

# POROVNÁNÍ STRUKTURNÍCH VLASTNOSTÍ RŮZNÝCH MATERIÁLŮ ADSORPCÍ DUSÍKU A ARGONU PŘI TEPLITĚ -196 °C

Veronika Kyselová, Karel Ciahotný

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,  
Technická 5, 166 28 Praha 6  
e-mail: veronika.kyselova@vscht.cz

Článek je zaměřen na porovnání vlastností porézní struktury různých adsorpčních materiálů zjištěných pomocí měření adsorpčních izoterm různých adsorptivů. Byly měřeny BET izotermy na vybraných vzorcích adsorbentů s použitím dusíku nebo argonu jako adsorptivu při teplotě -196 °C na přístroji Autosorb ASiQ. Z naměřených izoterm byly vypočteny a porovnány BET povrchy a celkové objemy pórů jednotlivých vzorků. Naměřená data byla dále zpracována také pomocí metody t-plot. Výsledky ukazují poměrně vysoké rozdíly při použití jednotlivých adsorptivů. Největší rozdíly byly zjištěny u směsného adsorbentu Envisorb, který je tvořený až z 85 % silikagelem, zbytek je aktivní uhlí. U čistého silikagelu SGR 50 byl rozdíl mezi měření BET povrchu dusíkem a argonem pouze 4 %.

*Klíčová slova:* fyzisorpce, argon, dusík, BET povrch, objem pórů, metoda t-plot

Došlo 11. 04. 2022, přijato 08. 06. 2022

## 1. Úvod

Měření vnitřního povrchu je jednou z nejdůležitějších metod používaných pro hodnocení porézních materiálů, protože daný parametr má vliv na adsorpční kapacitu a další vlastnosti těchto materiálů v mnoha aplikacích, jako je např. čištění nebo separace plynů či katalýza. Testy porézní struktury pevných materiálů, které zavedli Brunauer, Emmett a Teller (označované jako BET metoda), jsou založeny na měření adsorpčních izoterm dusíku nebo argonu. Ty jsou obvykle používány pro stanovení vnitřního povrchu porézních materiálů, včetně mikroporézních materiálů jako jsou např. organo-kovové materiály (MOF) a zeolity [1].

## 2. Měření adsorpčních izoterm

Charakterizace porézní struktury pevných látek poskytuje informace např. o velikosti povrchu, velikosti pórů, objemu pórů a jejich distribuci dle velikostí. Většinou se provádí měření adsorpce dusíku nebo argonu při jejich teplotách varu za normálního tlaku. Běžně používaná je také adsorpce argonu při teplotě minus 196 °C [1]. Při tomto experimentálním uspořádání probíhá měření pouze v rozsahu tlaků adsorptivu od 0 do 26 kPa (tlak sytých par argonu při teplotě -196 °C). Z naměřené izotermy lze následně vypočítat jednotlivé charakteristické parametry porézní struktury pevných materiálů. Pro rozsah relativních tlaků 0,05–0,35 lze z adsorpční izotermy určit plochu vnitřního povrchu. Pro stanovení distribuce velikosti pórů je nutné použít vyšší rozsah relativních tlaků, kde již dochází v porézním systému ke kapilární kondenzaci. Pro výpočet celkového objemu pórů je nutné znát množství adsorbátu při relativním tlaku blízkém jedné.

Měření adsorpčních izoterm probíhá obvykle při tlacích do 101 kPa a je často založeno na měření změ-

tlaku kalibrovaných objemů plynu, kdy se známé množství čistého plynu vpustí do uzavřené nádoby kalibrovaného objemu obsahující adsorbent, který se udržuje při konstantní teplotě. Jak dochází k adsorpci, tlak v uzavřeném prostoru klesá, dokud se neustaví rovnováha. Množství adsorbovaného plynu při rovnovážném tlaku je vypočteno jako rozdíl mezi množstvím plynu přivedeného do adsorpčního prostoru a množstvím plynu potřebným k vyplnění prostoru kolem adsorbentu (tzv. mrtvého prostoru). Celá adsorpční izoterma bod po bodu se získá opakovaným přiváděním postupných dávek plynu do kalibrovaného prostoru s adsorbentem opakovaním jednotlivých dílčích kroků.

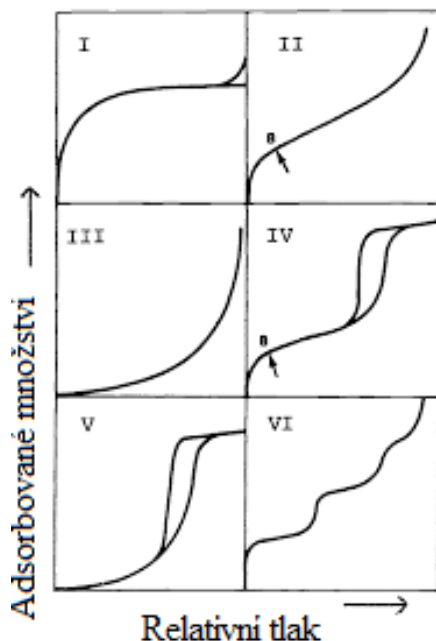
Objem mrtvého prostoru musí být přesně znám. Získá se pomocí plynu, který je adsorbován v zanedbatelné míře (He). Velká chybovost naměřeného adsorbovaného množství může být způsobena právě nepřesným změřením objemu mrtvého prostoru [2].

Jako adsorptivy se nejčastěji používají argon nebo dusík. Atomy argonu jsou kulového tvaru a jsou nepolární; naopak molekuly dusíku vykazují kvadrupolový moment. Kromě toho má argon menší střední velikost (0,341 nm); střední velikost molekuly dusíku je 0,375 nm. Z toho důvodu by mělo být možné pomocí argonu lépe charakterizovat mikropóry, což by mělo poskytovat správnější výsledky při měření jemně porézních materiálů než pomocí adsorpce dusíku při teplotě -196 °C [3, 4, 5].

### 2.1. Adsorpční izotermy

Mezinárodní unie IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) zveřejnila aktualizovaná doporučení týkající se fyzikálních vlastností a klasifikace adsorpčních izoterm [2, 6, 7].

Základní tvary adsorpčních izoterm dle klasifikace IUPAC, která poskytuje návod, jak interpretovat jednotlivé adsorpční izotermy, jsou uvedeny na obrázku 1.



Obr. 1 Tvary izoterm podle IUPAC  
Fig. 1 IUPAC isotherm shapes

Podle klasifikace IUPAC se adsorpční izotermy rozdělují do šesti skupin:

- Typ I – pro izotermu je charakteristický konkávní průběh u nízkých relativních tlaků. Limitní sorbované množství je určeno objemem mikropórů. Tento typ izotermy je charakteristický pro mikroporézní materiály. Daný tvar je typický také pro chemisorpci.
- Typ II – tento typ adsorpční izotermy je typický pro neporézní nebo makroporézní materiály s malou velikostí částic, např. práškové materiály nebo nanočástice. Průběh izotermy je konkávní, následně lineární a konvexní během vysokých tlaků. Adsorpce v bodě B charakterizuje množství adsorptivu k pokrytí vzorku monovrstvou a zároveň se bod B považuje za počátek tvorby multivrstvy.
- Typ III – adsorpční izoterma je typická pro neporézní adsorbenty, které mají velmi nízkou interakci adsorbent – adsorptiv. Tento typ izotermem je poměrně vzácný.
- Typ IV – jedná se o velmi časté izotermy, které jsou typické pro mezoporézní materiály. Pokud u adsorpční izotermy stoupá její počáteční část velmi rychle, jedná se o adsorpční materiál, který obsahuje současně mezopóry a mikropóry. Tento typ izotermy vykazuje hysterezní smyčku, která souvisí s plněním prázdných pórů při tlaku závislém na rozměrech pórů, při kterých probíhá kapilární kondenzace a s vyprazdňováním pórů při nižších tlacích, než při kterých dochází k jejich zaplňování.
- Typ V – stejně jako u adsorpční izotermy typu III indikuje tato izoterma slabou interakci adsorbent–adsorptiv. Jedná se o mezoporézní materiály, které se vyskytují velmi zřídka, jako jsou např. porézní polymerní materiály.

- Typ VI – izoterma je schodovitá (jedná se o velmi vzácnou izotermu). Strmost jednotlivých schodů závisí na typu systému a teplotě adsorpce. Výška jednotlivých schodů závisí na sorbovaném množství adsorptivu potřebného k vytvoření monovrstvy. Pro tento jev je typická například adsorpce argonu či kryptonu na grafitickém uhlíku [2].

## 2.2. BET povrch

Rovnice BET se používá pro charakterizaci porézních materiálů v chemii, fyzice, geologii, stavebnictví a dalších vědních oborech [8]. Vnitřní povrch materiálu je jednou z nejrozšířenějších metod pro charakterizaci katalyzátorů, adsorbentů a dalších umělých a přírodních porézních materiálů.

Teorie BET byla vyvinuta Brunauerem, Emmettem a Tellerem v roce 1938. Používá se při klasickém rozsahu monovrstvy a vícevrstvé formace při relativním tlaku 0,05–0,35. Je použitelná pro neporézní, makroporézní a mezoporézní materiály s velikostí pórů nad 4 nm. Izoterma podle IUPAC odpovídá tvaru II a IV. Teorie BET není použitelná pro mikroporézní materiály; z tohoto důvodu je u mikroporézních materiálů vypočtená plocha dle této teorie menší o plochu připadající na mikropóry a není totožná s celkovou plochou vnitřního povrchu daného materiálu [9].

Základem teorie BET je rozšíření Langmuirovy teorie o další předpoklady, že se molekuly plynů sorbují na pevnou látku ve vrstvách, že adsorpční vrstvy mezi sebou neinteragují, a že Langmuirovu teorii lze aplikovat na každou vrstvu i pro vrstvy, kdy se předpokládá kondenzace adsorptivu. Odvození vzorce je mnohem komplikovanější než pro Langmuirovu izotermu [10].

$$V = V_m \cdot \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}$$

kde:

$V$  je množství adsorbovaného plynu při dané teplotě a daném tlaku [ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ],

$V_m$  je množství plynu v monovrstvě [ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ],

$x$  je relativní tlak ( $p/p_s$ ) adsorptivu [-],

$p$  je rovnovážný tlak adsorptivu pro jednotlivé body ads. izotermy [Pa]

$p_s$  je tlak sytých par adsorptivu při teplotě měření [Pa]

$c$  je tzv. BET konstanta, která závisí na velikosti adsorptivního a kondenzačního tepla příslušného adsorptivu [11].

## 2.3. Celkový objem pórů

Pokud sorpční izoterma má stejný průběh jako v případě izoterm typu IV a V, je celkový objem pórů definován jako objem kapalného adsorbátu při určitém předem stanoveném relativním tlaku  $p/p_0$  (obvykle se jedná o relativní tlak 0,95). Relativní tlak pro výpočet celkového objemu by měl být zvolen tak, aby při něm docházelo ke kapilární kondenzaci adsorbátu v pórech. V tomto případě jeho adsorbované množství odráží adsorpční kapacitu a celkový specifický objem pórů lze vypočítat převodem adsorbovaného množství na objem kapaliny za

předpokladu, že hustota adsorbátu je rovna hustotě kapalného adsorptivu při dané teplotě měření. V takovém případě se objem adsorbátu vypočítá ze vztahu:

$$V_l = W_s / \rho_l$$

kde:

$V_l$  je objem kapalného adsorbátu při nasycení [ $\text{cm}^3$ ],

$W_s$  je hmotnost adsorbátu [g],

$\rho_l$  je hustota kapalného adsorptivu při teplotě měření [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ].

Různé studie ukázaly, že při nasycení je objem kapaliny různých adsorbátů (měřeno na porézních materiálech) vždy stejný a není závislý na použitém adsorptivu [12, 13, 14, 15].

## 2.4. T-plot

Metoda t-plot se používá k určení objemu mikropórů a povrchu mezopórů porézních materiálů. Při použití této metody se v grafické závislosti vyjadřující příslušnou adsorpční izoterma místo relativního tlaku  $p/p_s$  použije tloušťka adsorbovaného filmu „t“. Metoda je založena na předpokladu, že pokud se vynese do grafické závislosti adsorbované množství plynu proti tloušťce filmu vytvořeného adsorbovanými molekulami, získá se přímka, jejíž úsek na ose Y (po přepočtu na objem kapaliny) udává objem mikropórů. Ze směrnice přímky je pak možné po přepočtu určit specifický povrch mezopórů. Tloušťka adsorbovaného filmu se vypočte pomocí rovnice Harkinse a Jury:

$$t = \sqrt{\frac{0,1399}{0,034 - \log \frac{p}{p_s}}}$$

kde:

$t$  je tloušťka adsorbovaného filmu [nm],

$p$  je rovnovážný tlak adsorptivu [např. v kPa],

$p_s$  je tlak sytých par adsorptivu při teplotě měření [např. v kPa].

Výseč na ose „Y“ představuje objem adsorbátu adsorbovaného v mikropórech. Objem mikropórů se získá podělením této hodnoty hustotou adsorbátu při dané teplotě.

Směrnice přímky pak představuje podíl objemu mikropórů a tloušťky adsorbovaného filmu, což je vlastně povrch příslušných pórů.

Jednotlivé parametry se vypočtou z následujících dvou rovnic:

$$\text{objem mikropórů} = 0,0353 \cdot \text{výseč na ose „Y“} \\ [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$$

$$\text{povrch mezopórů} = 34,653 \cdot \text{směrnice t-plotu} \\ [\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}].$$

Číselné konstanty v obou výše uvedených rovnicích představují přepočtové koeficienty pro dusík jako adsorptiv.

## 3. Experimentální část

### 3.1. Měření adsorpčních izoterm

Pro testování bylo vybráno několik běžně komerčně dostupných adsorpčních materiálů. Měření adsorpčních izoterm bylo provedeno na přístroji Quantachrome ASiQ. Přístroj pracuje na principu fyzikální adsorpce  $\text{N}_2$  z plynné fáze při teplotě -196 °C. Jako další plyn byl alternativně použit argon.

U jednotlivých vzorků byly proměřeny adsorpční izotermy s použitím dusíku při teplotě -196 °C a argonu také při teplotě -196 °C. Všechny adsorpční materiály byly před samotným měřením odplyněny při teplotách 50 °C (po dobu 30 min), 100 °C (30 min) a 150 °C po dobu 240 minut v atmosféře helia. Během odplynění dojde v materiálu k uvolnění vody, oxidu uhličitého a případně dalších sorbovaných par a plynů. Následně byl každý vzorek opět zvážen a umístěn do měřicího portu přístroje, kde byl vzorek evakuován za použití vysokého vakua. Měřicí cela byla ponořena do Dewarovy nádoby naplněné kapalným dusíkem, aby bylo dosaženo konstantní teploty a do cely byly dávkovány přesně odměřené objemy plynného dusíku (případně argonu). Po každém ustavení adsorpční rovnováhy byl změřen rovnovážný tlak a z něj bylo následně vypočítáno sorbované množství dusíku (argonu) při daném rovnovážném tlaku. Tímto postupem byla proměřena nejdříve adsorpční izoterma příslušného adsorptivu (dusíku nebo argonu) při teplotě varu dusíku -196 °C v rozmezí relativního tlaku 0–0,99.

Pro oblast rel. tlaků adsorptivu 0,05 až 0,35 byly hodnoty adsorbovaného množství dusíku (argonu) zpracovány a pomocí rovnice BET byla vypočtena konstanta C. V tomto rozmezí rel. tlaků nedochází ke kapilární kondenzaci adsorbátu v pórech adsorbentu.

Adsorpční izotermy ve stejném rozmezí rel. tlaků obou adsorbátů použitých k měření byly vyhodnoceny také metodou t-plot a následně byly ze zjištěných hodnot směrnice příslušných přímek vypočteny povrchy mezopórů jednotlivých adsorbentů a z úseků, které přímky t-plotu vytínají na ose „Y“ pak objemy mikropórů jednotlivých adsorbentů.

Z adsorbovaného množství dusíku (argonu) při relativním tlaku blízkém jedné byl stanoven celkový objem pórů vzorku.

### 3.2. Testované materiály

Pro zjištění adsorpčních a desorpčních izoterm byly použity následující adsorpční materiály:

- Alumina – jedná se o materiál tvořený oxidem hlinitým, který se využívá pro sušení plynů a jako nosič katalyzátorů. Alumina byla dodána firmou Silcarbon Aktivkohle.
- Molekulové síto 5A – jedná se o syntetický zeolit, dodávaný firmou Sigma Aldrich ve formě kuliček o průměru 4–8 mm. Materiál se používá pro sorpci  $\text{CO}_2$ , dusíku a vodíku [16].

- Silikagel SGR 50 – jedná se o široce porézní materiál složený především z  $\text{SiO}_2$  dodávaný firmou Silcarbon Aktivkohle. Používá se v mnoha aplikacích, především jako vysoušedlo [17].
- Envisorb – je kombinovaný adsorpční materiál, který je tvořený z více než 85 hm. %  $\text{SiO}_2$  a z minimálně 10 hm. % aktivním uhlím. Materiál je dodávaný firmou Engelhard ve formě kuliček 4–8 mm.
- Aktivní uhlí SC 40 – formovaný adsorbent dodávaný ve formě peletek o průměru cca 4 mm a délce 4–8 mm firmou Silcarbon Aktivkohle. Využívá se především v oblasti čištění plynů.

#### 4. Výsledky a diskuse

Výsledky měření BET povrchů a objemu pórů pro jednotlivé testované vzorky s použitím dusíku a argonu jako adsorptivu jsou uvedeny v tabulce 1. Z tabulky je vidět, že velikosti BET povrchu a objemu pórů jsou vyšší pro měření pomocí  $\text{N}_2$  pro všechny vzorky kromě aktivního uhlí SC 40. U aktivního uhlí SC 40 došlo k nárůstu BET povrchu vypočítaného z izotermy měřené argonem o 27 %. To je patrně způsobeno skutečností, že aktivní uhlí má vysoký podíl mikropórů malých rozměrů, do kterých snáze proniknou atomy argonu než molekuly dusíku. Ostatní testované adsorbenty nevykazují tak velký podíl mikropórů, a proto jsou rozdíly ve výsledcích změřených BET povrchů většinou opačné.

Jednotlivé obrázky 2–6 ukazují porovnání adsorpčních izoterm měřených s dusíkem a argonem jako adsorptivem.

Na obrázku 2 jsou znázorněny výsledky měření vzorku aluminy. Je vidět, že množství sorbovaného  $\text{N}_2$  při relativním tlaku přibližně jedna je vyšší o  $2,2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  než při měření s argonem. Z toho pak vychází o 55 % větší objem pórů při adsorpci dusíku než při adsorpci Ar. Pro relativní tlak do 0,3 se adsorpční izoterma dusíku pohybuje nad adsorpční izotermou argonu, proto jsou hodnoty BET povrchu vyšší s použitím dusíku jako adsorptivu.

Stejný jev je patrný u molekulového síta 5A (obr. 3), kde rozdíl sorbovaného množství při relativním tlaku blízkém jedné je okolo  $2,7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ . Rozdíl v objemech pórů je v tomto případě dokonce 71 % ve prospěch dusíku (kapalný Ar má větší hustotu než kapalný  $\text{N}_2$ ).

Na obrázku 4 jsou vidět adsorpční izotermy pro dusík a argon u vzorku silikagelu SGR – 50. Naměřený rozdíl u BET povrchů měřených dusíkem a argonem je 4 %, což je nejnižší rozdíl u všech testovaných materiálů. Rozdíl v objemech pórů je v tomto případě pouze 16 %, opět ve prospěch dusíku.

Nejvyšší rozdíl BET povrchů vypočítaných z adsorpčních izoterm dusíku a argonu je vidět na obrázku 5 u vzorku Envisorb. Hodnota BET povrchu při měření dusíkem je o  $325 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  vyšší, což představuje 45 %. Rozdíl v objemu pórů činí v tomto případě pouze 16 % ve prospěch dusíku.

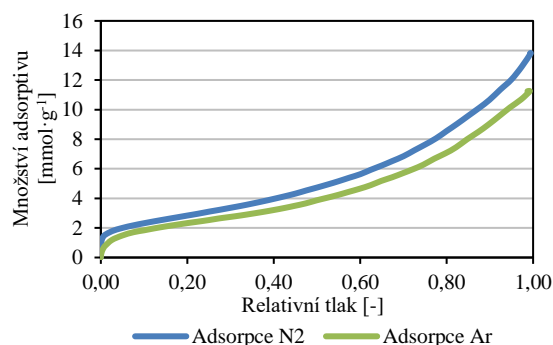
Opačný jev se projevil u vzorku aktivního uhlí SC 40, u něhož byla adsorpční izoterma vyšší měřením argonem než dusíkem. Výsledek BET povrchu měřený argonem je vyšší o 27 % než při měření dusíkem. Také

objem pórů stanovený s použitím Ar je v tomto případě vyšší než objem pórů stanovený pomocí dusíku, a to o 5 %.

**Tab. 1** Specifický povrch a celkový objem pórů testovaných vzorků

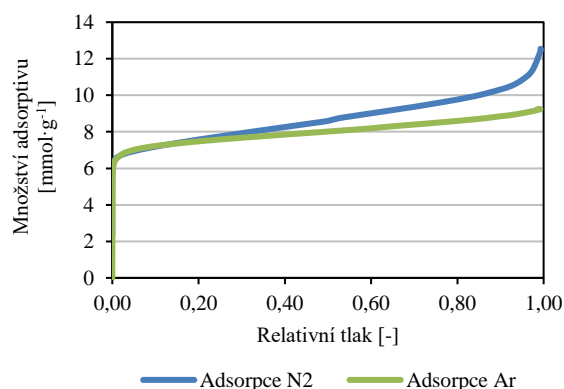
**Tab. 1** Specific surface and total pore volume of tested samples

Označení vzorku	BET povrch $\text{N}_2$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	BET povrch Ar ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Objem pórů $\text{N}_2$ ( $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Objem pórů Ar ( $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ )
Alumina	239	169	0,480	0,310
Molekulové síto 5A	521	428	0,434	0,254
Silikagel SGR – 50	697	669	0,431	0,371
Envisorb	731	406	0,814	0,653
Aktivní uhlí SC 40	478	610	0,314	0,328



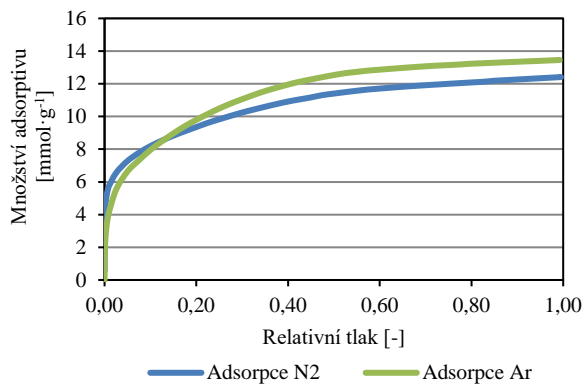
**Obr. 2** Porovnání adsorpčních a desorpčních izoterm u vzorku alumina měřených dusíkem a argonem

**Fig. 2** Comparison of adsorption and desorption isotherms of alumina sample measured by nitrogen and argon



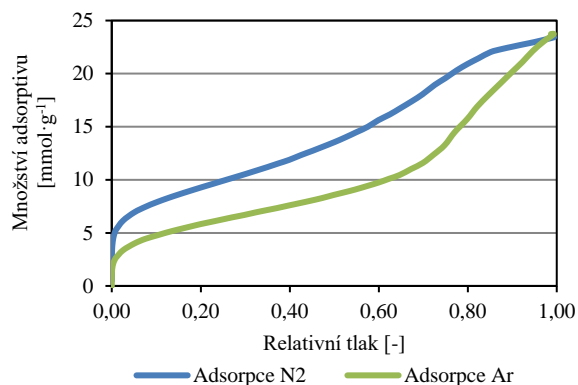
**Obr. 3** Porovnání adsorpčních a desorpčních izoterm u vzorku molekulového síta 5A měřených dusíkem a argonem

**Fig. 3** Comparison of adsorption and desorption isotherms of molecular sieve 5A sample measured by nitrogen and argon



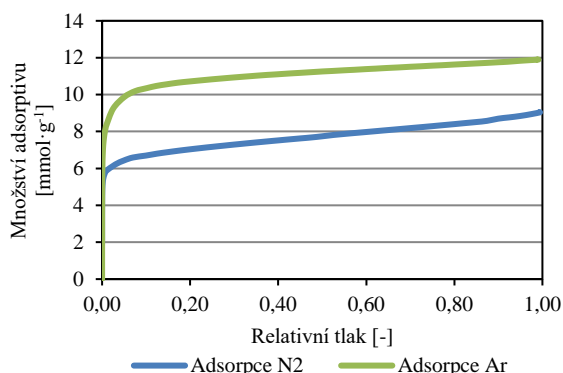
**Obr. 4** Porovnání adsorpčních a desorpčních izoterem u vzorku silikagelu SGR 50 měřených dusíkem a argonem

**Fig. 4** Comparison of adsorption and desorption isotherms of silicagel SGR 50 sample measured by nitrogen and argon



**Obr. 5** Porovnání adsorpčních a desorpčních izoterem u vzorku Envisorbu měřených dusíkem a argonem

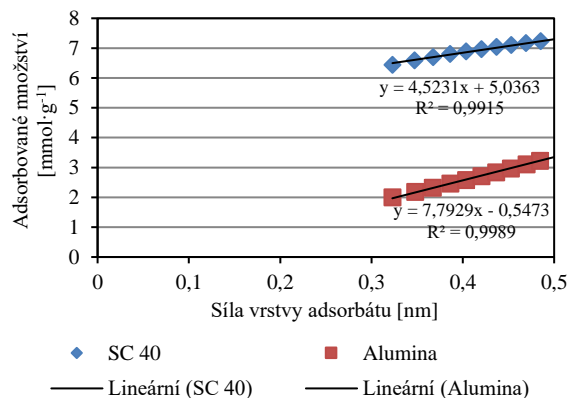
**Fig. 5** Comparison of adsorption and desorption isotherms of Envisorb sample measured by nitrogen and argon



**Obr. 6** Porovnání adsorpčních a desorpčních izoterem u vzorku aktivního uhlí SC 40 měřených dusíkem a argonem

**Fig. 6** Comparison of adsorption and desorption isotherms of activated carbon SC 40 sample measured by nitrogen and argon

Příklad vyhodnocení naměřených adsorpčních izoterem metodou t-plot pro dusík jako adsorptiv a adsorbenty SC-40 (mikroporézní aktivní uhlí) a alumina (adsorbent bez mikropórů) je znázorněn na obr. 7.



**Obr. 7** Příklad vyhodnocení adsorpčních izoterem metodou t-plot pro dusík a adsorbenty aktivního uhlí SC 40 a alumina

**Fig. 7** Example of evaluation of adsorption isotherms for nitrogen and adsorbents activated carbon SC-40 and alumina using t-plot method

Jednotlivé parametry objemu mikropórů a povrchu mezopórů zjištěné metodou t-plot jsou uvedeny v tabulkách 2 a 3.

**Tab. 2** Parametry rovnice t-plot pro jednotlivé adsorbenty a adsorptivy

**Tab. 2** Parameters of the t-plot equation for individual adsorbents and adsorptives

Adsorbent	Adsorptiv	Směrnice ( $\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ $\text{mmol}^{-1}$ )	Úsek na ose Y ( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
SC - 40	dusík	4,523	5,03	0,9915
	argon	4,255	8,82	0,9662
Envisorb	dusík	20,169	0,45	0,9997
	argon	14,914	-0,74	0,9976
MS 5A	dusík	5,522	5,16	0,9997
	argon	3,482	5,94	0,9908
SGR 50	dusík	15,676	2,63	0,9894
	argon	23,498	-0,67	0,9861
alumina	dusík	7,793	-0,55	0,9989
	argon	6,860	-0,68	0,9986

Použití této metody prokázalo její dobrou aplikovatelnost pro adsorpční izotermy v rozsahu rel. tlaků od 0,05 do 0,35, ve kterém křivky t-plot vykazovaly velmi dobrou linearitu (viz tab. 2). Ve většině případů se regresní koeficienty pohybovaly od hodnot 0,99 výše. Některé křivky t-plot však vykazovaly záporné hodnoty úseku výtýčného na ose „Y“, z čehož pak resultují záporné objemy mikropórů daných materiálů zjištěné metodou t-plot.

**Tab. 3** Objemy mikropórů a povrchy mezopórů vypočtené z rovnice t-plot

**Tab. 3** Micropore volumes and mesopore surfaces calculated from the t-plot equation

Adsorbent	Adsorptiv	Objem mikropórů (ml·g <sup>-1</sup> )	Povrch mezopórů (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Celkový povrch (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
SC - 40	dusík	0,178	157	478
	argon	0,311	148	610
Envisorb	dusík	0,016	699	731
	argon	-0,026	517	406
MS 5A	dusík	0,182	191	521
	argon	0,209	121	428
SGR 50	dusík	0,093	543	697
	argon	-0,024	814	669
alumina	dusík	-0,019	270	239
	argon	-0,024	238	169

Dané odchylky však leží v možnostech přesnosti dané metody, která je dobře aplikovatelná především pro mikroporézní adsorbenty typu různých druhů aktivního uhlí či molekulových sit.

## 5. Závěr

Cílem článku bylo porovnat adsorpčně – desorpční izotermy dvou adsorptivů, které jsou v literatuře uváděny jako obvykle používané adsorptivy pro měření BET povrchů pevných materiálů.

Pro měření byly vybrány různé typy adsorbentů, které se v technické praxi často používají. Jsou to například aktivní uhlí, molekulová síta, silikagely a alumina.

Rozdíly ve výsledcích BET povrchů zjištěné při použití dusíku, resp. argonu jako adsorptivu dosahují u některých materiálů až 45 %. Jedná se především o materiál Envisorb, což je kombinovaný materiál složený z 85 % ze silikagelu a zbytek je tvořen aktivním uhlím. Pokud porovnáme stejné výsledky u čistého silikagelu, je rozdíl mezi měřením izoterem s dusíkem a argonem pouze 4 %. Naopak u vzorku aktivního uhlí SC 40 byl zjištěn vyšší BET povrch vypočtený z izotermy argonu. Je to pravděpodobně dáno skutečností, že aktivní uhlí představuje adsorpční materiál s vysokým podílem nejmenších pórů, do kterých pronikají atomy argonu snadněji než molekuly dusíku, a proto došlo ke zvýšení BET povrchu naměřeného argonem. To potvrzují také údaje uvedené v tab. 3. Nejmenší rozdíl BET povrchů (4 %) byl naměřen u vzorku silikagelu, což může být způsobeno tím, že se jedná o adsorbent s malým podílem pórů o velikostech pod 6 nm.

Vyhodnocení naměřených adsorpčních izoterem metodou t-plot prokázalo dobrou vypovídací schopnost této metody, pokud je aplikována podobně jako metoda BET pro adsorpční izotermy v rozmezí rel. tlaků adsorptivů od 0,05 do 0,35. Daná metoda je spolehlivým nástrojem k určení podílu nejmenších pórů (mikropórů) na celkovém povrchu daného adsorbentu. U adsorbentů

s velmi nízkým podílem mikropórů je však její vypovídací schopnost nižší.

Z použitých adsorptivů se jako vhodnější jeví dusík; pouze u mikroporézních materiálů na bázi uhlíku je lepší používat jako adsorptiv argon.

## Literatura

- Wang, S.; Minami, D.; Kaneko, K. Comparative pore structure analysis of highly porous graphene monoliths treated at different temperatures with adsorption of N<sub>2</sub> at 77.4 K and of Ar at 87.3 K and 77.4 K. *Microporous and Mesoporous Materials* 209, 72 - 78 (2015), doi: 10.1016/j.micromeso.2015.01.014.
- Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure Appl Chem* 87, 1051 - 1069 (2015), doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- Pikunic J. et al. Argon and Nitrogen adsorption in Disordered Nanoporous Carbon: Simulation and Experiment. *Langmuir* 21, 4431 – 4440 (2005), doi: 10.1021/la047165w.
- Fernandez – Colinas J. et al. Significance of N<sub>2</sub> and Ar Adsorption Data for Following the Pore Structure Modifications of a Charcoal during Activation. *Langmuir* 5, 1205 – 1210 (1989), doi: 10.1021/la00089a014.
- Kruk M, Jaroniec M. Determination of Mesopore Size Distributions from Argon Adsorption Data at 77 K. *J. Phys. Chem. B*, 106, 4732 – 4793 (2002), doi: 10.1021/jp0137423.
- Sing K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination Of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.* 57 (4), 603 - 619 (1985), doi: 10.1351/pac198557040603.
- Monson P. A. Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory, *Microporous and Mesoporous Materials*. 160 (15), 47 - 60 (2012), doi: 10.1016/j.micromeso.2012.04.043.
- Mel'Gunov M. S., Ayupov A. B. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity. *Microporous and Mesoporous Materials* 243, 147 - 153 (2017), doi: 10.1016/j.micromeso.2017.02.019.
- Cychoz, K. A., Thommes M. Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. *Engineering* 4 (4), 559 - 566 (2018), doi: 10.1016/j.eng.2018.06.001.
- Pechoušek, J.: Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu. <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf> – staženo 6. 10. 2019
- Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*

- 60, 309 - 319 (1938),  
doi: 10.1021/ja01269a023.
12. Lowell S., et al. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Kluwer Academic Publishers, 2004, ISBN 1-4020-2302-2,  
doi: 10.1007/978-1-4020-2303-3.
13. Rouquerol J. et al. *Adsorption by Powders and Porous solid: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, 2014,  
ISBN 978-0-08-097035-6,  
doi: 10.1016/C2010-0-66232-8.
14. Strugala A. Empirical formule for calculation of real density and total pore volume of hard coals. *Fuel* 73 (11), 1781 – 1785 (1994),  
doi: 10.1016/j.peccs.2021.100938.
15. Kanellopoulos N. *Advanced Techniques for Characterization, Modeling and Processing*, CRC Press, 2011, ISBN 978-1-4398-1105-4, doi: 10.1201/b10610.
16. www.sigmaaldrich.com – staženo 16. 11. 2021
17. www.silcarbon.eu – staženo 16. 11. 2021

## Summary

### *Comparison of Properties of Different Materials by Adsorptions N<sub>2</sub> and Ar at Temperature -196 °C*

*Veronika Kyselová, Karel Cíahotný*

The article is focused on comparing of the structural properties of different adsorption materials. The measurement of adsorption isotherms was carried out in nitrogen and argon at a temperature of -196 °C. The individual isotherms using selected samples were measured on an Autosorb ASiQ instrument. BET surfaces and total pore volumes of individual samples were calculated and compared from the resulting isotherms. The results show relatively high differences between the adsorption isotherm measured by using nitrogen and argon. For the Envisorb sample, which consists of up to 85% silicagel, the BET surface area calculated from the nitrogen adsorption isotherm was 45 % higher than when measuring the adsorption isotherm using argon as the adsorptive. For silicagel SGR 50 was the difference between BET surface area measurements with nitrogen and argon only 4 %. The opposite phenomenon was calculated for the material activated carbon SC 40, where the BET surface measured by argon was higher than BET surface measured by nitrogen.

Of the adsorbents used, nitrogen appears to be more suitable; only for carbon-based microporous materials is it better to use argon as an adsorptive. The evaluation of the measured adsorption isotherms by the t-plot method showed a good usability of this method when it is applied similarly to the BET method for adsorption isotherms in the range of adsorptive rel. pressure ranged from 0.05 to 0.35. This method is a reliable tool for determining the proportion of the smallest pores (micropores) in the total surface area of a given adsorbent. However, in the case of adsorbents with a very low proportion of micropores, its accuracy is lower.