentu a změnách, které během adsorpce mohou v adsorbentu nastat. V minulých kapitolách bylo několikrát zmíněno, že i když pro jednoduchost často považujeme adsorbent za inertní část adsorpčního systému, není tomu tak vždy a v některých případech i adsorbent může podléhat změnám struktury působení adsorbujících se molekul. Jeden příklad za všechny, který si zde uvedeme, se týká relativně pružných adsorbentů, kterými jsou tzv. metal-organic frameworks (hybridní anorganicko-organické polymerní porézní materiály označované jako MOF). V jejich případě jsou strukturní změny často tak razantní, že to ovlivňuje tvar adsorpčních izoterem a pro vratné změny objemu jednotkové cely těchto materiálů se vžil název „breathing“, tedy dýchání. A to se projevuje i v případě adsorbentu označovaném MIL-53 Cr. Na Obrázku 4.14 je uvedeno IČ spektrum tohoto materiálu v průběhu vysokotlaké adsorpce CO_2. Ve spektru tedy můžeme pozorovat na vlnočtu 2334 cm^{-1} v_3 vibraci CO_2 adsorbovaného na tomto materiálu a zároveň řadu absorpčních pásů na vlnočtech pod 1700 cm^{-1} přináležejících skeletálním vibracím adsorbentu samotného. Jeden z těchto pásů na vlnočtu kolem 1020 cm^{-1}, který přináleží vibraci části tereftalátového linkeru podléhá změnám, jenž jsou v detailu vidět na obrázku vpravo. Pozice pásu se

pravidelně a vratně mění z 1018 na 1022 cm^{-1} což je způsobeno změnou úhlů, které spolu části struktury adsorbentu svírají, jak je zobrazeno na schématu nad detailem spekter. Tyto frekvence vibrací přináleží tzv. otevřené a uzavřené formě struktury – za nízkých tlaků, a tudíž malých množství CO_2 uvnitř strukturních pórů preferuje adsorbent uzavřenou formu struktury, ale s narůstajícím rovnovážným tlakem a tedy i množstvím CO_2 v pórech se struktura více a více otevírá a při tlaku kolem 10 barů přechází na plně otevřenou formu. Vzhledem k tomu, že vibrační pásy jsou dobře rozlišené a spektra tak lze rozložit na jednotlivé pásy, můžeme z IČ spekter získat informace o míře změn struktury adsorbentu v závislosti na tlaku či adsorbovaném množství CO_2 nebo teplotě.



Obrázek 4.13 IČ spektra CO adsorbovaného na Cu^{+}-MFI zeolitu při 25°C různých tlaků od 0.1 Torr do 320 Torr. Vpravo je graf závislosti intenzit jednotlivých absorpčních pásů na rovnovážném tlaku CO.



Obrázek 4.14 IČ spektra CO2 adsorbovaného na MIL-53 Cr adsorbentu. Vpravo je celkové spektrum adsorbentu včetně adsorbovaného CO_2 (modře zvýrazněno). Vlevo detail spektrální části kolem 1020 cm^{-1} kde se projevují strukturní změny v adsorbentu, jenž jsou schematicky znázorněny nad jednotlivými spektrálními pásy.

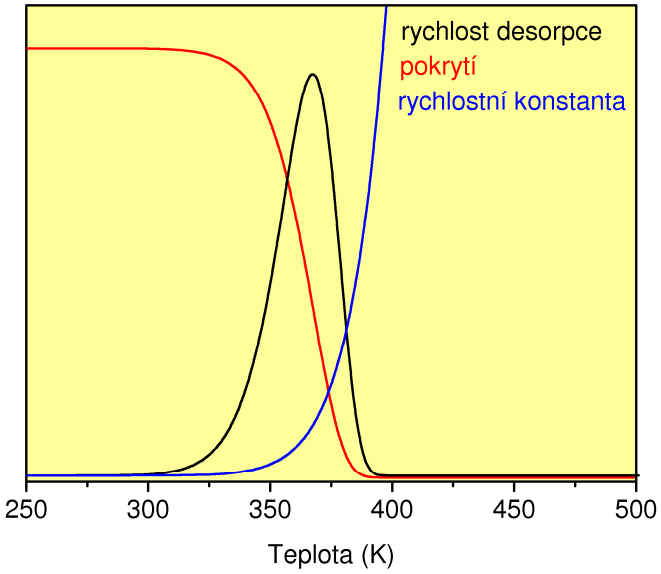
Výše uvedené příklady jsou jen drobnou ukázkou jak lze z IČ spekter vyčíst informace o adsorpčních dějích na povrchu adsorbentu. Použití jiných spektroskopií samozřejmě sebou nese různorodost v praktickém provedení experimentu i charakteru dat získatelných ze spekter. Navíc můžeme i v rámci dané spektroskopie získat spektra různými metodami, jako jsou např. experimentální techniky transmitanční, difuzně či spekulárně reflektanční nebo technika zaslabené úplné reflektance a pod. Tomu jsou podřízeny i experimentální aparatury a konstrukce kyvet a samozřejmě také vlastní experimentální procedura. Z toho důvodu není účelné zde popisovat vybrané experimentální aparatury a kyvety, protože bychom mohli obsáhnout jen nepatrný zlomek všech možností. Konstrukce optických kyvet je také závislá na tom, zde je určena pro měření za kryogenních

podmínek (velmi nízké teploty) či za vysokých teplot, zda má být statická vakuová či průtoková, zda do atmosférického tlaku či do vysokého přetlaku atd. Na trhu je pro jednotlivé spektroskopické techniky k dispozici řada různých typů kyvet, avšak nezřídka jsou kyvety konstruovány na míru dle typu měření a know-how jednotlivých výzkumníků.

4.6 Teplotně programované techniky

Tzv. teplotně programované techniky zahrnují celou skupinu technik, které jsou založeny na monitorování rychlosti fyzikálně-chemických procesů v závislosti na teplotě, která je definovaným způsobem měněna v čase. Nejčastější časový profil teploty je lineární, ale obecně může být časová funkce definována jakkoliv. Jedná se tedy o techniky nerovnovážné, nebo v některých specifických případech pseudo-rovnovážné (v daném časovém okamžiku se předpokládá ustavení aktuální rovnováhy, ale podmínky pro tuto rovnováhu se kontinuálně mění a systém se rychlými procesy snaží na změnu podmínek reagovat a průběžně rovnováhu ustalovat). V závislosti na typu procesu probíhajícího ve studovaném systému rozlišujeme teplotně programovanou redukci (TPR), teplotně programovanou oxidaci (TPO), teplotně programovanou povrchovou reakci (TPSR), kterou může být v podstatě jakákoliv reakce, a teplotně programovanou desorpci (TPD), která se používá pro studium adsorpce a adsorpčních center na povrchu adsorbentů a katalyzátorů. Teplotně programované techniky jsou zdaleka nejčastěji a nejhojněji užívanou charakterizační technikou.

TPD experimenty lze principiálně provádět ve dvou režimech: buď staticky vakuově – tato technika se používá především při studiu materiálů s nízkou plochou specifického povrchu a definovanými povrchu, jako jsou čisté krystalografické roviny atd., nebo průtokově za atmosférického tlaku – podstatně rozšířenější způsob měření, který je vhodný především pro práškové porézní materiály. Zásadním rozdílem v obou provedeních je nutnost uvažovat readsorpci (tedy zpětnou adsorpci už jednou desorbovaných částic) při popisu a modelování kinetiky procesů probíhajících v průtokovém uspořádání. Princip metody spočívá v adsorpci definovaného množství molekul na zkoumaný materiál (buď je vzorek plně nasycen adsobátem, nebo jen částečně) za jisté teploty, pak jsou slabě vázané molekuly odstraněny evakuací nebo proplachem inertním plynem (nejčastěji heliem) za definované teploty (často stejná jako teplota adsorpce) a následně je proveden vlastní TPD experiment spočívající v nárůstu teploty (většinou lineárním) za stálého průtoku inertního plynu nebo stálé evakuace a sledováním rychlosti desorpce molekul z povrchu adsorbentu monitorováním koncentrace uvolňujících se molekul v protékajícím inertním plynu (pomocí tepelně vodivostního nebo plamenově ionizačního detektoru, hmotnostního spektrometru či vhodné spektroskopické techniky), sledováním tlaku jednotlivých látek ve vakuové komoře pomocí hmotnostního spektrometru nebo sledováním změn hmotnosti vzorku pokud je TPD kombinováno a gravimetrií. Se změnou teploty se mění také rychlostní konstanty desorpce a tím i rychlosti desorpce jako takové, což se projevuje nárůstem a poklesem koncentrace či tlaku látek uvolňovaných z povrchu adsorbentu v závislosti na teplotě. TPD křivka (v literatuře se také setkáte s označením TPD spektrum) tak obsahuje jeden či více desorpčních píků (viz. Obr. 4.15). Jak je z Obr. 4.15 patrné, pokrytí (naadsorbované množství) zůstává v jistém rozsahu teplot téměř konstantní, protože rychlostní konstanta pro desorpci je za těchto teplot nízká a množství molekul opouštějících adsorbent za časovou jednotku je velmi malé. S narůstající teplotou však rychlost desorpce, definovaná jako záporně vzatá časová změna pokrytí, roste v závislosti na tom, jak se mění hodnota rychlostní konstanty. Tvar desorpčních píků, jejich pozice na teplotní ose a jejich počet nám tak přináší informace o charakteru a množství adsorpčních center.



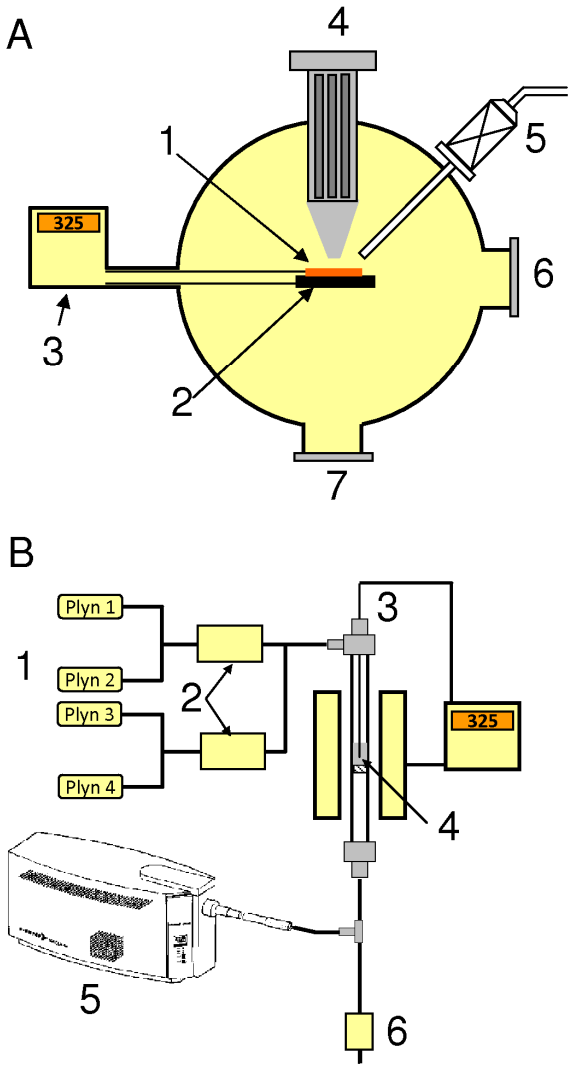
Obrázek 4.15 Teoretické křivky teplotní závislosti rychlosti adsorpce, pokrytí a rychlostní konstanty pro napočítané pro jednoduchý desorpční proces kinetiky prvního řádu.

Základy metoda teplotně programovaných desorpcí byly položeny R.J. Cvetanovičem a Y. Amenomiyou v roce 1963, když použily tzv. „Flash-desorption method“ na studium adsorpčních center na alumině a rozlišili tak dvě různá centra pro adsorpci etenu. V této prvotní aplikaci byly rychlosti změny teploty výrazně větší než je běžné v TPD (proto také použili označení Flash z anglického bleskově, rychle náhle či prudce). V 70. letech 20. století se technika rozšířila a vylepšila do dnešní podoby teplotně programované desorpce (také někdy označované jako termálně desorpční spektroskopie TDS).

Jak už bylo řečeno výše, TPD experimenty lze provádět za vakua ve statickém uspořádání, které je vhodné pro monokrystaly a polykrystalické tenké filmy, zatímco průtokové uspořádání za atmosférického tlaku je vhodné pro práškové porézní materiály. Obrázek 4.16 ukazuje schématický nákres experimentálních sestav jak pro vakuové tak pro průtokové uspořádání TPD. Experimentální aparatura pro vakuové TPD sestává z vakuové komory, ve které je na tantalových nebo wolframových vláknech připevněn krystal. K jeho zadní straně je bodově přivařen termočlánek, který snímá teplotu krystalu. Monokrystaly je možné zahřívat výrazně rychleji než práškový materiál v reaktoru, proto jsou rychlosti nárůstu teploty používané ve vakuovém TPD výrazně vyšší (6 – 1500°C/min). Vakuová komora je připojena k zdroji čistého vakua (obvykle turbomolekulární pumpy) a vakuové lince, která umožňuje do komory dávkovat adsorptiv pro předpřípravu vzorku na TPD experiment. Velmi důležitá je rychlost a kapacita turbomolekulárních pump, protože čím vyšší je, tím méně se projevuje readsorpce a výpočty a vyhodnocení TPD křivek se tak výrazně zjednoduší. Množství desorbujících se molekul je obvykle monitorováno kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem, jiný způsob detekce je použit jen výjimečně.

Průtokové uspořádání TPD aparatury sestává z trubkového reaktoru, ve kterém je v pevném loži nasypán práškový adsorbent. Reaktor je umístěn do odporové pece, jejíž teplotu ovládá velice přesný regulátor teploty (je důležité, aby změna teploty v čase byla dokonale konstantní). Teplota vzorku je snímána termočlánkem, který je umístěn v loži adsorbentu. Rychlosti nárůstu teploty v případě průtokového TPD jsou v rozmezí 0.1 – 20 °C/min, tedy ve výrazně menším rozsahu než v případě vakuového TPD. Před vlastním reaktorem je plynové linka osazená regulátory průtoku plynů, kterými je kontrolován a řízen průtok plynů aparaturou, přepínacími kohouty, které umožňují přepínání jednotlivých plynů (z inertního plynu na směs adsorptivu a inertního plynu, nebo na kyslík nebo vzduch na předúpravu vzorku atd.) a dávkovací smyčkou, kterou je možné titrovat adsorpční centra a definovaně tak řídit stupeň pokrytí povrchu. Za reaktorem je pak detektor, který reaguje na změny

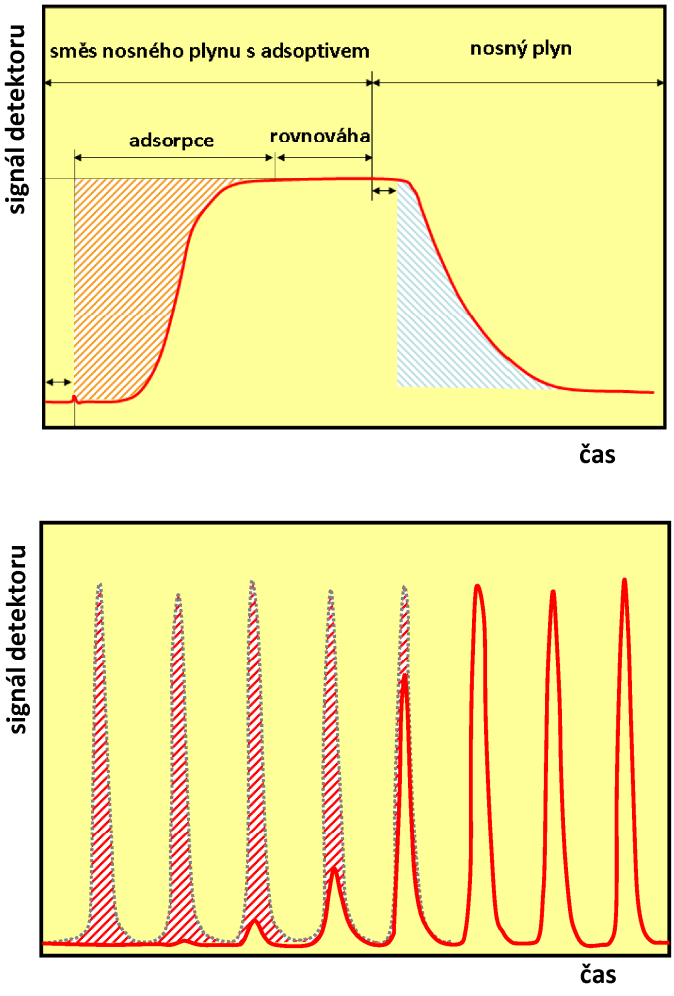
koncentrací výstupních plynů. Obvykle to bývá teplotně vodivostní detektor, nebo v případě desorpce spalitelných látek také plamenově ionizační detektor. pokud je to možné, doporučuje se i zde použít kvadrupólový hmotnostní detektor, obzvláště pokud se předpokládá, že se během desorpce mohou uvolňovat různé látky (např. vznikající povrchovou reakcí nebo rozkladem chemisorbované molekuly).



Obrázek 4.16 Schematické znázornění vakuové (A) a průtokové (B) aparatury na teplotně programované desorpce. A – vakuová cela pro TPD experimenty: 1-vzorek s přivařeným termočlánkem, 2-podložka na vzorek s topnými elementy, 3-regulátor teploty, 4-kvadrupólový hmotnostní spektrometr, 5-plynová tryska s přívodem plynů pro řízení atmosféry při předúpravě a sycení vzorku, 6-vstup do vakuové komory pro vložení vzorku, 7-připojení zdroje vakua. B – průtoková aparatura pro TPD za atmosférického tlaku: 1-tlakové láhve s jednotlivými plyny, 2-regulátory průtoku plynů, 3-termočlánek, 4-lože adsorbentu na fritě v trubkovém reaktoru, 5-kvadrupólový hmotnostní spektrometr, 6-sekundární detektor (teplotně vodivostní (TCD) nebo plamenově ionizační (FID)).

Průtokové uspořádání TPD aparatury je podstatně častěji užívané a proto se dále budeme zabývat popisem experimentální procedury na tomto typu TPD. V typické experimentu je použito 50-250 mg vzorku buď práškového nebo granulovaného tak, aby bylo zachováno rovnoměrné rozložení toku plynů ložem materiálu (tedy velikost zrna menší než desetina vnitřního průměru reaktoru). Průtok plynů bývá od 25 do 50 cm^3/min, teploty se mění od laboratorní do 600 – 1000°C v závislosti na typu adsorpčního systému a energie adsorpce. Jen výjimečně jsou prováděny experimenty za kryogenních podmínek, protože se ohřev a chlazení materiálu za teplot výrazně nižších než laboratorní nedá snadno regulovat tak, abychom zajistili dostatečnou přesnost dodržení linearity změn teploty. Vlastní experiment pak spočívá v předúpravě vzorku, tedy vyhřátí vzorku v proudu inertního plynu nebo plynu, kterým chceme vzorek opracovat na teplotu vhodnou k opracování. Hlavním cílem je zbavit vzorek naadsorbovaných molekul (především vody) a případně upravení oxidačních stavů aktivních center (oxidací v kyslíku či redukcí v redukční atmosféře CO nebo H_2) dle povahy experimentu.

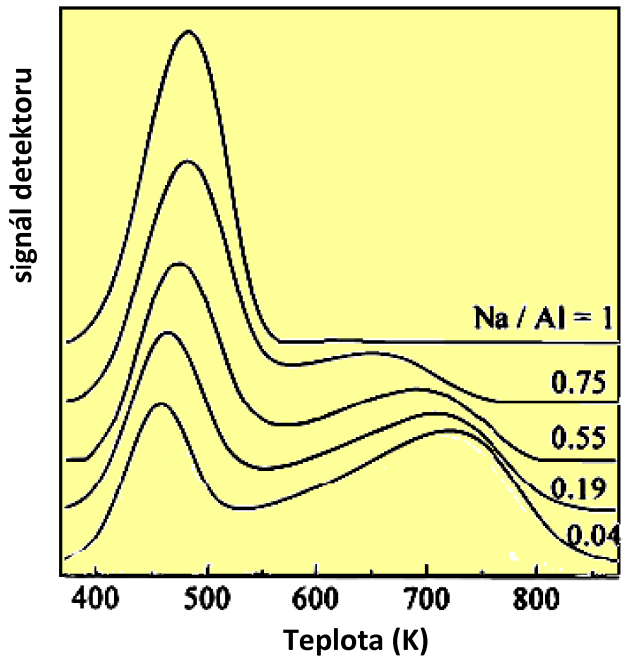
Teplota, za které předúprava probíhá, závisí na charakteru zkoumaného materiálu a záměru experimentu. Poté je vzorek zchlazen na teplotu, při které je na jeho povrch adsorbován adsorptiv, který je předmětem studia. To můžeme provést buď vystavením vzorku kontinuálnímu proudu adsorptivu (čistého nebo ve směsi s inertem), nebo dávkováním přesně známých dávek adsorptivu pomocí davkovacího kohoutu a smyčky známého objemu do proudu inertu – tzv. pulzní titrace. Proces zaplňování adsorpčních center na povrchu adsorbentu tak máme pod kontrolou a můžeme přesně určit adsorbované množství již před počátkem experimentu, jelikož množství adsorptivu, které zůstalo na adsorbentu zachyceno, lze určit ze signálů detektoru, jak se naznačeno na Obr. 4.17. V případě sycení vzorku adsorptivem kontinuálním průtokem adsorptivu se na povrchu vzorku ustaví adsorpční rovnováha charakterizovaná pokrytím, které odpovídá teplotě adsorpce a parciálnímu tlaku adsorptivu ve směsi plynů. Často tak jsou na povrchu vytvářeny i adsorpční komplexy s nízkou stabilitou, které při proplachu vzorku čistým inertem za teploty adsorpce (tedy snížením parciálního tlaku adsorptivu na 0) snadno desorbují. Proto se doporučuje po sycení vzorku nechat systém jistou dobu proplachovat (desorbovat) při počáteční teplotě adsorpce (obvykle několik jednotek či desítek minut) a teprve poté spustit vlastní TPD experiment.



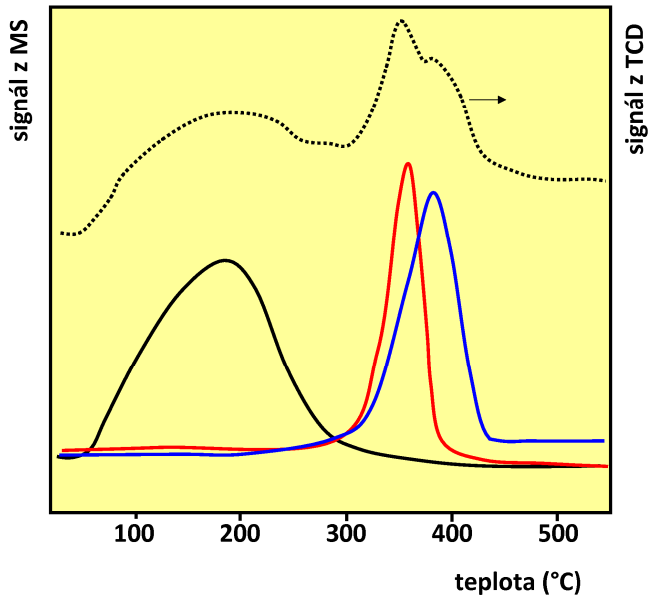
Obrázek 4.17 Schematické znázornění časového průběhu koncentrace adsorptivu (signálu detektoru) při sycení adsorbentu před vlastním TPD experimentem. Horní schéma – kontinuální průtokové uspořádání: do reaktoru vstupuje směs nosného plynu a adsorptivu nebo čistý adsorptiv, koncentrace adsorptivu na výstupu z reaktoru je nejprve nulová (vše se adsorbuje) a při přiblížení k adsorpční kapacitě (za dané teploty a koncentrace ve vstupním plynu) se začne zvyšovat až dosáhne konstantní hodnoty rovné vstupní koncentraci – dosažení rovnováhy. Červeně šrafovaná oblast charakterizuje množství adsorptivu zachyceného na adsorbentu. Po přepnutím na čistý nosný plyn dojde k desorpci slabě vázaného adsorbátu (zeleně šrafovaná oblast), zbytek je silně adsorbován a bude desorbován v průběhu TPD. Dolní schéma – pulzní titrace pomocí dávek smyčkou plněnou adsorptivem nebo směsí adsorptivu a nosného plynu. Šedou čárkovanou čarou jsou znázorněny průběhy pulzů na vstupu do reaktoru (bez adsorpce) červeně na výstupu z reaktoru (s adsorpcí). Červeně šrafované plochy odpovídají množství adsorptivu zachyceného adsorbentem (bude desorbováno během TPD).

Charakteristická TPD křivka je znázorněna na Obrázku 4.18. Z TPD křivek lze získat řadu důležitých informací o povrchu a adsorpčních centrech. Relativně snadno lze TPD křivky vyhodnotit kvantitativně. Plocha pod křivkou odpovídá látkovému množství uvolněných molekul z povrchu adsorbentu a standardní kalibrací lze hodnotu plochy převést na látkové množství. Jednotlivá desorpční maxima odpovídají různým desorpčním procesům (tedy desorpci z různých typů

adsorpčních center či z různých typů adsorpčních komplexů) a plocha píků, na které lze křivku rozložit, pak vypovídá o populaci těchto center a komplexů. V tomto ohledu může TPD sloužit jako velice rychlá a levná srovnávací metoda, kdy porovnáním obalových křivek získaných na různých materiálech podobného charakteru je můžeme rychle a snadno porovnat. Typickým příkladem takového použití TPD je desorpce amoniaku z kyselých center na povrchu adsorbentů a katalyzátorů. Stačí použít teplotně vodivostní detektor, protože jedinou látkou, která se desorbuje je plynný amoniak. Intenzita jednotlivých píků a jejich relativní pozice na teplotní ose velmi často slouží k hrubému porovnání acido-bazických vlastností povrchů chemicky podobných materiálů, tak jak je tomu i v sérii TPD křivek na Obr. 4.18.



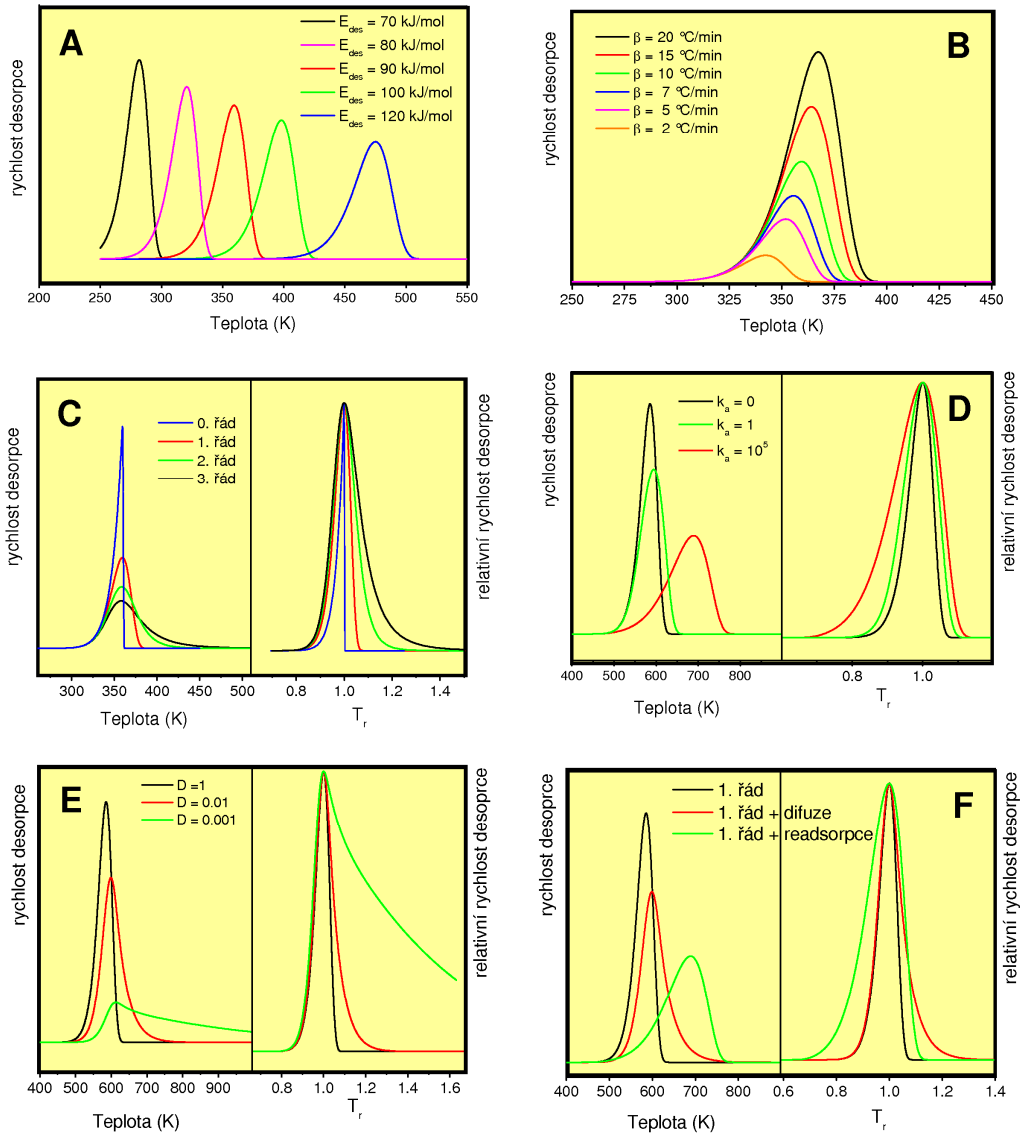
Obrázek 4.18 Teplotně programované desorpce amoniaku z MFI zeolitů lišící se množstvím Na^+ kationtů kompenzujících náboj mřížky (čím méně Na, tedy nižší hodnota Na/Al, tím více kyselách Al(OH)Si skupin na povrchu). Je zřejmé, že se zvyšující se koncentrací kyselých Broenstedovských OH skupin roste intenzita vysokoteplotního desorpčního píku, naopak klesá intenzita i teplota maxima nízkoteplotního píku (spojen s desorpcí NH_3 ze slabě kyselých center především Na^+ kationtů - Lewisovy kyselé centra a $N_2H_7^+$ komplexů)



Obrázek 4.19 Teplotně programovaná desorpce 2-aminopropanu z H-MFI zeolitu detekovaná pomocí tepelně vodivostního detektoru (černá čárkovaná křivka) a kvadrupólového hmotnostního spektrometru: černá křivka – intenzita signálu na m/e = 59 (2-aminopropan), červená křivka – intenzita signálu na m/e = 41 (propen), modrá křivka – intenzita na m/e = 16 (amoniak).

Jinými často užívanými bazickými molekulami pro testování kyselých center na povrchu pevných materiálů jsou organické aminy,nitrily či pyridiny. V tomto případě již musíme být obezřetní, protože tyto látky snadno podléhají povrchovým reakcím a charakter látek, které se desorbují je značně odlišný od původních a často se spektrum uvolňovaných látek mění s teplotou. V takovém případě již nevystačíme jen s TCD detektorem, ale je velmi vhodné použít kvadrupólový hmotnostní

spektrometr. Příklad takového TPD záznamu je na Obr. 4.19, kde je zobrazen jak záznam z TCD tak záznam z hmotnostního spektrometru. Jak je patrné, při nižších teplotách se desorbuje původní adsorptiv (2-aminopropan) z center, na kterých je adsorbován slabšími silami. Při teplotách nad 300°C se začínají desorbovat molekuly z center, se kterými adsorptiv interagoval silněji a které podléhají rozkladu na alken (v našem případě propen) a amoniak. Zatímco propen se desorbuje z adsorbentu relativně rychle v teplotním intervalu 300-400°C amoniak opouští reaktor s výrazným zpožděním a zcela jiným tvarem desorpčního píku. To je způsobeno tím, že amoniak podléhá výrazné readsorpci, která rychlost desorpce zpomaluje a posouvá do vyšších teplot než v případě propenu.



Obrázek 4.20 Vliv různých kinetických parametrů na charakter křivek teplotně programované desorpce. A – vliv aktivační energie (β = 10°C/min, 1. řád, $A_d = 10^{13}$ s^{-1}); B – vliv rychlosti nárůstu teploty (E_{des} = 90 kJ/mol, 1. řád, $A_d = 10^{13}$ s^{-1}) ; C – vliv kinetického řádu (E_{des} = 90 kJ/mol, β = 10°C/min, $A_d = 10^{13}$ s^{-1}), vpravo normalizovaná spektra (maximum píku má souřadnice 1;1); D – vliv readsorpce (čím vyšší hodnota k_a tím silnější readsorpce) (E_{des} = 90 kJ/mol, β = 10°C/min, 1. řád, $A_d = 10^{13}$ s^{-1}), vpravo normalizovaná spektra (maximum píku má souřadnice 1;1); E – vliv difúze desorbujících se molekul (čím menší hodnota D tím výraznější difúzní bránění) (E_{des} = 90 kJ/mol, β = 10°C/min, 1. řád, $A_d = 10^{13}$ s^{-1}), vpravo normalizovaná spektra (maximum píku má souřadnice 1;1); F – porovnání tvaru TPD píků při desorpci řízené pouze kinetikou desorpce, readsorpcí a nebo difúzí, vpravo normalizovaná spektra (maximum píku má souřadnice 1;1).

Mimo tohoto kvantitativního a semi-kvalitativního srovnání můžeme z TPD získat i detailnější informace, ale to obvykle vyžaduje složitější matematickou analýzu dat nebo provedení série cílených experimentů za různých podmínek. Pozice a tvar desorpčních píků totiž v sobě nesou informace o aktivační energii desorpce, předexponenciálních faktorech, rychlostních konstantách readsorpce a kinetickém řádu desorpce a readsorpce. Jak tyto kinetické parametry ovlivňují charakter desorpčních píků si můžeme ilustrovat na teoreticky napočítaných křivkách znázorněných na Obrázku 4.20. Jak je patrné z grafu A v Obr. 4.20, teplotní osa může sloužit jako hrubé měřítko aktivačních energií, jelikož pozice desorpčních píků charakterizovaných stejnými kinetickými parametry vyjma aktivační energie se výrazně mění – čím vyšší je aktivační energie desorpce, tím vyšší je teplota maxima píku. Ovšem pozice desorpčního píku na teplotní ose nezávisí pouze na aktivační energii (i když ta má výrazný vliv), ale také na rychlosti změny teploty (viz. Obr. 4.20 B). Vliv rychlosti nárůstu teploty na pozici desorpčního píku je výrazně menší, ale ne zanedbatelná – čím vyšší je rychlost změn teploty, tím vyšší je teplota maxima desorpčního píku a zároveň se zvyšuje výška píku (tedy koncentrace desorbujících se částic), protože jednotkový úsek na teplotní škále v každém experimentu představuje jiný časový úsek, takže při kvantitativním vyhodnocování experimentů si na toto musíme dát pozor a integrovat vše v čase nebo korigovat prostřednictvím parametru β – rychlost nárůstu teploty. Kinetický řád procesu výrazným způsobem ovlivňuje tvar desorpčních píků (viz. Obr. 4.20C). Nejčastější a nejpravděpodobnější kinetický řád pro desorpci je první, který je charakteristický mírně asymetrickým tvarem lehce rozšířeným k nižším teplotám. Druhý řád vede k symetrické gaussovské křivce, zatímco třetí řád (velmi málo pravděpodobný) by vykazoval pík asymetrický, rozšířený k vyšším teplotám. naopak proces nultého řádu by vykazoval pík asymetrický k nižším teplotám stejně jako první řád, ale charakteristický velmi strmou (téměř kolmou) vysokoteplotní stranou píku. Tvar desorpčních píků mimo kinetických řádů ovlivňují také sekundární procesy ovlivňující celkovou kinetiku procesu, jako je readsorpce a difúze. Zatímco intenzivní readsorpce posouvá maximum píku k vyšším teplotám a činí pík více asymetrický s ramenem na nízkoteplotní straně píku (viz. Obr. 4.20D) způsobuje difúze deformaci píku přesně opačnou – v systému s výraznou difuzí bude mít desorpční pík výrazný chvost na vysokoteplotní straně píku (viz. Obr. 4.20E).

Z uvedených příkladů simulovaných TPD křivek je zřejmé, že charakter TPD křivek vypovídá o kinetice desorpce mnohé detaily, jejichž objektivní zhodnocení a získání charakteristických hodnot však vyžaduje podrobnější analýzu data a jejich matematické zpracování. V případě vakuového provedení TPD s dostatečně výkonným odtahem plynné fáze můžeme zanedbat sekundární jevy jako je readsorpce a difúze a TPD píky pak lze popsat pomocí jednoduché kinetické rovnice

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_{des}\Theta^n = A_d\, e^{-\frac{E_{des}}{RT}}\,\Theta^n \qquad (4.39)$$

kde r_{des} je rychlost desorpce, Θ je pokrytí, t je čas, k_{des} je rychlostní konstanta desorpce, n je kinetický řád desorpce, A_d je předexponenciální faktor Arrheniovy rovnice (předpokládáme, že rychlostní konstanta se řídí touto rovnicí), E_{des} je aktivační energie desorpce, která může být v případě heterogenního povrchu či významného příspěvku interakcí adsorbát-adsorbát závislá na pokrytí , R je plynová konstanta a T je teplota.

V případě průtokového uspořádání TPD experimentu za atmosférického tlaku je kinetická rovnice popisující rychlost procesu výrazně komplikovanější. V případě, že se uplatňuje readsorpce je rychlost desorpce dána rovnicí

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_{des}\Theta^n - k_{ads}c_g(1-\Theta)^m \qquad (4.40)$$

kde k_{ads} je rychlostní konstanta readsorpce, m je kinetický řád readsorpce, c_g je koncentrace adsorptivu v plynné fázi (v nosném plynu). Koncentrace desorbující se látky ve výstupním plynu odcházejícím z reaktoru by pak byla dána typem reaktoru (reaktor s pístovým tokem, ideálně míchaný průtočný rektor atd.). V případě významného příspěvku difúze bychom museli do rovnice

popisující koncentraci desorbující se látky v plynu opouštějícím reaktor zahrnout také difúzní člen (diferenciální rovnice popisující Fickův zákon, případně Knudsenovu difúzi).

Vzhledem ke složitosti detailní analýzy takovýchto desorpčních křivek byla odvozena řada zjednodušených postupů, které obvykle využívají snadno dostupné informace o teplotách maxim píků a položířkách píků, které za splnění určitých zjednodušujících předpokladů umožňují odhadnout aktivační energie desorpce. Některé z velmi často užívaných metod si v následujícím textu popíšeme a zmíníme jejich výhody a omezení.

Velmi populární je tzv. Redheadova rovnice (Redhead, 1962) pomocí níž je možné odhadnout aktivační energii desorpce z jediného TPD experimentu ze znalosti teploty maxima píku za předpokladu, že se jedná kineticky o první řád a parametr υ/β má hodnotu mezi 10^8 a 10^{13} K^{-1}.

$$E_{des} = RT_m \left[\ln\left(\frac{A_d\, T_m}{\beta} \right) - \ln\left(\frac{E_{des}}{RT_m} \right) \right] \doteq RT_m \left[\ln\left(\frac{A_d\, T_m}{\beta} \right) - 3.64 \right] \tag{4.41}$$

kde T_m je teplota maxima píku. K určení aktivační energie desorpce je třeba znát hodnotu předexponneciálního faktoru (A_d). Obvykle bývá užívána hodnota $A_d = 10^{13}$ s^{-1} a nepředpokládá se závislost na pokrytí. Pokud neznáme předexponenciální faktor v Arrheniově rovnici pro rychlostní konstantu desorpce, nebo pokud nemůžeme vyloučit vliv readsorpce slouží Redheadova rovnice jen k velmi hrubému odhadu aktivační energie.

Jiná velmi populární metoda byla odvozena Chanem, Arisem a Weinbergem v roce 1978. Tito autoři analýzou tvarů desorpčních píků odvodili vztahy pro aktivační energii desorpce (E_{des}) a předexponenciální faktor (A_d) pomocí teploty maxima a šířky píku (obvykle určované v polovině výšky ($w_{1/2}$) nebo ve třech čtvrtinách výšky ($w_{3/4}$)). K určení aktivační energie stačí pouze jedna TPD křivka, pokud obsahuje více desorpčních píků, tak se mohou i částečně překrývat, v systému nesmí být patrná readsorpce a je třeba předpokládat první nebo druhý kinetický řád. Pro předpoklad kinetiky prvého řádu jsou pak příslušné vztahy následující:

$$\frac{E_{des}}{RT_m} = -1 + \sqrt{1 + \frac{5.832\, T_m^2}{w_{1/2}^2}} \tag{4.42}$$

$$\frac{E_{des}}{RT_m} = -1 + \sqrt{1 + \frac{2.353\, T_m^2}{w_{3/4}^2}} \tag{4.43}$$

zatímco pro druhý kinetický řád mají vztahy tvar:

$$\frac{E_{des}}{RT_m} = 2\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{3.117\, T_m^2}{w_{1/2}^2}} \right) \tag{4.44}$$

$$\frac{E_{des}}{RT_m} = 2\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{1.209\, T_m^2}{w_{3/4}^2}} \right) \tag{4.45}$$

V teplotně programovaných technikách se velmi často užívá také tzv. metody variace rychlosti nárůstu teploty. V této metodě je třeba provést TPD měření několikrát, pokaždé s jinou rychlostí nárůstu teploty a vždy stejného počátečního pokrytí adsorbentu adsorbátem. Tato metoda byla odvozena již v 50. letech 20. století Kissingerem pro vyhodnocování dat z termální analýzy, v 70. letech pak byla aplikována Falconerem a Madixem na data z TPD. Pro určení aktivační energie lze použít údaje o posunu teploty maxima píku v závislosti na rychlosti ohřevu (viz rovnice 4.46) nebo údajů o změnách výšky desorpčního píku (tedy koncentrace desorbujících se částic v nosném plynu) v závislosti na rychlosti ohřevu (viz. rovnice 4.47). Jistou výhodou této metody je, že není třeba

předpokládat určitý kinetický řád ani není potřeba znát či nastavit hodnotu předexponenciálního faktoru. Metoda bývá velmi často užívána i pro vyhodnocování TPD dat ze systémů, ve kterých readsorpce hraje velmi výraznou roli. Obvykle se doporučuje změřit desorpční křivky alespoň při pěti různých rychlostech ohřevu, přičemž poměr maximální a minimální rychlost ohřevu, při kterých jsou vyhodnocovaná data měřena, by měl dosahovat nejlépe desetinásobku.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E_{des}}{R\,T_m} + konst_1 \tag{4.46}$$

$$\ln\left(c_{g,m}\right) = -\frac{E_{des}}{R\,T_m} + konst_2 \tag{4.47}$$

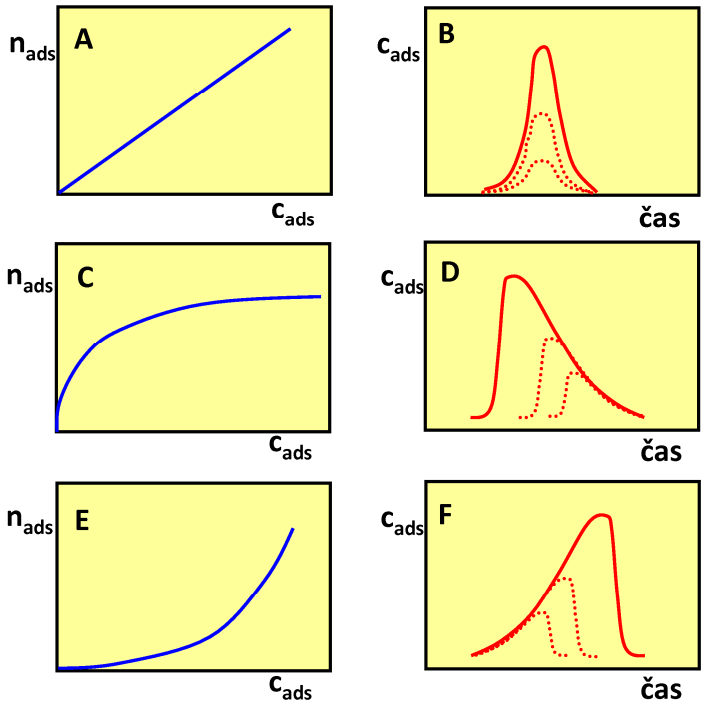
Za pozornost stojí metoda, kterou popsal v roce 1984 Habenschden a Küppers a která bývá označována jako „Metoda analýzy náběžné hrany“. Tato metoda se osvědčila při popisu desorpčních dat získaných za vysokých pokrytí, kde většina ostatních metod vykazuje velké nepřesnosti. Při odvozování této metodologie vycházeli autoři z předpokladu, že i předexponenciální faktor může záviset na pokrytí. Aby bylo možné stanovit jak aktivační energii desorpce tak předexponenciální faktor, zpracovávají se data z dostatečně malého intervalu teplot na náběžné straně desorpčního píku, tedy za vysokých pokrytí, tak aby změna teploty i pokrytí byla zanedbatelně malá. Data lze vynést v Arrheniovském grafu (*ln* r_{des} proti *1/T*, viz. rovnice 4.39) a proložit je přímkou, ve které směrnice má hodnotu $-E_{des}/R$, zatímco úsek $n\ ln\Theta + ln\ A_d$. Výhodou této metody je minimum předpokladů, nevýhodou je nutnost mít velice precizní data pro vyhodnocení. Pokud bychom chtěli znát závislost aktivační energie a předexponenciálního faktoru na pokrytí, mohli bychom použít metodu analýzy náběžné hrany pro sérii TPD křivek měřených na materiálu s různou hodnotou počátečního pokrytí a každou z nich nezávisle vyhodnotit tímto postupem. Získali bychom tak hodnoty E_{des} a A_d pro různé Θ. Změny těchto hodnot s pokrytím v sobě skrývají heterogenitu adsorpčních center, případně vliv laterálních interakcí, tedy interakcí adsorbát-adsorbát.

Složité systémy, vykazující výrazný vliv readsorpce, difúze či heterogenitu adsorpčních center, kdy TPD křivka obsahuje několik silně se překrývajících desorpčních píků, u kterých nelze z obalové křivky jasně definovat maxima ani přesný tvar jednotlivých píků, nezbývá než vyhodnocovat pomocí komplikovaných kinetických modelů. Náročnost takových matematických operací již neumožňuje použít jednoduchých postupů a řešení je třeba získat speciálními matematickými postupy.

Jak už bylo zmíněno v úvodu této kapitoly, teplotně programované techniky patří mezi nejčastěji užívané charakterizační techniky v katalýze a adsorpci. To je dáno jednak jejich všestranností, užitečností informací, které lze tímto způsobem relativně snadno získat, a také jednoduchostí experimentálního zařízení pro měření teplotně programovaných experimentů. Klíčovou součástí těchto aparatur je kvalitní odporová pec s velice precizním regulátorem teploty zajišťujícím dokonale lineární časovou změnu teploty. Velmi často se tak TPD a další TP techniky provádí na tzv. home-made aparaturách, které si staví výzkumné týmy sami. Existuje i řada komerčně dodávaných sestav, jejichž výhodou je především automatizovaný provoz, díky němuž je možné provádět celou sérii experimentů automaticky a za velmi dobře reprodukovatelných podmínek. Komerční aparatury tohoto typu umožňují obvykle jak provádění teplotně programovaných desorpcí, redukcí, oxidací i složitějších reakcí. Mezi přední světové výrobce patří Micromeritics (www.micromeritics.com), Quantachrome Instruments (www.quantachrome.com), BEL Japan inc. (nippon-bel.co.jp), Altamira Instruments, Inc. (http://www.altamirainstruments.com/ami.html) a další. TPD experimenty lze provádět také na termogravimetrických zařízeních, která nabízí řada zavedených firem (Netzsch http://www.netzsch.com/en/home.html, SETARAM www.setaram.com, TA instruments http://www.tainstruments.com/, a mnoho dalších), ale také na vakuových mikrovahách kombinovaných s přesně řízenými pecemi. Nabídka je opravdu velmi široká a možných uspořádání a provedení je také velmi mnoho.

4.7 Chromatografické techniky

Chromatografické techniky bezesporu patří mezi experimentální metody, které mohou přinést informace o interakci plynných molekul a pevného adsorbentu. Samotný princip chromatografické separace látek na chromatografických kolonách je založen a adsorpci těchto látek na povrchu stacionární fáze (náplně kolony) a separační účinky jsou do značné míry závislé na rozdílnosti v interakčních energiích mezi adsorptivy (separovanými látkami) a adsorbentem (náplní kolony). Navíc chromatografické průtokové uspořádání je velice blízké k vlastním adsorpčně separačním aplikacím, kdy jsou tyto procesy často prováděny v separačních adsorbérech v průtokovém uspořádání.



Obrázek 4.21 Tvar adsorpčních izoterem (A,C,E) příslušejících chromatografických píků (B,D,F). Henryova lineární adsorpční izoterma (A) charakteristická pro velmi slabé interakce nebo velmi malá pokrytí se projevuje symetrickými chromatografickými píky s retenčním časem nezávislým na množství adsorptivu (B). Izoterma typu II (C) se projevuje asymetrickým píkem na úběžné hraně píku, který je společný pro různá množství adsorptivu, takže maximum píku se s rostoucím množstvím posouvá k nižším časům (D). Adsorpční izoterma typu III (E) se projevuje asymetrickým píkem ramenem na náběžné hraně píku (F) a maximum píku se posouvá k vyšším retenčním časům s rostoucím množstvím adsorptivu.

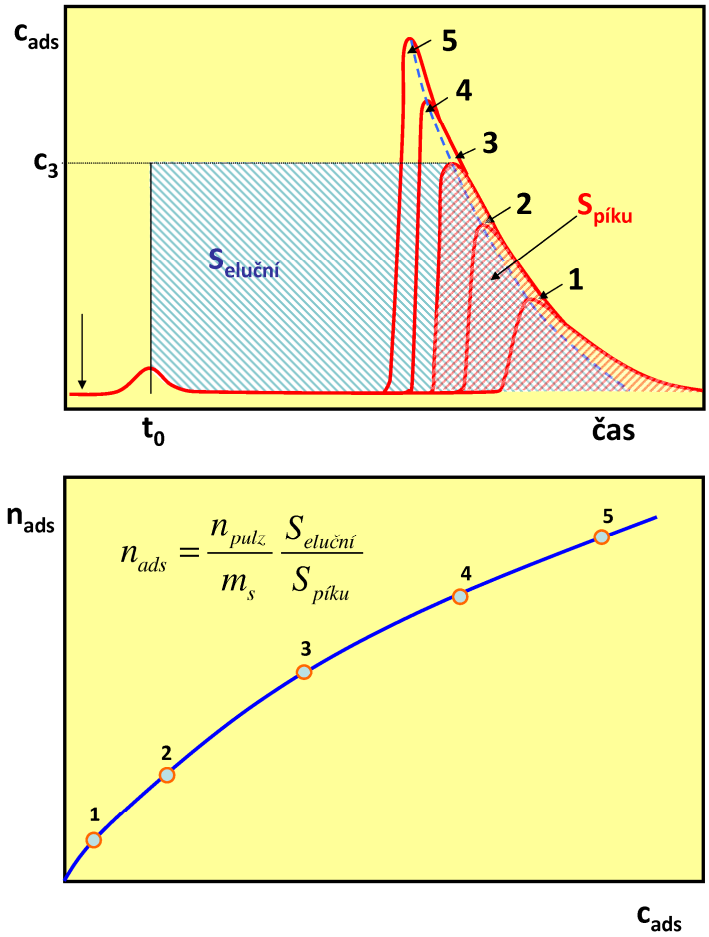
Z chromatografických data lze tedy získat informace o charakteru adsorpční izotermy i o adsorpčních teplech. Chromatografické píky jsou deformovány (i) difúzními, (ii) kinetickými a také (iii) termodynamickými faktory. Termodynamické faktory v sobě obsahují především deformace píků kvůli odchylkách adsorpční izotermy od lineární Henryovské izotermy (viz. Obr.4.21). V případě nelineární adsorpční izotermy je chromatografický pík deformován protože rychlost migrace adsorbátu kolonou se mění s jeho koncentrací. Systémy charakterizované lineární izotermou tak vykazují symetrické píky a maxima píků různě velkých dávek zůstávají na konstantní hodnotě elučního času (Obr. 4.21 A,B). Konvexní izoterma (izoterma typu I nebo II dle IUPAC nomenklatury) vede v chromatogramu k asymetrickému píku, který se chvostuje na úběžné hraně a maxima píků se posouvají se vzrůstající velikostí dávky k nižším hodnotám (Obr. 4.21 C,D). Naopak konkávní izotermy (tedy izotermy typu III dle IUPAC nomenklatury) vykazují chromatografické píky v chromatogramech opačnou asymetrii než předchozí případ, tedy chvostují na náběžné straně píku a maximum píky se posouvá se vzrůstající velikostí dávky k vyšším retenčním časům (viz. Obr. 4.21 E,F). Po korekcích deformace píků způsobené difúzními vlivy je možné z tvaru píku určit adsorpční izotermu.

K určení adsorpční izotermy bylo vyvinuto několik metod, mezi které patří především:

(a) eluční techniky zabývající se tvarem chromatografických píků, mezi nejčastěji užívané patří metoda maxima píku a metoda profilu píku

(b) frontální analýza, metoda založená na kontinuálním toku adsorptivu či směsi adsorptivu s nosným plynem a dosažení rovnovážného nasycení adsorbentu v koloně za daných podmínek

(c) eluční analýza na platu, tedy kombinace obou předchozích technik



Obrázek 4.22 Série dávek adsorptivu různých velikostí - určení adsorpční izotermy pomocí eluční techniky metodou maxima píku. Modrá čárkovaná linie reprezentuje úběžnou hranu píků korigovanou na difúzní rozmytí. Modře šrafovaná plocha odpovídá $S_{eluční}$, zatímco červeně šrafovaná plocha reprezentuje plochy chromatografického píku.

Eluční techniky – metoda maxima píku

Tato metoda spočívá v nadávkování série pulzů (dávek) adsorptivu různé velikosti na kolonu tvořenou adsorbentem za teploty, za které chceme izotermu změřit (viz. Obr. 4.22). Z každého takového pulzu můžeme určit jeden bod izotermy (tedy hodnoty n_{ads} a p) dle následujících rovnic:

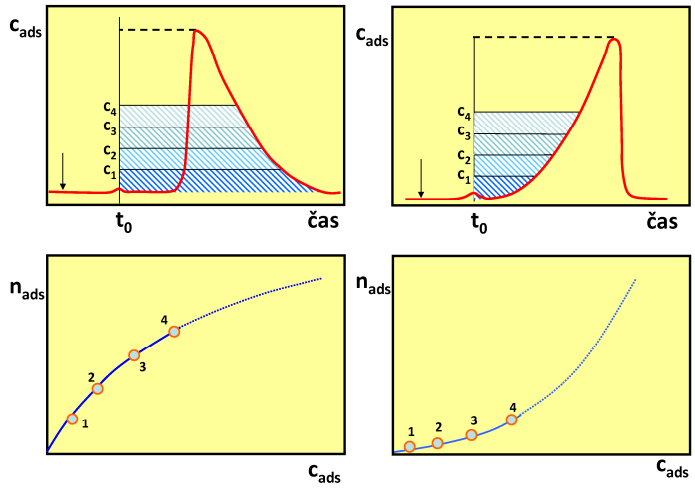
$$n_{ads} = \frac{n_{pulz}}{m_s} \frac{S_{eluční}}{S_{píku}} \tag{4.48}$$

kde n_{ads} je naadsorbované množství, $S_{eluční}$ je plocha odpovídající vyšrafované části na Obr. 4.22, $S_{píku}$ je plocha chromatografického píku, n_{pulz} je látkové množství adsorptivu nadávkované na kolonu, m_s je hmotnost adsorbentu (náplně kolony).

$$c = k\ h \tag{4.49}$$

kde c je rovnovážná koncentrace adsorptivu v mobilní fázi, k je konstanta závislá na odezvovém faktoru detektoru a h je výška píku v maximu. Odezvový faktor lze snadno určit kalibrací detektoru např. frontální analýzou – do detektoru je puštěna směs nosného plynu a adsorptivu o různém složení a ustálené hodnoty signálu detektoru pak odpovídají koncentracím a konstantu úměrnosti lze

snadno získat lineární regresí. Rovnovážný tlak lze z koncentračního údaje vypočítat pomocí příslušné stavové rovnice.



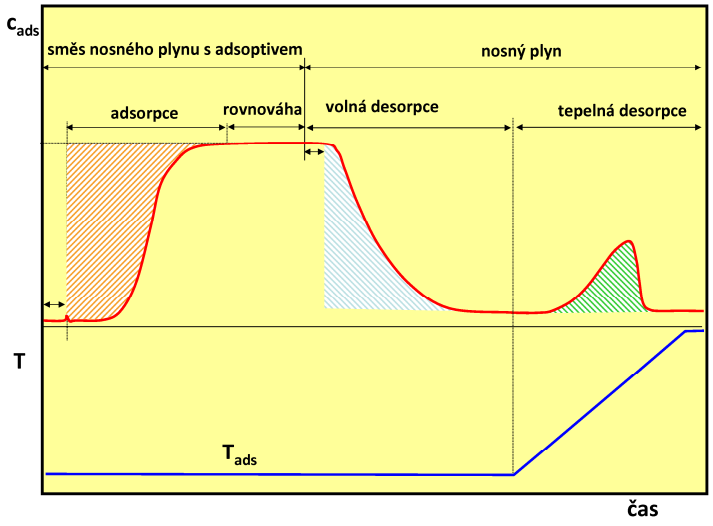
Obrázek 4.23 Schématické znázornění určení adsorpční izotermy z profilu chromatografického píku pomocí jediného nástřiku pro systémy charakterizované adsorpční izotermou typu II (vlevo) a typu III (vpravo).

Eluční techniky – metoda profilu píku

Tato metoda je založena na zcela identických základech jako metoda předchozí, vychází ze stejných rovnic, tedy naadsorbované množství lze spočítat dle rovnice 4.48 a rovnovážný tlak (koncentrace) dle rovnice 4.49. Na rozdíl od metody maxima píku zde vystačíme pouze s jedním chromatografickým píkem, který si rozdělíme na n segmentů (viz. Obr. 4.23), a ty vyhodnocujeme stejným způsobem jako v případě metody maxima píku. Získáme tak n bodů na jisté části izotermy, která je určena velikostí chromatografického píku.

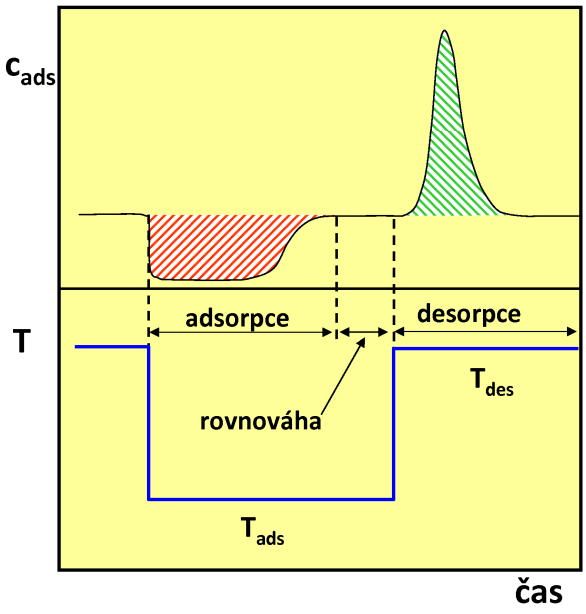
Frontální analýza – Glueckaufova metoda

Tato metoda je nejběžnější chromatografickou metodou pro určování adsorpčních izoterem. Je známa také pod názvem Glueckaufova metoda. Princip této techniky je obdobný kontinuálnímu sycení adsorbentu před TPD jak jsme jej popisovali v Kapitole 4.5. Metoda spočívá v záměně toku čistého nosného plynu za směs nosného plynu a adsorptivu o určité koncentraci (k přepnutí většinouo dochází otočením vícecestného kohoutu). Do reaktoru tedy vstupuje směs nosného plynu a adsorptivu (nebo v limitním případě i čistý adsorptiv), na výstupu však zaznamenáváme nulovou koncentraci adsorptivu (signál detektoru na nulové linii) jelikož se veškerý adsorptiv adsorbuje. Nasycení adsorbentu za dané teploty a koncentrace adsorptivu ve vstupním plynu se projeví na chromatogramu nárůstem signálu (a tím i koncentrace adsorptivu ve výstupním plynu) a dosažením konstantní hodnoty odpovídající vstupní koncentraci adsorptivu. V ten okamžik se v celé koloně ustavila rovnováha a další přitékající adsorptiv tak již jen prohází kolonou. Červeně šrafovaná oblast v chromatogramu na Obrázku 4.24 charakterizuje množství adsorptivu zachyceného na adsorbentu za daných podmínek (T, c). Po přepnutím na čistý nosný plyn dojde k desorpci adsorbátu (zeleně šrafovaná oblast). Pokud je adsorbát slabě interagující s adsorbentem, dojde k postupnému uvolnění veškerého adsorbátu a naadsorbované množství by mělo dosáhnout nulové hodnoty (plochy červeně a zeleně šrafovaných oblastí v Obr. 4.24 by měly být stejné). Pokud je však adsorbát vázán silně nebo pokud je adsorpční systém heterogenní a část adsorptivu je vázána silně, pak bude desorbované množství (zeleně šrafovaná oblast) menší než adsorpční a rozdíl obou hodnot nám udává množství silně vázaného adsorptivu, které z adsorbentu zdesorbujeme zvýšením teploty (buď definovanou změnou jako v TPD nebo skokově). To se na chromatogramu projeví následným píkem. pokud tento experiment provedeme n-krát pokaždé s jinou koncentrací směsi nosného plynu a adsorptivu, získáme tak n bodů, které nám budou definovat adsorpční izotermu.



Obrázek 4.24 Glueckaufova frontální analýza – červená křivka znázorňuje průběh koncentrace adsorptivu (odezvy detektoru) v čase, zatímco modrá křivka průběh teploty adsorpční kolony. Červeně šrafovaná oblast charakterizuje množství adsorptivu zachyceného na adsorbentu. Po přepnutím na čistý nosný plyn dojde k desorpci slabě vázaného adsorbátu (světle zeleně šrafovaná oblast), zbytek je silně adsorbován a desorbuje se až za výšené teploty (tmavě zeleně šrafovaný pík)

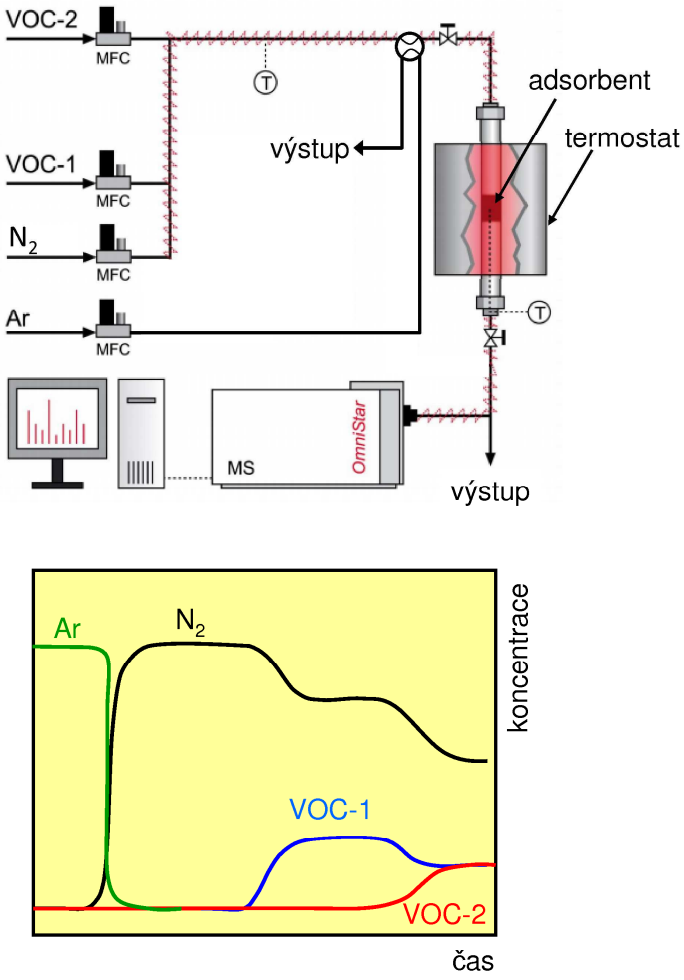
V případě systému s velice slabou interakcí, jako jsou např. fyzikální adsorpce dusíku, není třeba přepínat mezi směsí plynů a čistým nosným plynem, ale stačí pro desorpci jen zvýšit teplotu chromatografické kolony (lze předpokládat, že naadsorbované množství bude při této teplotě v podstatě nulové i při dané koncentraci ve směsi). V případě adsorpce dusíku stačí nasazovat na kolonku s adsorbentem střídavě Dewarovu nádobu s kapalným dusíkem a termosku s teplou vodou (viz. Obr. 4.25). Této zjednodušené verze Glueackaufovy metody se využívá při porovnání specifických povrchů podobných materiálů tzv. jednobodovou BET izotermou (používá se jen jedna koncentrace dusíku v heliu a poměr ploch specifického povrchu jednotlivých materiálů je v poměru adsorbovaného množství dusíku za této konstantní koncentrace).



Obrázek 4.25 Termodesorpční varianta frontální analýzy. Teplota adsorpční kolony je skokově měněna mezi teplotou, při které probíhá adsorpce (T_{ads}) a teplotou, při které probíhá desorpce (T_{des}), přičemž se předpokládá, že T_{des} je tak vysoká, že adsorpce je při této teplotě zanedbatelně malá. Červeně šrafovaná plocha odpovídá naadsorbovanému množtsví, které by se mělo rovnat množství desobovanému (zeleně šrafovaná plocha)

Frontální analýza je také často užívána pro studium adsorptivní separace a adsorpce ze směsi látek. V takovém případě je obvykle složení plynu vystupujícího z adsorpční kolony analyzováno hmotnostním spektrometrem, takže záznam experimentálních dat může vypadat obdobně jako na Obr. 4.26, kde je schematicky znázorněn průběh adsorpce ze směsi tří plynů o různé adsorpční afinitě. Z tzv. průrazových křivek lze určit adsorbované množství jednotlivých komponent za daných

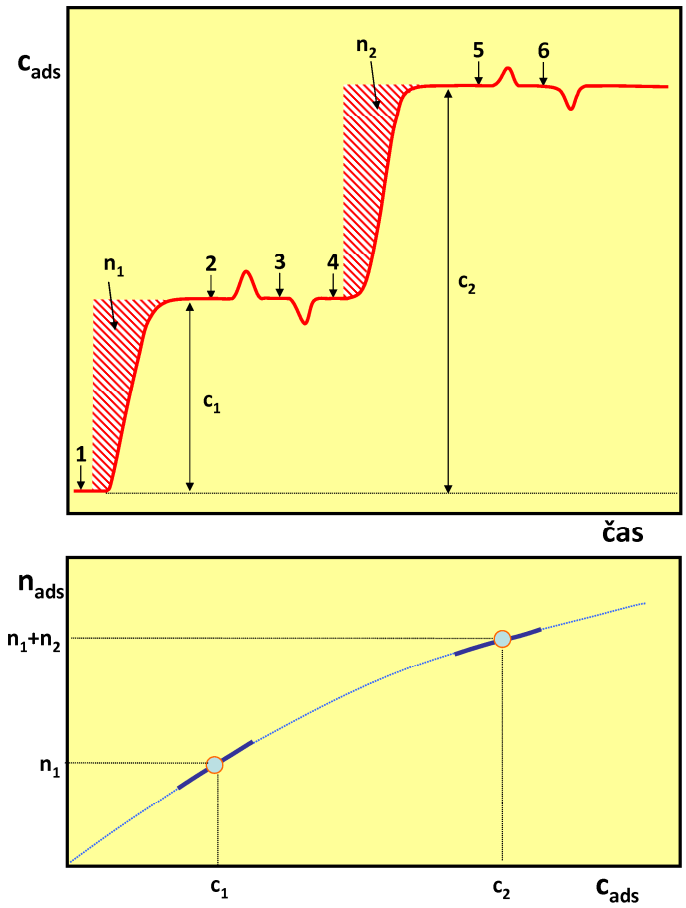
podmínek (T, složení plynné směsi) a vypočítat tak složení adsorbované fáze a z něj pak adsorpční selektivity, tedy účinnosti adsorptivní separace. Tyto experimenty jsou využívány především v chemicko-inženýrských výzkumech, jelikož se podmínky experimentu blíží podmínkám reálných aplikací v průmyslu, navíc lze z takto změřených dat určit časové cykly adsorpce a regenerace, zjistit za jakých podmínek a po jakou dobu můžeme získat určitou složku směsi čistou atd.



Obrázek 4.26 Frontální analýza ko-adsorpce ve směsi plynů, někdy také v literatuře označovaná jako metoda průrazových křivek (breakthrough curve). Horní schéma naznačuje nejjednodušší experimentální zařízení na tento typ experimentů (T značí termočlánek). Analýza výstupních plynů je realizována obvykle hmotnostní spektrometrií sledováním charakteristických hmot jednotlivých složek systému (viz. dolní schématický graf). Strmý pokles koncentrace Ar ve výstupním plynu označuje přepnutí čtyřcestného kohoutu z proplachu argonem na směs adsorptivů (VOC-1 a VOC-2) a dusíku jako nosného plynu, který se téměř nebo vůbec neadsorbuje.

Eluční analýza na platu

Tato metoda kombinuje oba předchozí postupy a je vhodná především pro přesné určení adsorpční izotermy za určitých (často velmi vysokých) koncentrací adsorptivu ve směsi. Experiment nejprve sleduje proceduru frontální analýzy, avšak s tím rozdílem, že jakmile se ustaví v koloně rovnováha (na chromatogramu se ustálí plato), provedeme nástřik čistého adsorptivu či nosného plynu o určité velikosti, čímž na chromatogramu vznikne pozitivní (nástřik adsorptivu) či negativní (nástřik nosného plynu) pík, jehož profil je vyhodnocen stejně jako v případě metody profilu píku (viz. Obr. 4.27). Získáme tak sérii bodů v blízkosti rovnovážné koncentrace adsorptivu a tudíž i velice detailní popis této malé části izotermy. Ze získaných dat tak máme možnost studovat případné interakce adsorbát – adsorbát.



Obrázek 4.27 Eluční analýza na platu – kombinace elučních a frontálních technik. 1 – nástřik kontinuálního toku směsi adsorptivu o koncentraci c_1 ka adsorpční kolonu, plocha v chromatogramu odpovídající naadsorbovanému množství n_1 je červeně vyšrafována, 2 – po ustálení rovnováhy nadávkován pulz adsorptivu (dojde k mírnému zakoncentrování směsi), ze kterého lze určit průběh izotermy v blízkosti n_1 (nad n_1), 3 – nadávkování čistého nosného plynu (dojde k zředění směsi), z píku lze analýzou profilu píku určit průběh izotermy mírně pod n_1), 4 – změna koncentrace adsorptivu ve směsi vedoucí k nárůstu adsorbovaného množství na hodnotu n_1+n_2, 5 – pulz adsorptivu pro určení průběhu izotermy nad n_1+n_2, 6 – pulz nosného plynu pro určení průběhu izotermy lehce pod n_1+n_2. Adsorpční izoterma (dole) – body a plné čáry jsou části izotermy určené z analýzy chromatogramu, tečkovaná modrá linie teoretický průběh naznačuje izotermy.

4.8 Správná laboratorní praxe vedení experimentu

Některé z technik, které jsme si v předchozím textu představili, jsou téměř univerzálně použitelné, jiné jsou vhodné či vyvinuté jen pro speciální typy systémů či pro určité praktické účely. Každý experimentátor tedy musí volit typ experimentálního zařízení a detaily experimentálního postupu měření dle záměru a účelu daného experimentu. Je tedy užitečné, když si před vlastním experimentem experimentátor odpoví na několik zásadních otázek, které mu pomohou při výběru a návrhu experimentálních podmínek:

1) Jaký je účel plánovaného experimentu?
2) Jaká technika je nejvhodnější pro daný adsorpční systém pevná látka – plyn a požadované podmínky (např. teplota, rozsah tlaků atd.)?
3) Který z experimentálních postupů je vhodné použít pro získání dat s požadovanou přesností?

Je zřejmé, že výběr techniky a experimentálních podmínek bude záviset na účelu měření, např. zda se jedná o rutinní měření za účelem získání hodnoty specifického povrchu a velikosti pórů či zda se jedná o základní výzkum nebo o získání chemicko inženýrských dat. Pokud mají mít experimentální data skutečnou vědeckou hodnotu je třeba je získat za pečlivě vybraných, přesně definovaných a regulovaných podmínek.

Ve všech případech je velice důležité zaznamenávat veškerá data o průběhu daného experimentu a podmínkách za kterých byl veden a udržovat přehlednou a řádně vedenou databázi všech měření. K tomuto účelu je studentům doporučováno nepodceňovat hodnotu precizně vedeného laboratorního deníku, ať již v papírové či elektronické verzi. Zápis o každém experimentu by měl obsahovat především tyto údaje:

1) jméno/označení experimentální aparatury použité k měření, případně označení použité kyvety, ampule, reaktoru atd...
2) jméno experimentátora
3) datum a laboratorní podmínky během experimentu (teplota, atmosférický tlak, případně vlhkost okolního vzduchu)
4) detailní popis vzorku, který je měřen, jeho přesné označení v databázi vzorků, ve které by měly být zaneseny údaje o původu/výrobci vzorku, chemické analýze, čistotě a formě vzorku (prášek, extrudát, vlákna, film, ...), velikosti částic, tepelné stabilitě vzorku atd.
5) přesné údaje o aktivaci/odplynění vzorku před vlastním experimentem (informace o vakuu, o teplotách a rychlostech ohřevu či chlazení, době po kterou byl vzorek evakuován a zahříván atd.)
6) informace o plynu, který je použit pro adsorpci (jeho čistota, z jakého zdroje pochází, zda či jak byl před experimentem upravován/dočišťován)
7) informace o nastavených parametrech měření, tedy informace o způsobu a provedení kalibrací, tlacích, při kterých bylo adsorbované množství měřeno, o parametrech definujících způsob ustavování rovnováhy
8) informace o názvech souborů, ve kterých jsou experimentální data uložena, informace o jejich následném zpracování atd.

V případě komerčních aparatur jsou výše zmíněné základní informace o experimentu již předprogramovány v softwarovém vybavení těchto přístrojů, takže soubory generované při zakládání daného experimentu velmi často všechny tyto informace obsahují (pokud je experimentátor do souborů vyplnil!). Předdefinování karet či složek s experimenty usnadňuje experimentátorovi práci, protože nehrozí, že by na některou důležitou informaci zapomněl. V případě aparatur konstruovaných jednotlivými experimentátory se řídící software často omezuje jen na funkce nejnutnější pro vlastní vedení experimentu a obvykle neexistují předdefinované šablony pro protokoly o experimentu. V takovém případě doporučuji si takovou šablonu ve svém laboratorním deníku nadefinovat - po pečlivém zvážení v ní zavést kolonky a buňky pro vyplnění všech důležitých informací (viz výčet výše) a tuto prázdnou (nevyplněnou!) šablonu či předdefinovanou tabulku kopírovat pro každý experiment a poctivě ji před každým experimentem vyplnit. Byť se mnohé informace zdají být zbytečné či nepodstatné, nebo se Vám bude zdát, že si je budete pamatovat a není třeba je zapisovat, snažte se vždy protokoly vyplňovat svědomitě. Cenu a výhody této poctivé práce budete moci posoudit s odstupem času až budete probírat několik let stará experimentální data nebo hledat příčiny proč je daný experiment anomální či data vypadají jinak než byste čekali.

Mějte na paměti, že úspěch vědecké práce spočívá mimo originálních myšlenek a otevřené mysli především na trpělivosti, systematičnosti a preciznosti jak vlastní práce tak informací o ní.

5

Experimentální metody určení adsorpčních tepel

Cílem této kapitoly je nastínit nejčastější experimentální postupy určení diferenciální adsorpční enthalpie (adsorpčního tepla), jejich výhody a omezení. Shrnuty budou jak termodynamické tak praktické stránky experimentálních postupů. Dále budou diskutovány charakteristiky získaných dat, především charakter závislosti adsorpčních tepel na pokrytí či naadsorbovaném množství, a nastíněna interpretace charakteristických závislostí.

5.1 Adsorpční teplo

Jak už bylo zmíněno v kapitole 3.4, jsou informace o tepelném zabarvení adsorpčních dějů důležité jak z praktického hlediska, protože je třeba při návrhu adsorpčních zařízení vědět, kolik tepla bude třeba během adsorpce odvést se systému pryč, abychom zachovali izotermální podmínky, a kolik ho bude třeba dodat pro rychlou a účinnou regeneraci adsorbentu, ale také z teoretického hlediska, protože velikost tepla adsorpce a závislost této veličiny na naadsorbovaném množství nám poskytuje informace o charakteru interakce adsorbentu a adsorbátu a také o heterogenitě adsorpčních center na povrchu adsorbentu.

V případě adsorpce plynných látek na povrch pevného adsorbentu jsou adsorpční tepla vždy kladná, tedy jedná se vždy o exotermní proces, při kterém se teplo uvolňuje. Desorpce tím pádem musí být proces endotermický. Pokud by probíhala adsorpce v jiném systému, například na povrchu pevného adsorbentu z kapalné fáze, či na mezifázové rozhranní kapalná fáze – plynná fáze nebo kapalná fáze – kapalná fáze (tedy do hladiny), mohla by vykazovat, a také často vykazuje, i endotermický charakter, protože mimo vlastní interakce molekuly s povrchem je třeba při takovýchto procesech brát v potaz také zánik/porušení nebo naopak vznik solvatačních obalů kolem jednotlivých molekul a povrchů, které mohou být často endotermické a intenzivnější než exotermická interakce molekuly s povrchem a celou tepelnou bilanci procesu tak obrátit. V tomto učebním textu se ale omezíme jen na systém plynná fáze – pevná fáze. V následujícím textu jsou uvedeny nejrozšířenější experimentální postupy určení adsorpčních tepel a diskutovány jejich výhody a omezení.

5.2 Plynová adsorpční kalorimetrie

Plynová adsorpční kalorimetrie je přímá metoda určení adsorpčních tepel, kterou jsme si představili v kapitole 4.4. Pokud bychom chtěli tuto techniku použít k určení adsorpčních tepel museli bychom mít k dispozici velice citlivý mikrokalorimetr (nejlépe izotermální s tepelným tokem (viz. Kapitola 4.4)) kombinovaný se zařízením pro určení adsorbovaného množství. Ačkoliv je sestavení takového experimentálního zařízení poněkud pracné a finančně náročné, výhody, které stanovení tepel kalorimetricky má, tyto těžkosti vykompenzují. Mezi hlavní výhody patří skutečnost, že na rozdíl od chromatografických a isosterických metod, není kalorimetrické určení adsorpčních tepel zatíženo řadou předpokladů jako například, že experiment je veden dostatečně pomalu, abychom zajistili dosažení rovnováhy mezi adsorpcí a kompresí či expanzí plynu. Další výhodou je, že informace o tepelných tocích můžeme získat i při velmi nízkých rovnovážných tlacích a naadsorbovaných množstvích. Tato technika je tedy velmi vhodná pro studium adsorpce na silně interagujících systémech či pro studium energetiky zaplňování mikropórů. Při kontinuálních provedeních experimentů můžeme pomocí kalorimetrie získat vysoce rozlišené křivky diferenciálních tepel v závislosti na naadsorbovaném množství, což dovoluje detekovat a charakterizovat 2D-fázové změny v adsorbovaných vrstvách.

Rovnovážná data získaná z kalorimetrických měření (tedy integrální teplo, naadsorbované množství a tlak) je možné vyjádřit a vynést v několika základních formách (viz. Obr. 4.10 v Kapitole 4.4). Pro účely zkoumání energetiky adsorpce a charakterizace adsorpčních center na povrchu adsorbentu je nejdůležitější a nejčastěji užívané zobrazení závislosti diferenciálního tepla na pokrytí či naadsorbovaném množství (viz. 4.10 D). Tuto závislost můžeme získat buď numerickou derivací integrálního tepla na naadsorbovaném množství (viz. 4.10 C), nebo podělením tepla uvolněného v dané dávce přírůstkem adsorbovaného množství. pokud použijeme druhého způsobu, meli bychom data zobrazovat jako histogram jelikož nám tento poměr udává průměrnou hodnotu diferenciálního tepla adsorpce v daném intervalu naadsorbovaného množství. Z praktických důvodů bývají tato data zobrazena křivkou stejně tak jako v případě numerické derivace. Tato křivka by ale měla propojovat středy každého sloupce v histogramu, což není vždy bráno v potaz a může se tak stát, že data budou zobrazena nepřesně. V případě velmi malých přírůstků (velmi úzkých sloupců v histogramu) je však chyba zanedbatelná.

5.3 Isosterická metoda

Isostera je křivka charakterizovaná konstantní hodnotou naadsorbovaného množství. Sestavení isosterických křivek je velmi široce využíváno pro určení adsorpčních tepel na základě rovnice

$$\left(\frac{\partial \ln [\mathrm{p}]}{\partial T}\right)_{\Gamma} = -\frac{\Delta h_{ads}}{RT^2} \tag{5.1}$$

s níž jsme se v integrované formě setkali v Kapitole 3.4 (rovnice 3.17). Praktické provedení isosterického určení adsorpčního tepla znamená změřit alespoň dvě adsorpční izotermy při různých, nicméně však ne moc vzdálených, teplotách. Obvykle je rozdíl teplot mezi izotermami cca 10°C. Nejlépe je změřit celou sadu izoterem a sestavit tzv. isosterický graf, tedy závislost *ln[p]* na *1/T*. Data pro sestavení isosterického grafu získáme z adsorpčních izoterem sestavením tzv. isosterických řezů (viz. Obr. 3.5). Body v isosterickém grafu by měly ležet na přímce v jejíž směrnici nalezneme údaje o diferenciální enthalpii adsorpce ($\Delta h_{ads}/R$) a v úseku pak informace o změně entropie v průběhu adsorpce ($-\Delta s_{ads}/R$).

Isosterická metoda je velice citlivá na jakékoliv experimentální chyby v určení rovnovážného tlaku. Systematická porovnání adsorpčních tepel určených na široké paletě adsorpčních systémů jak kalorimetricky tak isostericky prokázala vážné nepřesnosti isosterické metody především v oblasti nízkých rovnovážných tlaků nebo nízkých pokrytí. Je třeba tedy dobře vážit jak interpretovat výsledky určení isosterických tepel při pokrytích menších než 50%. Další omezení použitelnosti isosterické metody se týká fázových změn v adsorbované fázi – v úvahu lze brát pouze takové rozmezí pokrytí a teplot, při kterých se v adsorpčním systému neodehrává žádná taková fázová změna. i přes tyto omezení je isosterická metoda hodnotná a často užívaná. Mezi její přednosti patří především jednoduchost a obecná použitelnost, ale také to, že postačí zařízení pro měření adsorpčních izoterem a není třeba dalších a nákladných zařízení jako v kalorimetrii. Přesnost této techniky se vzrůstajícím tlakem roste, zatímco u kalorimetrických stanovení naopak přesnost ve vyšších tlacích klesá.

5.4 Chromatografická metoda

Chromatografická metoda je založena na vztahu mezi diferenciální adsorpční enthalpií při nulovém pokrytí a teplotní závislostí tzv. Henryho konstanty. Tzv. henryho zákon je limitní případ Langmuirovy adsorpční izotermy, kdy interakce adsorptivu s adsorbentem je velmi slabá, adsorbovaná množství jsou malá a částice adsorbátu se chovají na povrchu adsorbentu nezávisle. Chování takový adsorpční vrstvy na povrchu adsorbentu lze popsat ideální stavovou rovnicí a z toho následně plyne, že adsorpční rovnováhu lze popsat následující rovnicí

$$n_{ads} = k_H\, p \tag{5.2}$$

kde n_{ads} je naadsorbované množství, k_H je Henryho konstanta a p je rovnovážný tlak. Z teplotních změn hodnot k_H lze určit diferenciální adsorpční enthalpii za nulového pokrytí, protože platí

$$\Delta h_{ads}^{0} = R\,T^{2}\left(\frac{\partial(\ln k_H)}{\partial T}\right) \tag{5.3}$$

Hodnotu $\Delta h_{ads}^{\ 0}$ pak získáme vynesením $ln\ (k_H)$ proti $1/T$.

V nízkotlaké oblasti adsorpční izotermy, ve které lze použít k popisu Henryho adsorpční izotermu, je specifický retenční objem (V_s) lineární funkcí Henryho konstanty. Retenční objem je jedna ze základních veličin v chromatografii, udává objem nosného plynu, který proteče kolonou od okamžiku nástřiku do okamžiku, kdy na výstupu z kolony zaznamenáme nejvyšší koncentraci látky, které kolonou prochází (maximum chromatografického píku). Retenční objem lze spočítat dle rovnice:

$$V_{ret} = F(t_r - t_r^0) \tag{5.4}$$

kde F je objemový průtok nosného plynu kolonou, t_r je retenční čas, $t_r^{\ 0}$ je tzv. mrtvý čas, tedy čas který je třeba k tomu aby nosný plyn prošel celou kolonou od počátku do konce. Z elučních dat získaných chromatografickou technikou pak můžeme určit $\Delta h_{ads}^{\ 0}$ dle následující rovnice

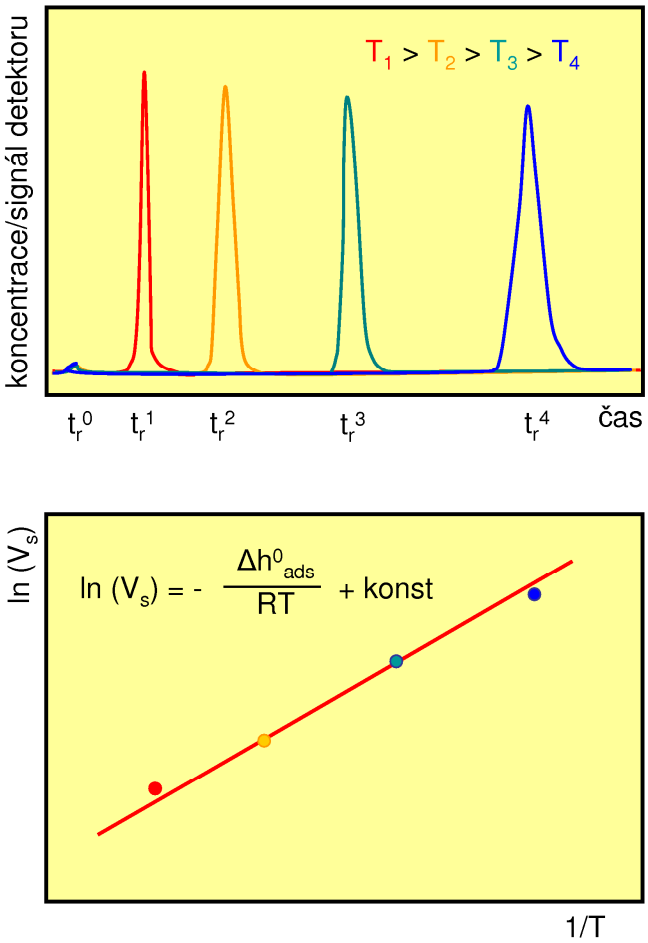
$$\Delta h_{ads}^{0} = RT^{2}\left(\frac{\partial(\ln V_s)}{\partial T}\right) \tag{5.5}$$

Úspěšné použití této techniky je závislé na řadě podmínek. Především musím chromatografický experiment probíhat za podmínek blížících se ideálním, poskytujících velmi úzký, ostrý a symetrický chromatografický pík. Další důležitou podmínkou je, že nosný plyn se nesmí na adsorbent adsorbovat.

Experiment pak spočívá v nástřiku konstantního množství adsorptivu na kolonu připravenou z adsorbentu při několika teplotách kolony. Z retenčních časů se na základě znalosti objemového

průtoku nosného plynu získá pro každou teplotu hodnota elučního objemu. Logaritmus elučního objemu pak vyneseme do grafu proti převrácené hodnotě teploty a ze směrnice přímky, kterou data proložíme, určíme hodnotu Δh_{ads}^{0} (viz. Obr. 5.1).

Výhody této metody spočívají v možnosti určit adsorpční teplo při velmi malých pokrytích, měření jsou rychlá a lze je provést v širokém intervalu teplot. Navíc je možné tímto způsobem zkoumat i adsorptivy s velmi nízkými tlaky nasycených par.



Obrázek 5.1 Určení adsorpční enthalpie pomocí chromatografické metody technikou měření retenčních objemů. Na horním obrázku jsou schématicky znázorněny chromatografické píky konstantního množství adsorptivu nadávkované na kolonu s adsorbentem při čtyřech různých teplotách. na dolním obrázku je pak schématicky znázorněn graf závislosti *ln* V_s proti *1/T*, ze kterého je údaj o enthalpii adsorpce při nulovém pokrytí určen.

5.5 Teplotně programovaná desorpce - TPD

Další velice často užívanou technikou pro studium interakce adsorbentu a adsorbovaných molekul je teplotně programovaná desorpce – technika, se kterou jsme se seznámili již v Kapitole 4.5. Pomocí této techniky je sledována závislost rychlosti desorpce na teplotě systému, která se definovaným způsobem mění. Semi-kvalitativní interpretace TPD výsledků je jednoduchá a přímá: počet desorpčních píků odpovídá různým adsorpčním centrům, teplota, při které k desorpci dochází je známkou síly interakce mezi adsorptivem a adsorbentem (čím vyšší teplota desorpce, tím silnější adsorpční interakce). Zdaleka ne všechny studované systémy poskytují takto jednoduše interpretovatelné TPD křivky, a to z mnoha důvodů: desorpční píky se částečně (více či méně) překrývají, na kinetiku procesu může mít vliv řada doprovodných jevů jako je readsorpce, difúze a pod. Navíc, výše zmiňované semi-kvalitativní hodnocení data neposkytuje přímo hodnoty adsorpčních tepel (či přesněji řečeno desorpční aktivační energie, které bývají považovány za

adsorpční energie s opačným znaménkem, jelikož je adsorpce většinou neaktivovaným procesem), ale jen relativní srovnání či pořadí jednotlivých adsorpčních center či jednotlivých adsorbentů. Často nás však zajímá i skutečná hodnota interakčních energií a v takových případech je třeba vyhodnocovat matematicky prostřednictvím kinetických modelů a nebo některou z mnoha zjednodušených empirických metod (např. Redheadova či Kissingerova metoda, metoda analýzy tvaru desorpčních píků či náběžných hran TPD píků).

TPD metoda se velmi často užívá pro studium silně interagujících systémů (chemisorpce), kdy k desorpci dochází za zvýšených teplot, takže řízený ohřev adsorpčního systému je snadno realizovatelný. Obecně lze TPD použít i v případě slabě interagujících systémů, jen teplotní rozsah je zcela jiný. Nízko-teplotní TPD nejsou tak běžná, jelikož je technicky podstatně problematičtější realizovat řízený ohřev s definovanou rychlostí nárůstu teploty při teplotách pod laboratorní teplotou. Pro studium fyzikální adsorpce bychom museli TPD realizovat od velmi nízkých teplot, obvykle se začíná při teplotě kapalného dusíku (-196 °C).

5.6 Teplotně závislá infračervená spektroskopie - VTIR

Hodnoty změn termodynamických veličin charakterizujících adsorpční procesy na povrchu pevných adsorbentů lze získat také ze změn intenzity vibračních pásů v IČ spektrech adsorbovaných molekul získaných při různých podmínkách (teplota, tlak). Metodologii označovanou v odborné literatuře jako variable-temperaure infrared spectroscopy (VTIR) vyvinuli na konci devadesátých let 20. století Otero Areán, Garrone a Tsyganenko, nejprve pro studium adsorpce na zeolitických materiálech a později aplikovanou i na mnoho dalších adsorpčních systémů. Tato metoda poskytuje informace o enthalpii adsorpce (ΔH) i o odpovídající změně entropie během adsorpce (ΔS) a je aplikovatelná i na velmi slabě interagující systémy. Nezbytnou podmínkou pro užití této metodologie je existence charakteristického vibračního pásu v IČ spektru přináležejícího adsorbované molekule nebo specifických změn v charakteristice absorpčního pásu přináležejícího adsorpčnímu centru na povrchu adsorbentu. Pokud takové spektrální signály existují, VTIR metoda může (i) rozlišit jednotlivá adsorpční centra v heterogenních adsorbentech a (ii) poskytnou specifické termodynamické charakteristiky pro tato centra. Vzhledem k tomu, že se tato metoda osvědčila při studiu mnoha slabě interagujících systémů (např. adsorpce vodíku či dusíku na zeolitických adsorbentech) stala se alternativou k nízkoteplotní kalorimetrii, která je v porovnání s VTIR podstatně nákladnější. V následujících odstavcích bude popsán teoretický základ VTIR metody a uvedeny základní teoretické předpoklady, které jsou na systém kladeny.

VTIR metodologie je založená na jedné ze základních termodynamických rovnic, van't Hoffově rovnici, která popisuje změnu rovnovážné konstanty s teplotou

$$\left[\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{5.6}$$

kde K je rovnovážná konstanta uvažovaného procesu. Pokud budeme předpokládat, že ΔH a ΔS procesu jsou teplotně nezávislé, lze van't Hoffovu rovnici přepsat do integrálního tvaru

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{5.7}$$

Klíčová myšlenka VTIR metodologie spočívá v tom, rovnovážná konstanta K může být určena na základě přesné znalosti intenzit charakteristických spektrálních pásů v IČ spektrech (za předpokladu, že intenzita je úměrná pokrytí danou adsorbovanou molekulou) a odpovídajících rovnovážných tlaků.

Z experimentálního hlediska užití van't Hoffovy rovnice vyžaduje mít k dispozici experimentální zařízení (kyvetu pro IČ spektroskopii), která bude umožňovat měřit IČ spektra v širokém intervalu

teplot. Lze použít některé komerčně dostupné IČ kyvety, existují také tzv. „home-made“ kyvety konstruované na zakázku specializovanými dílnami jednotlivých výzkumných institucí. Experiment probíhá obvykle v uzavřeném systému, tedy na počátku experimentu je do kyvety s adsorbentem upraveným tak, aby bylo možné měřit IČ spektra (nejčastěji vylisovaný do tenké samonosné destičky) napuštěno známé množství adsorptivu. Poté se kyveta uzavře a po ustavení rovnováhy se začne teplota systému pomalu zvyšovat, v důsledku čehož začne docházet ke změně rozdělení molekul adsorptivu mezi adsorbovanou a plynnou fází (jelikož látkové množství adsorptivu v systému je konstantní a zvýšením teploty se posune rovnováha směrem k plynné fázi, dojde tedy k poklesu adsorbovaného množství a nárůstu tlaku (jednak díky stavovému chování plynu a díky zvýšení látkového množství plynné fáze částečnou desorpcí)). VTIR experiment tedy představuje termodynamicky uzavřený systém, čímž se tato technika významně liší od kalorimetrie či isosterické metody, které představují systém otevřený. Pro studium slabě interagujících systémů je výhodné měřit v nízkých teplotách, což je ve VTIR kyvetě relativně snadno realizovatelné, navíc můžeme měřit ve velmi širokém intervalu teplot.

Pro vyhodnocení VTIR experimentu a získání termodynamických veličin je třeba výše zmíněný experiment popsat matematicky. Představme si tedy adsorpci molekuly *M* na volné adsorpční centrum *S* jako rovnovážný adsorpční proces

$$S_{(s)} + M_{(g)} \rightleftarrows S - M_{(ads)} \tag{5.8}$$

Budeme předpokládat, že tento adsorpční proces můžeme popsat Langmuirovou adsorpční izotermou (viz. rovnice 3.24),

$$\Theta = \frac{N}{N_M} = \frac{b(T)\,p}{1 + b(T)\,p} \tag{5.9}$$

kde *N* je počet adsorbovaných molekul za rovnovážného tlaku p, N_M je maximální možný počet adsorbovaných molekul (tedy při podmínkách kdy Θ=1) a *b* je Langmuirův adsorpční koeficient, který lze chápat jako rovnovážnou konstantu adsorpčního děje a tudíž lze jeho teplotní závislost popsat van't Hoffovou rovnicí. Pokud budeme ještě předpokládat platnost Lambert-Beerova zákona, který říká, že intenzita spektrálního pásu (*A*) je úměrná počtu adsorbovaných molekul (*N*), lze rovnici 5.9 přepsat do tvaru:

$$\Theta = \frac{A}{A_M} = \frac{e^{\frac{\Delta S}{R}}\, e^{-\frac{\Delta H}{RT}}\, p}{1 + \left(e^{\frac{\Delta S}{R}}\, e^{-\frac{\Delta H}{RT}}\, p \right)} \tag{5.10}$$

Rovnice 5.10 tedy popisuje předpokládanou teplotní a tlakovou závislost intenzity daného spektrálního pásu jako funkci ΔS, ΔH a A_M. Pokud známe přesně hodnotu A_M (maximální intenzity sledovaného vibračního pásu) můžeme vyjádřit přímo pokrytí (Θ) a rovnici 5.10 přepsat do tvaru

$$\ln\left(\frac{\Theta}{(1-\Theta)\,p} \right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{5.11}$$

Pokud není hodnota A_M přesně známa, můžeme rovnici 5.10 vyjádřit následovně

$$\ln\left(\frac{A}{(A_M - A)\,p} \right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{5.12}$$

V této rovnici je parametr A_M chápán jako další nelineární parametr, který je určován regresními numerickými metodami tak, aby závislost levé strany rovnice 5.12 na *1/T* byla nejlépe proložitelná

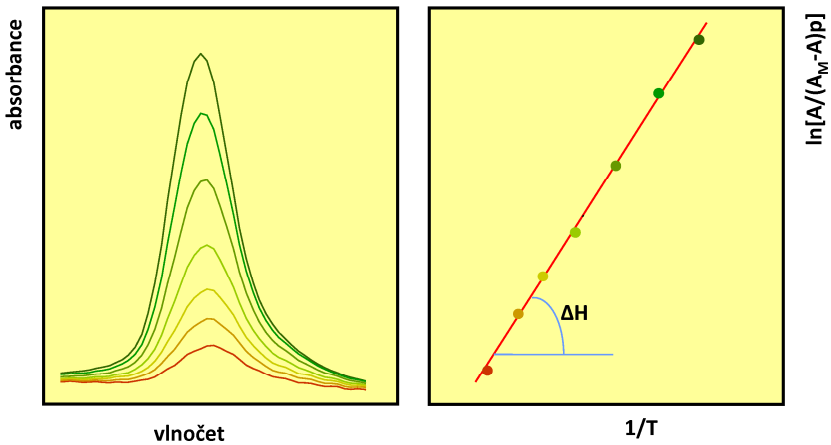
přímkou. V takovém, tzv. VTIR grafu, pak získáme údaje o *ΔH* ze směrnice přímky, zatímco údaje o *ΔS* získáme z úseku této přímky (viz. Obr. 5.2).

VTIR metoda tedy nabízí možnost určit *ΔH* a *ΔS* adsorpčního procesu prostřednictvím sledování změn v intenzitách spektrálních pásu v IČ spektrech měřených na adsorpčním systému. Jak je z předchozího odvození patrné, je finální VTIR rovnice (5.12) platná pouze za splnění základních předpokladů, kterými je:

1) platnost Langmuirovy adsorpční izotermy – tedy především homogennost uvažovaných adsorpčních center a tudíž existence jedné hodnoty *ΔH* nezávislé na pokrytí. tento předpoklad vychází z představy, že různorodá adsorpční centra (vykazující odlišná adsorpční tepla) by vykazovala také rozdílné spektrální pásy a pokud mají sledované adsorpční komplexy stejnou vibraci, pak jsou rovnocenná i v adsorpčních teplech. Tento předpoklad je velmi často splněn, i když jsou v literatuře popsány i systémy, kde zcela prokazatelně stejnou frekvenci vibrace vykazují komplexy lišící se hodnotou *ΔH*. To se pak projeví na VTIR grafu systematickým odchylováním experimentálních dat od přímkové závislosti.

2) platnost Lambert-Beerova zákona – tento předpoklad bývá splněn v systémech, kde jsou jednotlivá adsorpční centra od sebe dostatečně vzdálená a adsorbované molekuly se výrazně neovlivňují (jinými slovy, v adsorpčním systému jsou interakce adsorbát-adsorbát zanedbatelné). Takovými systémy jsou všechny zeolitické adsorbenty a většina oxidických materiálů. Tento předpoklad je obvykle neplatný pro adsorpce na kovových površích, kde jsou adsorpční centra silně koncentrovaná a adsorbované molekuly jsou velmi blízko sebe a silně se ovlivňují. porušení tohoto předpokladu by se opět projevilo odchylkami od lineárního průběhu VTIR grafu.

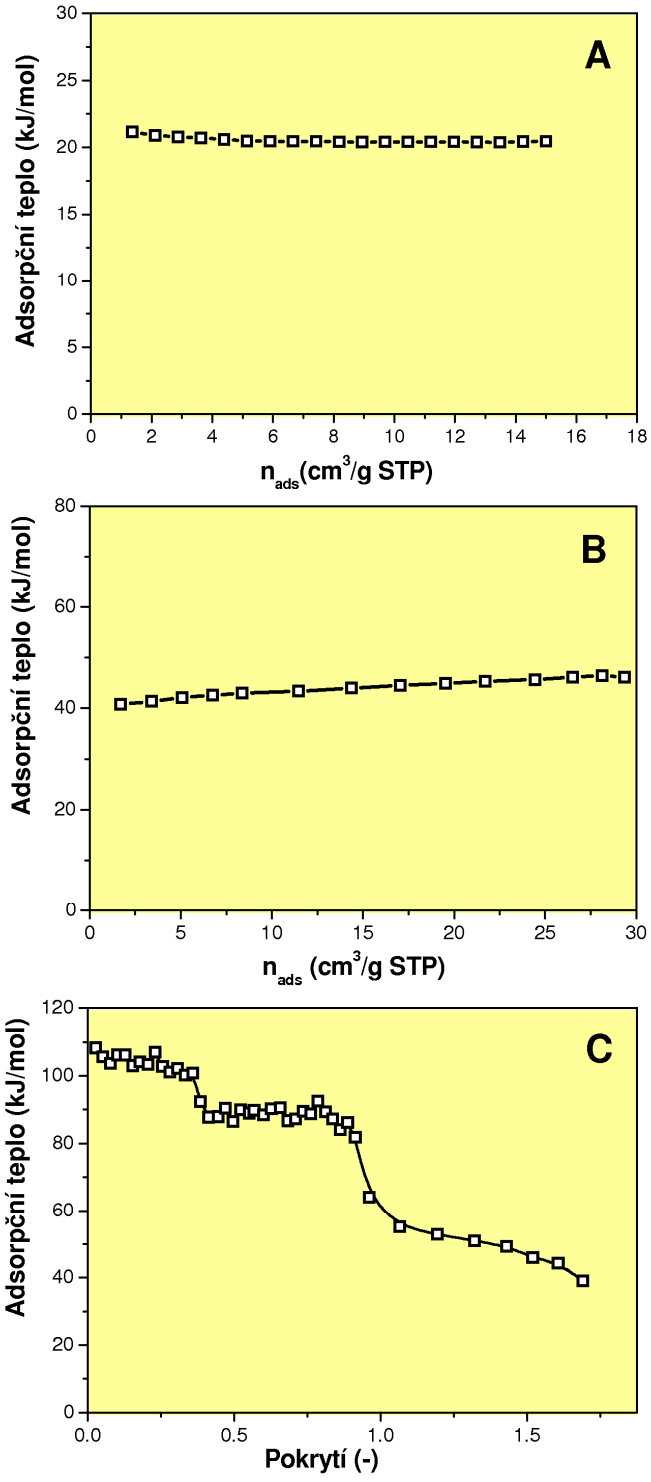
3) *ΔH* a *ΔS* nezávisí na teplotě – to znamená, že rozdíl tepelných kapacit při konstantním tlaku adsorbované fáze a plynného adsorptivu je zanedbatelný. tento předpoklad není nikdy zcela do důsledku splněn, protože stupně volnosti plynného adsorptivu a adsorbátu nejsou stejné, minimálně jsou translační stupně volnosti vyměněny za vibrační stupně volnosti molekuly v adsorbované fázi. Rozdíl v c_p tak může dosahovat několik jednotek *R/2* a tudíž závislost na teplotě bude jen velmi slabá.



Obrázek 5.2 VTIR spektra (vlevo) - charakteristický vibrační pás odpovídající povrchovému adsorpčnímu komplexu (nejintenzivnější spektrum bylo měřeno za nejnižší teploty) a VTIR graf (vpravo) sestrojený z IČ spekter v levém panelu a údajů o teplotě a tlaku pro každé spektrum.

5.7 Charakter závislosti adsorpčního tepla na pokrytí

Výše zmíněnými technikami lze experimentálně určit tepla uvolňovaná při adsorpci molekul adsorptivu na povrch adsorbentu do různé míry obsazený již naadsorbovanými molekulami. Hodnoty adsorpčních tepel a charakter jejich závislostí na pokrytí nám přináší informace o energetické heterogenitě adsorpčních center a jejich populaci. Závislost adsorpčních tepel na pokrytí adsorbentu může nabývat principiálně tří různých charakterů (viz. Obr. 5.3):



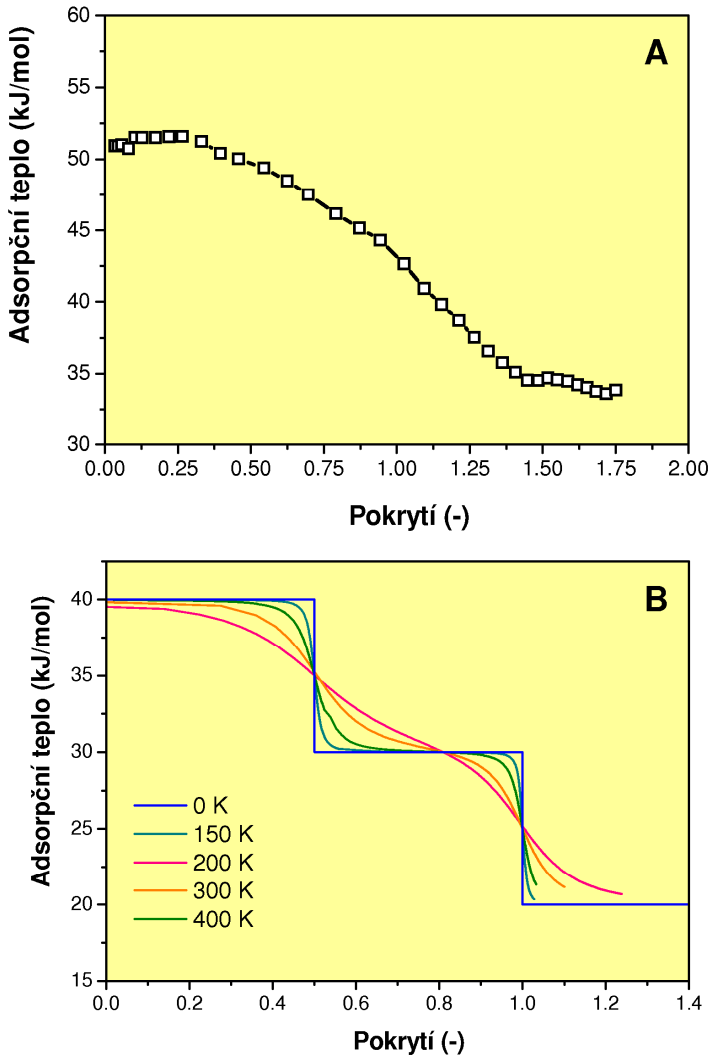
Obrázek 5.3 Typické závislosti adsorpčních tepel na pokrytí (naadsorbovaném množství). **A** – adsorpce CH_4 na silikalitu, systém je charakterizován konstantní hodnotou adsorpčních tepel. Tento typ závislosti předpokládá Langmuirova teorie adsorpce na homogenních površích. **B** – adsorpce propanu na silikalitu, systém je charakterizován mírným nárůstem adsorpčního tepla s pokrytím. Tento typ závislosti je charakteristický pro homogenní adsorbenty v systémech, kde se uplatňuje laterální interakce adsorbát – adsorbát. **C** – adsorpce CO na Cu_+-FER, adsorpční teplo klesá s pokrytím. Typická závislost pro heterogenní systémy s malým počtem typů adsorpčních center dostatečně energeticky rozdílných, takže se obsazují postupně. X-ová osa je vyjádřena pokrytím, které dosahuje hodnot vyšších než 1, což je dáno tvorbou geminálních komplexů (tvorba dikarbonylů) charakterizovaných výrazně nižším teplem adsorpce.

a) teplo se s pokrytím nemění, je konstantní (viz Obr. 5.3A) – takový charakter závislosti bychom nalezli (i) u systémů, kde jsou adsorpční centra na povrchu adsorbentu energeticky rovnocenné (homogenní), (ii) u systémů, kde specifická adsorpční centra neexistují a adsorpce probíhá jen prostřednictvím disperzních interakcí (např. na čistě silikátovém zeolitu MFI nebo na čistém grafenovém povrchu), nebo (iii) na heterogenním povrchu při velmi vysokých teplotách, kdy jsou centra obsazována bez ohledu na jejich energie (díky Boltzmanově exponenciální distribuci pravděpodobností) a získáváme tak průměrnou hodnotu adsorpčních tepel.

b) teplo s pokrytím roste (viz Obr. 5.3B) – tento typ závislosti je charakteristický pro homogenní adsorbenty, u kterých jsou adsorpční centra tak blízko sebe, že se molekuly na nich ovlivňují přitažlivými silami (interakce adsorbát – adsorbát, také někdy označované jako laterální interakce dle anglického lateral = boční, postranní). Tyto typy interakcí se projevují významněji až při vyšších pokrytích na kovových adsorbentech kde jsou adsorpční centra homogenní a velmi blízko sebe nebo v porézních materiálech, jako je silikalit (čistě silikátová forma MFI zeolitu), který nemá adsorpční kationtová centra a molekuly interagují se stěnami kanálů pouze disperzními interakcemi. Reálných příkladem tohoto typu závislosti je adsorpční teplo propanu na silikátovém zeolitu MFI (označovaném jako silikalit).

c) teplo s pokrytím výrazně klesá (viz Obr. 5.3C) – tato závislost představuje nejčastější případ adsorpčních systémů. Adsorbent poskytuje několik energeticky odlišných center, které se obsazují postupně od nejenergetičtějších k méně energetickým (systém se snaží dosáhnout minima energie, proto je nejvýhodnější obsadit energeticky nejbohatší centra přednostně, navíc, na těchto centrech je také nejdelší průměrná doba existence adsorbované částice, proto jsou generovány s vysokou pravděpodobností), což vede k postupnému poklesu adsorpčního tepla s narůstajícím pokrytím, protože zůstávají na povrchu volná stále méně energetická centra. V případě adsorbentů s několika jasně energeticky odlišenými adsorpčními centry můžeme v závislosti adsorpčního tepla na pokrytí pozorovat schodovitý charakter křivek, kde plato odpovídá oblasti obsazování jednoho typu center, charakterizovaných adsorpčním teplem daným tímto platem, a schodovitý skok na nižší hodnoty indikuje nasycení tohoto typu center a počátek obsazování dalšího typu center. Z takových dat je pak možné získat informace o termodynamických charakteristikách jednotlivých typů center i jejich populaci.

Zřetelně odlišená centra tak, jak je patrné z Obr. 5.3C pro adsorpci CO na Cu^{+}-FER , lze získat jen za určitých vhodných podmínek a na adsorpčních systémech, které splňují vstupní požadavky (jen několik typů center, energeticky dobře rozlišitelných). Často získáme experimentální data, ve kterých žádná plata nejsou patrná a křivka má charakter monotónně klesající křivky (viz. Obr. 3.4A). To může být způsobeno charakterem adsorpčního systému, který obsahuje velké množství různých adsorpčních center pokrývajících energeticky téměř spojitě jistý interval hodnot adsorpčních tepel. To je příklad adsorpce CO_2 na Li^{+} -FER zeolitu, ve kterém lze teoreticky rozeznat čtyři různá adsorpční centra lišících se koordinací Li^{+} kationtu k zeolitové mříži. Tato centra vykazují adsorpční tepla od 40 do 50 kJ/mol (tedy lišící se průměrně mezi sebou o cca 3 kJ/mol), na nichž ještě navíc mohou vznikat geminální komplexy (Li^{+}-$(CO_2)_n$, kde n je 2, 3, 4), jejichž adsorpční tepla jsou závislá na typu Li koordinace a hodnotě n a vyskytují se tak v rozsahu od 33 do 45 kJ/mol. Celkově tak dostáváme širokou paletu kombinací pokrývající interval od 30 do 50 kJ/mol v podstatě spojitě, jak je patrné z Obr. 5.4A.



Obrázek 5.4 A - Adsorpční tepla v systému CO_2/Li-FER reprezentující typický heterogenní systém, ve kterém nejsou jednotlivá adsorpční centra energeticky rozlišitelná a splývají do téměř monotónně klesající křivky. Pokrytí dosahuje hodnot vyšších než 1 vzhledem ke skutečnosti, že na Li+ kationtech je možná adsorpce více než jedné molekuly CO_2 (tvorba geminálních komplexů). B – simulované křivky charakterizující závislost adsorpčního tepla na pokrytí při různých teplotách v adsorpčním systému, kde jsou dva typy adsorpčních center charakterizovaných adsorpčními teply 40 a 30 kJ/mol, jichž je stejný počet a na nichž je možné vytvářet dikomplexy charakterizované na obou typech center adsorpčním teplem 20 kJ/mol. S rostoucí teplotou se rozlišení adsorpčních center zhoršuje kvůli zvyšující se pravděpodobnosti obsazení center s nižším adsorpčním teplem popsanou Boltzmannovým distribučním zákonem.

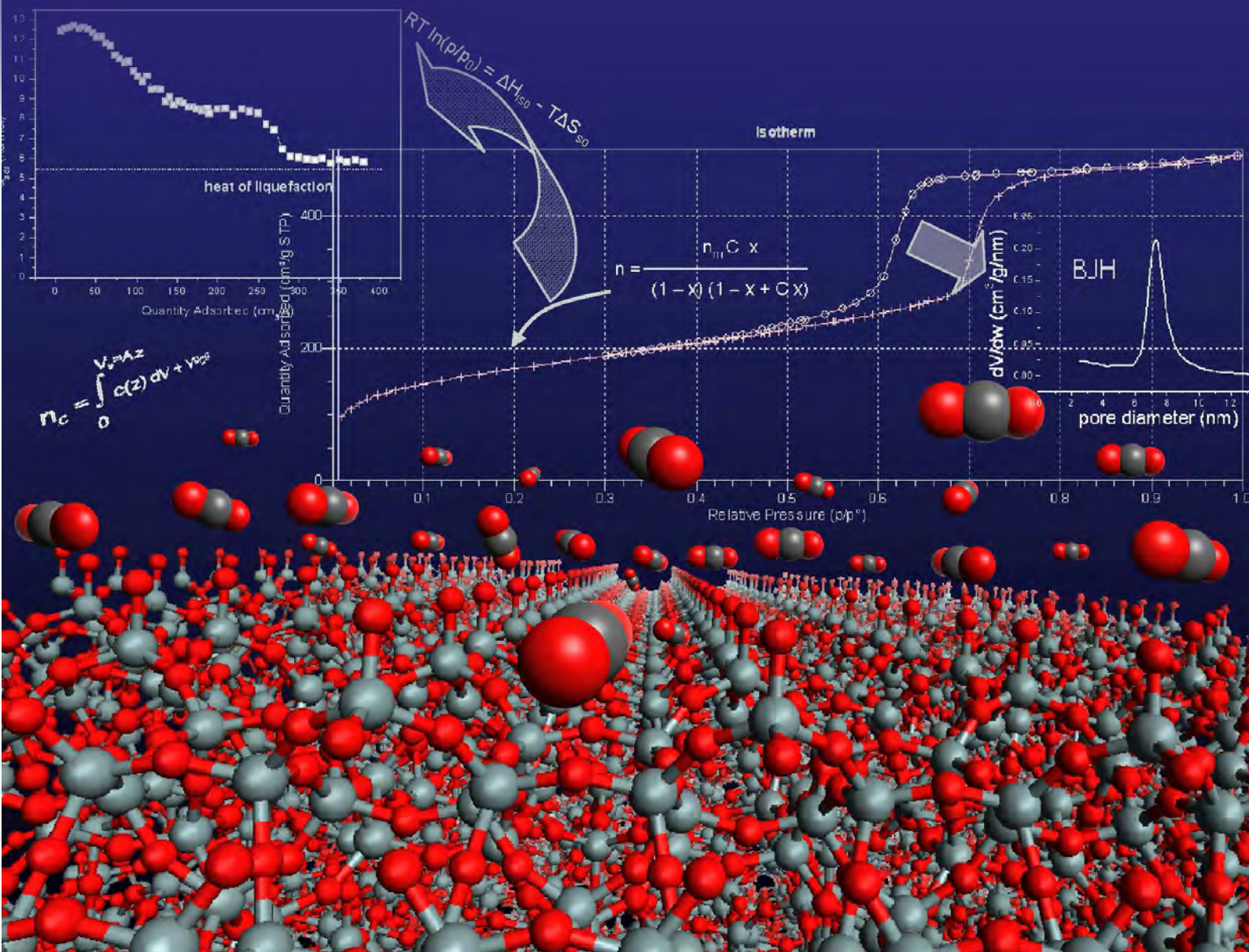
K rozmytí detailů v charakteru křivek závislosti adsorpčního tepla na pokrytí dochází také v důsledku ovlivnění teplotou. Čím vyšší je teplota tím více je pravděpodobné obsazení i méně energetického centra a to dle Boltzmannova zákona o distribuci pravděpodobností

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{RT}} \tag{5.13}$$

který říká, že pravděpodobnost s jakou budou populovány dva stavy lišící se energiemi o ΔE (E_1-E_2) se mění s teplotou exponenciálně. Z toho plyne, že čím vyšší je teplota, tím méně je pravděpodobnost obsazení daného typu centra závislá na adsorpčním teple spojeném s tímto centrem a při dostatečně vysoké teplotě se budou populovat všechny typy center a získáme tak jen průměrné teplo. Navíc je třeba zohlednit také četnost jednotlivých stavů, takže velké množství méně energetických stavů může ve výsledku být celkem značně populováno, pokud druhého typu center bude výrazně méně i v případě, že se tyto dva typy center výrazně liší energiemi. Vliv teploty můžeme dokumentovat na teoretickém modelovém příkladu (viz. Obr. 5.4B), kdy budeme mít tři typy center charakterizované adsorpčními teply 40, 30 a 20 kJ/mol a s četností 1:1:2. V ideálním případě (za téměř nulové termodynamické teploty) bychom tedy měli rozlišit na křivce tři plata při hodnotách

adsorpčních tepel 40, 30 a 20 kJ/mol (viz. modrá křivka). Při ještě relativně nízkých teplotách (cca 150 K) stále zcela zřetelně pozorujeme jednotlivá plata, jen schodovitý přechod mezi nimi již není tak strmý a rohy se jen lehce „zaoblují“, což také zkracuje délku plata (viz. modrozelená křivka v Obr. 5.4B). Jak teplota měření roste, zvýrazňuje se také zaoblení rohů a zkracuje se délka částí křivky s konstantní hodnotou adsorpčních tepel. Navíc se začíná i počáteční teplo odchylovat od teoretické hodnoty 40 kJ/mol jelikož se díky teplotě s jistou pravděpodobností, které s teplotou neustále roste, může obsadit v rovnováze méně energetické centrum již v první dávce adsorptivu, tedy na zcela neobsazeném povrchu (viz. např. oranžová křivka v Obr. 5.4B). Při vysokých teplotách (např. 400 K pro náš teoretický případ) nejsou již plata patrná a získáváme jen zvlněnou křivku (viz. červená křivka v Obr. 5.4B), která již začíná na hodnotách adsorpčního tepla výrazně pod 40 kJ/mola charakteristiky jednotlivých center z křivky nelze přímo určit. při extrémně vysokých teplotách bychom dostali téměř konstantní adsorpční teplo na hodnotě blízké 30 kJ/mol. o tom, co už je vysoká teplota a co ještě ne rozhoduje především charakter adsorpčního systému a hodnoty adsorpčních tepel a jejich rozdílů. Pro silnou interakci Cu- kationtů ve FER zeolitu s CO molekulami (viz. Obr. 5.4A) je teplota 25 °C ještě dostatečně nízká a adsorpční centra lišící se zhruba o 15 kJ/mol jsou relativně dobře rozpoznatelná. Pro slabě interagující systém CO_2 adsorbující se na Li^+-FER zeolitu, kde jsou adsorpční tepla zhruba poloviční než u CO-Cu^+-FER a rozdíly jednotlivých center cca 3 kJ/mol, je již při laboratorní teplotě nemožné je v křivkách rozeznat. Jednoduchým výpočtem z rovnice 5.13 za předpokladu stejné četnosti dvou typů center (tedy 1:1) s rozdílem energie stavů 15 kJ/mol a 3 kJ/mol dojdeme k závěru, že podobného rozlišení centre jako v případě systému CO/Cu-FER při laboratorní teplotě, bychom u systému CO_2/Li-FER dosáhli při teplotě -210 °C, tedy při teplotě ještě nižší než je teplota varu kapalného dusíku. Na druhou stranu musíme mít na paměti, že čím nižší je teplota tím pomaleji se ustavuje rovnováha, a tudíž je třeba při reálném plánování experimentů volit rozumný kompromis mezi rozlišením a schopností systému dosáhnout rovnováhy.

Z výše uvedených příkladů reálných experimentálních data, i z teoretických simulací vyplývá, že závislost adsorpčního tepla na pokrytí může nabývat téměř jakékoliv podoby. Některé z teoretických či modelových adsorpčních izoterem byly odvozeny na základě předpokladu jistého charakteru závislosti adsorpčního tepla na pokrytí. Připomeňme si, že Langmuirova adsorpční izoterma odpovídá systémům, kde je adsorpční teplo konstantní a neměnné. V případě systémů, ve kterých můžeme rozlišit několik center odlišené svými adsorpčními teply, můžeme k popisu adsorpční izotermy použít kombinaci několika Langmuirových isoterem (pro každé centrum jednu). V případech, kdy centra rozlišitelná nejsou a závislost adsorpčního tepla má spojitý charakter, můžeme použít pro popis adsorpčních data některých z adsorpčních izoterem s definovanou závislostí adsorpčního tepla (jako např. Těmkinovy izotermy s lineárně klesajícím adsorpčním teplem, nebo Freundlichovy izotermy s exponenciálně klesajícím adsorpčním teplem), pokud se experimentálně získaná závislost blíží teoretické modelové závislosti. V ostatních případech pak používáme adsorpčních izoterem jejichž heterogenita není pevně definovaná a závisí na některém z parametrů, jako např. na parametru *t* v Tóthově adsorpční izotermě atd.

Název	Povrchové jevy na pevných látkách
Autoři	doc. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.
Vydavatel	Univerzita Pardubice
Určeno pro	studenty Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice
Odpovědný redaktor	doc. Ing. Zdeněk Palatý, CSc.
Stran	118
Vydání	první
Forma vydání	e-kniha (pdf)

ISBN 978-80-7395-908-1 (pdf)