



Univerzita Palackého v Olomouci
Přírodovědecká fakulta

katedra experimentální fyziky

**Charakterizace práškových nanomateriálů
metodou sorpce plynu**

**Nanomaterial powder characterization by the gas sorption
method**

Autor:	Bc. Michal Křížek
Vedoucí diplomové práce:	RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Studijní obor:	magisterské studium Nanotechnologie
Forma studia:	prezenční
Datum odevzdání:	

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Bc. Michal Křížek
Název práce:	Charakterizace práškových nanomateriálů metodou sorpce plynu
Typ práce:	magisterská
Pracoviště:	RCPTM
Vedoucí práce:	RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2011
Počet stran:	54
Počet příloh:	4
Jazyk:	Český
Abstrakt:	Cílem práce, na téma charakterizace práškových nanomateriálů metodou sorpce plynu, bylo proniknout do problematiky měření specifické plochy povrchu a mezičásticového prostoru na přístroji Sorptomatic 1990. Práce je rozdělena na tři části a shrnuje teoretické poznatky metodiky sorpce plynu, měření jednotlivých vzorků s jejich charakteristikou a vytvoření teoretických modelů, které byly ověřeny měřením speciálně připravených vzorků pro dané modely. V závěru práce je shrnutí a dodány přílohy z konference School of Adsorption on Porous Materials.
Klíčová slova:	Sorpce plynu, Adsorpce, Desorpce, Izoterma, Specifická plocha povrchu, Práškový nanomateriál, BET, BET3, Porozita, Mezopóry, Mikropóry, Makropóry, Mezičásticový prostor, Kapilární kondenzace, Dusík.

Bibliographical identification

Author's first name and surname: Bc. Michal Křížek
Title: Nanomaterial powder characterization by
the gas sorption method
Type of thesis: master
Department: RCPTM
Supervisor: RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Year of presentation: 2011
Number of pages: 54
Number of appendices: 4
Language: czech

Abstract: The aim of this work, performed on subject of nanoparticle-powders characterization by the gas sorption, understand to measuring specific surface area and interparticle space on instrument Sorptomatic 1990. Text contains three parts and summarizes theoretical knowledge's of the gas sorption, measuring many samples with theirs characterization and making theoretical models, which were proved with measuring of samples prepared specially for theoretical models. At the end of work is summary and attachments from conference School of Adsorption on Porous Materials.

Keywords: Gas sorption, Adsorption, Desorption, Isotherm, Specific surface area, Nanoparticle powders, BET, BET3, Porosity, Mesoporosity, Microporosity, Macroporosity, Interparticle space, Capillary condensation, Nitrogen.

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci na téma **charakterizace práškových nanomateriálů metodou sorpce plynu** jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím informačních zdrojů, které jsou všechny uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

V Olomouci dne

.....

Podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce RNDr. Jiřímu Pechouškovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce, Mgr. Kláře Šafářové, Ph.D. za provedení (TEM, SEM) měření a Bc. Ivovi Medříkovi za přípravu materiálů.

V Olomouci dne

.....

Podpis autora

Obsah:

Obsah:	6
Úvod.....	7
1. Teoretická část	7
1.1 Sorpce plynu	7
1.1.1 Fyzisorpce	8
1.1.2 Chemisorpce	9
1.2 Adsorpční izotermy.....	10
1.3 Kapilární kondenzace	15
1.4 Měření adsorpční izotermy	17
2. Postup měření:	18
3 Praktická část:	19
3.1 Změřené vzorky materiálů:	19
3.1.1 Referenční vzorky materiálů:.....	19
3.1.2 Zkoumané vzorky materiálů:	23
3.2 Modelový případ povrchu nanočástic:.....	43
3.3 Modelový graf teoretického míchání částic různého rozměru:	44
3.4 Modelový případ povrchu nanočástic tvaru kvádru a válce:	47
4. Zhodnocení poznatků měření a výsledků práce:.....	49
Seznam obrázků:	51
Použitá literatura a materiály:	52
Seznam příloh:	53

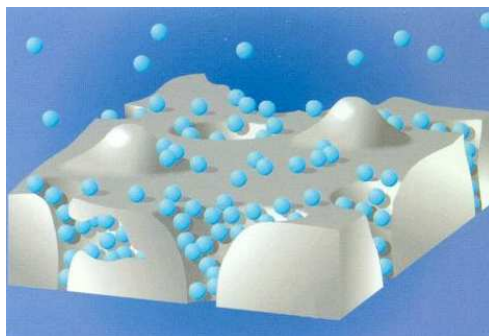
Úvod

Různé pevné látky mají různý povrch. Sledování povrchu a jeho charakterizaci lze provádět různými způsoby. V této práci se budeme zaměřovat na specifickou plochu povrchu, porozitu a distribuci šířek pórů. Tyto parametry jsou důležité pro pevné látky například aktivní uhlí, zeolit a silikagel a pak dále pro práškové nanomateriály. Jsou to látky které odstraňují například těžké kovy a organické látky ze zdrojů pitné vody i z odpadních vod, nebo mohou mít i jiné specifické vlastnosti, jako jsou vysoká reaktivita, antibakteriální vlastnosti a magnetizace. Zkoumané vlastnosti povrchu pevných látek jde zjišťovat v rámci různých metod, ale tato práce se zaměřuje na charakterizaci pomocí takzvané adsorpce plynu. Principem adsorpce plynu je hromadění plynné látky na povrchu pevné látky (adsorbentu) vlivem mezipovrchových přitažlivých sil. Teorie sepsaná v teoretické části práce shrnuje poznatky a jednotlivé modely potřebné pro pochopení problematiky sorpce plynu. V případě dané analýzy materiálů je měření vyhodnocováno BET izotermou. Měří se pomocí přístroje Sorptomatic 1990 a postup práce je z části zautomatizován. Výsledkem měření pomocí tohoto přístroje je specifická plocha povrchu a distribuce šířek pórů. V případě analýzy jsou změřené vzorky jednotlivých práškových materiálů doplněny o snímky z SEM a TEM mikroskopů. Tímto je možno zhodnotit výsledek měření pomocí BET izotermy společně se snímky materiálů z mikroskopů.

1. Teoretická část

1.1 Sorpce plynu

Každá pevná látka má takové fyzikální vlastnosti, které způsobují, že látka přitahuje ke svému povrchu okolní molekuly plynů. Pokud budeme sledovat tuto vlastnost v uzavřeném prostředí, pak říkáme, že proces při vpouštění plynu do uzavřeného prostředí se nazývá adsorpce a při odebírání plynu desorpce. Materiál se nazývá adsorbent a plyn adsorbát. Na obrázku 1 je znázorněno zaplňování povrchu materiálu (šedá barva) molekulami plynu (modré kuličky).

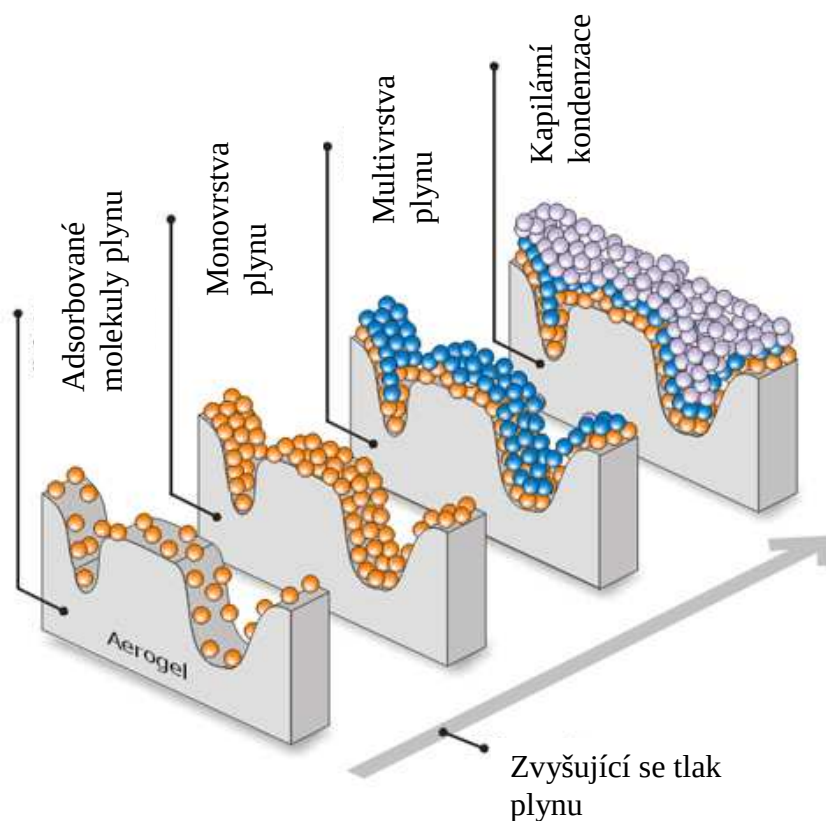


Obrázek 1: Znázornění adsorpce molekul plynu na povrchu pevné látky [1].

Pokud víme, jakou plochu obsadí jedna molekula plynu při přilnutí k povrchu pevné látky a pokud víme, kolik plynu se adsorbovalo v jedné kompletní vrstvě na známé množství materiálu, pak můžeme vypočítat specifickou plochu povrchu materiálu. Tento princip se využívá i u materiálů, které mají pórovitou strukturu povrchu a u nichž by se nedal využít jiný měřicí princip. Kontrolovaným procesem přidávání plynu vzniká adsorpční izoterma, což je křivka dávající do poměru objem adsorbovaného plynu na jeho rovnovážném tlaku při konstantní teplotě. Adsorpce je způsobena tím, že na povrchu pevné látky je zvýšená energie. Uvnitř materiálu jsou všechny vazby atomů zaplněny, ale na povrchu materiálu dochází k nedostatkům tím, že vazby nejsou zaplněny. Tyto síly mohou být různé podstaty. Podle velikosti energie působící mezi plynem a pevnou látkou rozdělujeme adsorpci na fyzisorpci a chemisorpci. [1, 2, 3]

1.1.1 Fyzisorpce

U tohoto typu adsorpce dochází mezi pevnou látkou a méně reaktivními plyny k slabým vazbám, které jsou charakterizovány Van der Waalsovými silami. K fyzisorpci dochází, je-li vazební energie molekul plynu s povrchem pevné látky nižší než $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Je to slabá vazba s dlouhým dosahem a není závislá na tvaru povrchu. Vzniká mezi všemi molekulami na každém povrchu a za dostatečně nízké teploty. K dalším vlastnostem fyzisorpce patří reverzibilita, což znamená, že adsorbovaný plyn lze pomocí snížení tlaku desorbovat. Dále díky dlouhému dosahu vazby plyn – pevná látka vzniká nejdříve na povrchu látky monovrstva a posléze vznikají s přibývajícími molekulami plynu tzv. multivrstvy. Proces tvorby monovrstvy a multivrstvy je znázorněn na obrázku 2.



Obrázek 2: Proces tvorby monovrstvy a multivrstvy s tzv. kapilární kondenzací v pórech [4].

Když dojde k saturaci adsorpčních tlaků, tak víme, že vznikly multivrstvy a jsou zaplněny všechny póry materiálu. Díky znalosti hustoty použitého plynu můžeme vypočítat objem vrstev adsorbovaného plynu. Postupným měřením tlaků při jednotlivých krocích přidávání známého objemu plynu získáme adsorpční izotermu. Při opačném procesu dostáváme desorpční izotermu. Pokud porovnáme tyto dvě izotermy, zjistíme, že se v určitých místech nemusí překrývat. Tento jev se nazývá hystereze a pomocí ní můžeme zjišťovat velikosti a tvary pórů.

1.1.2 Chemisorpce

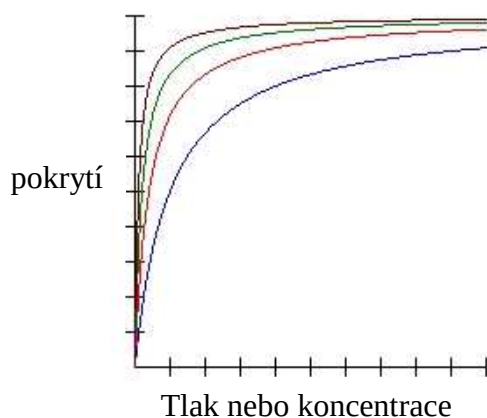
Některé druhy plynů reagují s některými materiály například chemickou vazbou. V tomto případě dochází k vytvoření sloučenin na povrchu pevné látky tzv. chemisorpcí. Chemisorpce je charakterizována tím, že vytvořená vazba zůstává

zachována alespoň z části i při desorpci plynu. Tento typ vazby mezi adsorbentem a adsorbátem má krátký dosah a vzniká pouze jediná vrstva na povrchu materiálu. Při chemisorpci je vazební energie $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < \Delta H_{\text{ads}} < 800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.2 Adsorpční izotermy

Jak již bylo uvedeno, grafické vyjádření adsorpčního procesu se vyjadřuje pomocí adsorpční izotermy. Adsorpční izoterma udává vztah mezi množstvím plynu adsorbovaného na povrch vzorku při různých tlacích plynu. Prvním vztahem, kterým lze takovýto vztah popsat, se nazývá Freundlichova rovnice adsorpční izotermy

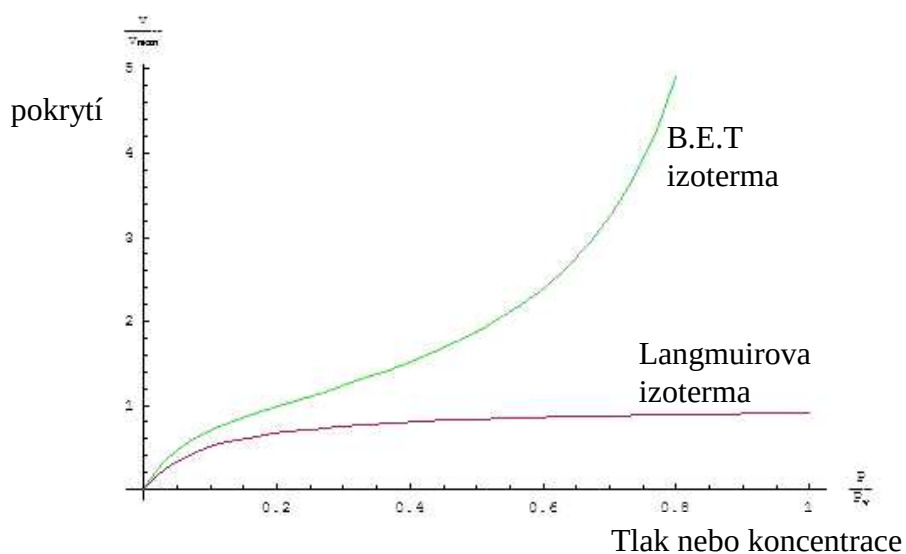
$a = kp^{\frac{1}{n}}$, kde a je váhové (příp. molární) množství plynu naadsorbované za rovnováhy na 1 g adsorbentu, p je tlak adsorbátu a k a n jsou empirické konstanty pro konkrétní pár adsorbent-adsorbát při dané teplotě. Další izoterma, kterou odvodil Irving Langmuir, se nazývá Langmuirova izoterma. Tento vztah se dá použít pouze pro jednovrstvou adsorpci a musejí být splněny 4 předpoklady: 1. povrch materiálu musí být stejnorodý, 2. molekuly plynu mezi sebou neinteragují, 3. všechny adsorpce vznikají stejným mechanismem, 4. při adsorpci může vznikat pouze jedna vrstva. S velkou pravděpodobností tyto čtyři body nejsou současně splněny. Nejčastěji se stává, že molekuly plynu se nevrství pouze v jedné vrstvě. U většiny experimentálně nalezených adsorpčních izoterem se nelze řídit ani Freundlichovou ani Langmuirovou izotermou. Langmuirova izoterma je spíše použitelná pro popis chemisorpce. Obrázek 3 znázorňuje příklady různých křivek Langmuirovy izotermy. V případě fyzisorpce je lepší použít tzv. BET izotermu.



Obrázek 3: Příklady různých křivek Langmuirovy izotermy.

BET izoterma je formulace izotermy, která přesněji vystihuje charakteristiku fyzisorpce. Uvažuje se v ní, že plyn, který adsorbuje na povrchu pevné látky, adsorbuje v multivrstvách. Tuto verzi izotermy formulovali v roce 1938 Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett a Edward Teller.

[4] *Konceptem teorie jsou předpoklady, že molekuly plynů fyzisorbují na pevnou látku ve vrstvách, adsorpční vrstvy mezi sebou neinteragují a Langmuirovu teorii lze aplikovat na každou vrstvu. V BET teorii se dále předpokládá, že postupné rovnováhy pro všechny vrstvy nad první odpovídají kapalnění adsorbátu. Na obrázku 4 jsou porovnány tvary Langmuirovy a BET izotermy.*



Obrázek 4: Langmuirova a BET izoterma.

Brunauer, Emmet a Teller navrhli dvouparametrovou rovnici izotermy, která přesněji vystihuje její reálný tvar:

$$n_a = n_m \frac{C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_0}\right]}.$$

Lineární vyjádření této rovnice, vhodné pro regresní analýzu, je

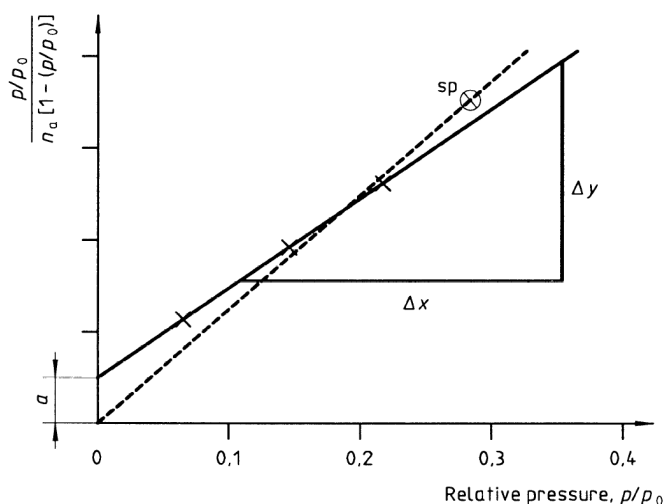
$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0},$$

kde n_a je objem adsorbovaného plynu při dané teplotě a daném tlaku, p a p_0 je rovnovážný a saturační tlak adsorbátu, n_m je objem plynu v monovrstvě, a C je tzv. BET konstanta. Hodnota n_m závisí na hodnotách směrnice a absolutního členu proložené přímky.

Množství adsorbovaného plynu n_a , nejčastěji vyjadřované v jednotkách $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, je vynášeno jako závislost na relativním tlaku p/p_0 , čím vznikne adsorpční izoterma. Kapacita monovrstvy n_m se pak vypočítá uvedenou BET rovnicí.

V BET grafu (obrázek 5) je pak vyjádřena závislost BET rovnice na relativním tlaku p/p_0 . Záznam by měl dát přímku $y=a+bx$ přibližně v intervalu relativních tlaků 0,05 až 0,30. Posun počátku a musí být kladný. Sklon $b=\Delta y/\Delta x=(C-1)/(n_m C)$ a posun $a=(1/n_m C)$ lze odvodit graficky nebo lineární regresí, a pak je možné vypočítat kapacitu monovrstvy a hodnotu C konstanty

$$n_m = \frac{1}{a + b} \quad C = \frac{b}{a} + 1.$$



Obrázek 5: Grafická metoda BET výpočtu.

Specifická plocha povrchu a_s množství 1 g vzorku se vypočítá z kapacity monovrstvy stanovením hodnoty a_m pro průměrnou plochu, kterou obsadí jedna molekula v kompletní monovrstvě:

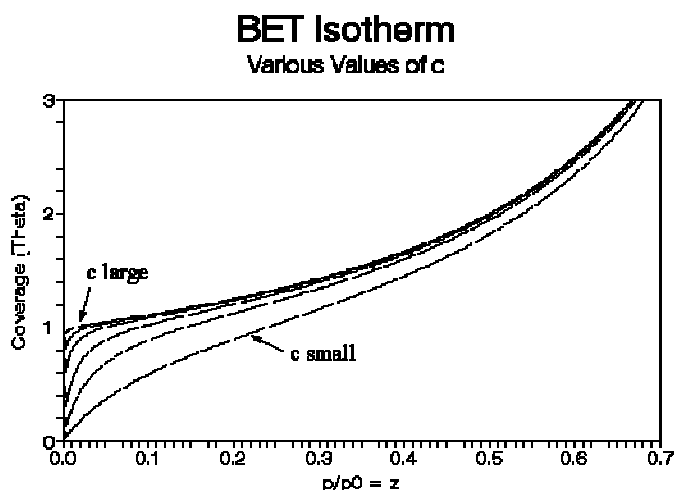
$$a_s = n_m a_m L.$$

Např. molekulový průřez plochy $a_m=0,162 \text{ nm}^2$ je doporučená velikost pro molekulu dusíku. Pak

$$a_s = 9,76 \cdot 10^4 n_m [m^2 g^{-1}].$$

Pro některé materiály a adsorptiva nastává rozsah linearity BET záznamu při nižších tlacích. BET metodu nelze aplikovat, není-li obdržena přímka, nebo je-li posun a záporný.

Hodnoty C udávají velikost interakce adsorbent-adsorbát, ale nelze je použít ke kvantitativnímu výpočtu adsorpční energie. Typické C hodnoty v rozsahu 80-150 pro dusík při 77 K odpovídají tvorbě dobře definované monovrstvy na mnoha neporézních a mezoporézních materiálech. Vhodnost použití metody by měla být zvážena při nízkých $C < 50$, nebo vysokých $C > 200$. Vysoká hodnota C , která je spojená se strmým bodem B („kolínko“ v izotermě), vypovídá o silných interakcích adsorbent-adsorbát. Hodnoty C nad 200 mohou indikovat existenci mikropórů. Na obrázku 6 jsou znázorněny počátky adsorpčních izoterm pro různé hodnoty C při aplikaci BET teorie.



Obrázek 6: Tvary začátku BET izoterm pro různé hodnoty konstanty C [4].

Odhad chyb měření z nejistot měřených veličin nebo lineární regrese neobsahuje všechny základní zdroje chyb. Je proto vhodné opakovat měření a výsledky by měly být udávány jako střední hodnoty s odchylkou.

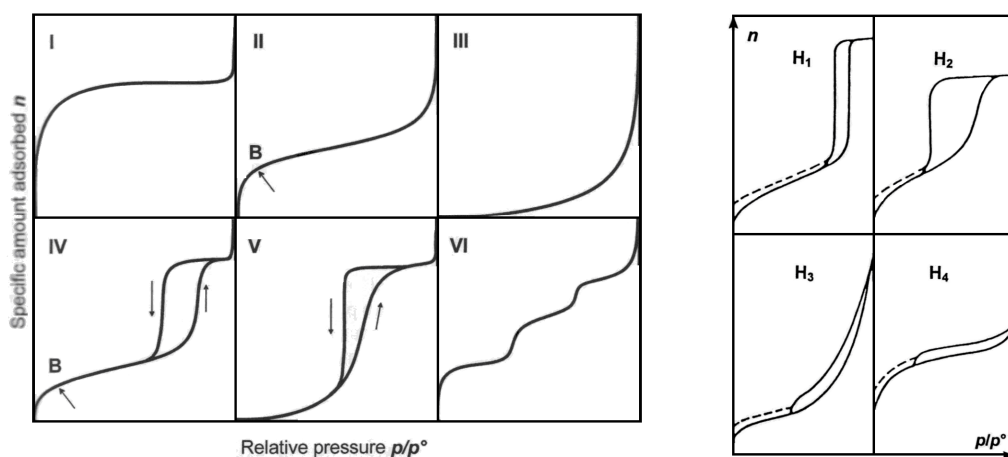
Dusík často vykazuje dostatečnou přesnost adsorpce pro velmi dobré určení kapacity monovrstvy, která pak může být odvozena BET metodou. Přitom se předpokládá, že molekuly dusíku jsou při 77 K v tzv. tekutém stavu. Dusíkovou

adsorpci lze považovat za první stupeň v charakteristice mikroporézních a mezoporézních pevných látek.

Další detaily a specifické případy aplikovatelnosti BET metody jsou dokumentovány v literatuře [3,] a pro tuto práci nejsou “podstatné.”

Specifická plocha povrchu je definována jako přístupná plocha povrchu látky na jednotku hmotnosti. Jednoznačně tedy závisí na použité metodě, experimentálních podmínkách a „sondové“ molekule, ale také na platnosti předpokladů a modelů použitých při zhodnocování výsledků.

Výsledné izotermy pro měřené vzorky a materiály se budou vždy nějakým způsobem lišit. Aby byla jednodušší charakterizace materiálu je dobré se držet klasifikace z roku 1985 podle IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) vyobrazené na obrázku 7 a).



Obrázek 7: Klasifikace izoterem a) a typy hysterezních smyček b).

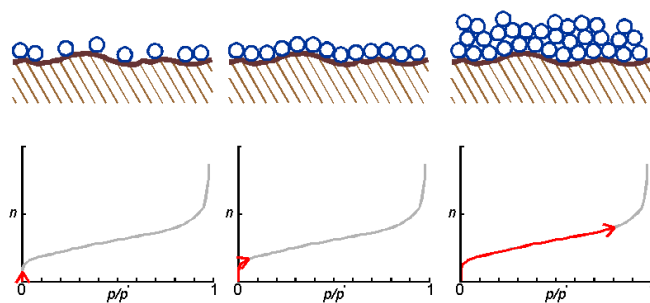
1. typ izotermy charakterizuje tzv. mikroporézní materiál (mikropóry ještě nejsou definovány) a velikost pórů lze posoudit z toho kdy dojde k zaplnění mikropórů. Čím nižší je tlak potřebný k zaplnění mikropórů, tím jsou póry menší. 2. typ izotermy je charakteristický pro neporézní, makroporézní a práškové materiály. 3. typ izotermy se vyskytuje velmi málo a konvexní charakter vysvětluje slabou interakci mezi plynem a materiálem. 4. typ charakterizuje porézní a nanočásticové práškové materiály u kterých dochází ke kapilární kondenzaci v pórech a mezičásticovém prostoru. Vznik hystereze je charakteristický pro mezopóry, kde

při desorpci dochází k vyprazdňování daných pórů při jiném tlaku (při použití dusíku) než bylo zaplnění u adsorpce. 5. typ podobně jako typ 3. je velmi vzácný a značí slabou interakci (na porézních materiálech). 6. typ izotermy charakterizuje jednotné povrchy a ukazuje, že adsorpce vzniká po jednotlivých vrstvách. Tento typ je opět vzácný.

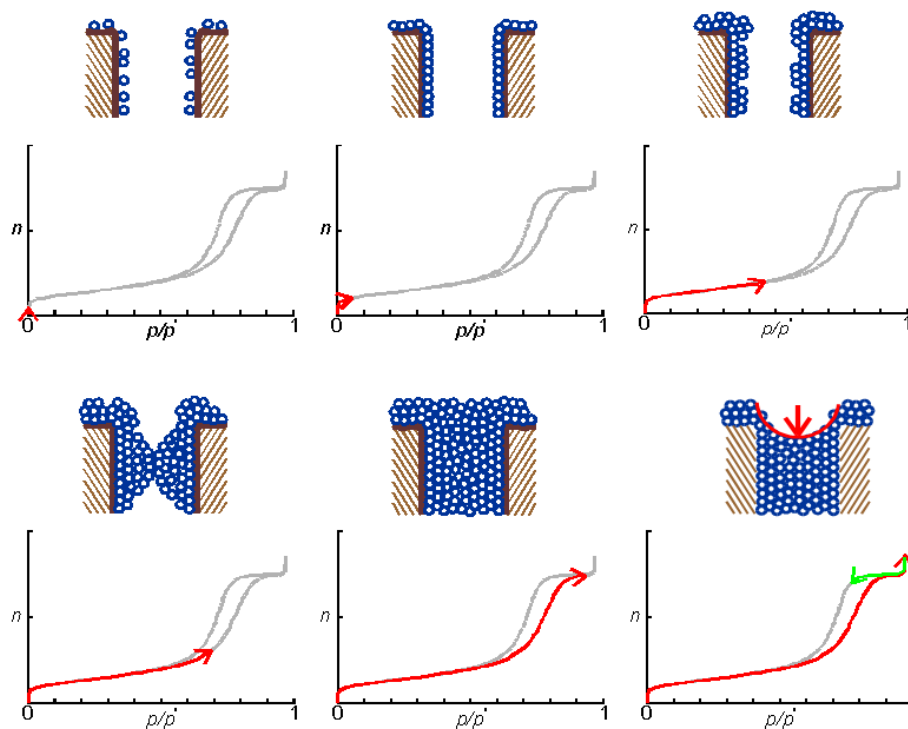
Hysterezní smyčky, jak již bylo zmíněno, jsou charakteristické pro mezoporézní materiály u kterých dochází k zaplnění pórů při vyšších tlacích vlivem kapilární kondenzace. U nanoporézních materiálů dochází k zaplnění pórů jako první (u velmi nízkých tlaků) tudíž je nárůst adsorpční izotermy velmi strmý. Hysterezní smyčky jsou podle obrázku 7 b) charakterizovány na 4 způsoby: H1 je typická pro válcové mezopóry. H2 ukazuje, že na vyprázdnění pórů je potřeba většího snížení tlaku a je charakteristická pro póry se zúženým hrdlem. H3 je typická pro materiály složené z destičkových částic tudíž póry mají tvar škvírovitý. H4 je charakterizována širokou distribucí velikostí pórů, které mají tvar válcovitý.

1.3 Kapilární kondenzace

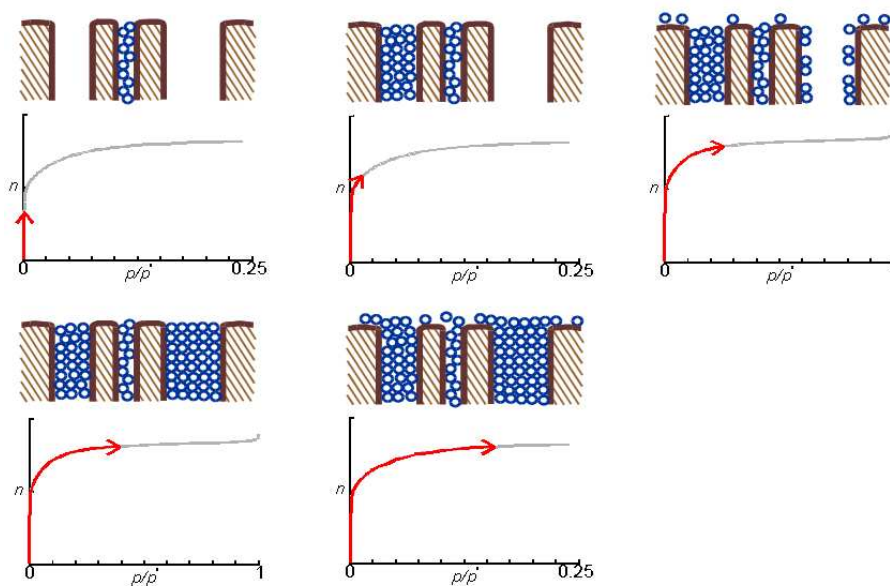
Pojem kapilární kondenzace znamená rovnováhu fáze mezi kapalinou a plynem v mezičásticovém prostoru, nebo v pórech materiálu. Při adsorpci plynu jsou síly, které působí na molekuly plynu, větší ve zmíněném mezičásticovém prostoru, nebo v pórech, a tyto místa jsou dříve zaplňována, než povrch materiálu. Na následujících obrázcích (8, 9 a 10) je naznačeno jak dochází k adsorpci a desorpci plynu na materiálech s různými velikostmi pórů.



Obrázek 8: Adsorpce plynu a izoterma neporézního vzorku[4].



Obrázek 9: Adsorpce plynu a izoterma mezoporézního vzorku[4].



Obrázek 10: Adsorpce plynu a izoterma mikroporézního vzorku[4].

Tzv. porozita materiálu znamená, kolik části materiálu zabírají póry, ale nezahrnuje se mezičásticový prostor. Póry jsou jakékoliv mezířky nebo dutiny v materiálu, které musí být hlubší, než širší. Jejich tvar, velikost a hloubka mohou nabývat různých

parametrů (cyklindrické, otevřené, slepé, baňkovité, trychtýřovité, izolované, průchozí) a lze je dělit podle jejich šířky do tří skupin:

1. mikropóry (šířka menší než 2 nm)
2. mezopóry (šířka mezi 2 nm a 50 nm)
3. makropóry (šířka větší než 50 nm)

U práškových materiálů bývá problém s rozlišením porozity a mezičásticového prostoru. Práškové nanomateriály, které mají rozměry nanočástic v jednotkách nanometrů, mají specifickou plochu povrchu tvořenou mezičásticovým prostorem. Velikost prostoru mezi částicemi je také ovlivněna uspořádáním částic materiálu a velikostí aglomerátů (agregátů). To znamená, že izoterma měřená na materiálu aglomerovaného uspořádání se bude lišit od dispergovaného.

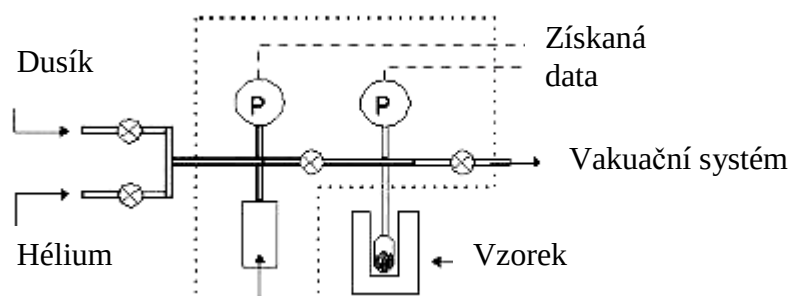
1.4 Měření adsorpční izotermy

Pro měření adsorpčních izoterem se používá mnoho způsobů (např. volumetrické, gravimetrické, kalorimetrické, spektroskopické) při použití různých druhů plynů. Například dusík a krypton při teplotě 77 K a dále argon při teplotě 87 K. Každý z těchto plynů má jinou velikost molekuly, a proto je každý vhodný pro měření jiného materiálu. Krypton, který na povrchu materiálu obsadí $0,202 \text{ nm}^2$, se používá na velmi nízké plochy povrchu. Nejvíce využívaný dusík na povrchu materiálu obsadí $0,162 \text{ nm}^2$ a pro některé mikroporézní materiály se využívá argon, který obsadí $0,142 \text{ nm}^2$. Nečastěji se používá metoda volumetrická.

I v našem případě se používá volumetrická metoda, u které se měří změna tlaku plynu vlivem sorpce na materiálu. Izoterma je zaznamenávána bod po bodu diskrétním přidáváním a odebíráním známého množství plynu, v časových intervalech potřebných pro dosažení rovnováhy v každém bodě. Při jednotlivých krocích se musí čekat, než se rovnováha tlaku v byretě, kde je měřený vzorek, ustálí. Rozdíl mezi množstvím vpuštěného plynu a množstvím plynu vyplňujícím tzv. mrtvý objem, je udán adsorbovaným množstvím plynu. Abychom mohli mrtvý objem vynechat, probíhá před měřením jeho kalibrace za použití helia. Kalibrace slouží pro přepočet izotermy vlastního měření z dusíku. Navíc díky tomuto kalibračnímu měření nám postačí znát pouze hmotnost vzorku, který se zadává pro vlastní měření. Tedy bez nutnosti zadávat hustotu materiálu. Další důležitou podmínkou je velmi

nízká teplota měření abychom dosáhli sorpce plynu na pevné látce. Pro měření s dusíkem potřebujeme teplotu 77 K (-196 °C), která je docílena tím, že byreta se vzorkem je ponořena v dusíku, který je uchováván v Dewarově nádobě a hladina dusíku se udržuje cca 5 cm nad vzorkem. Tímto dosáhneme prochlazení vzorku.

Ještě před tím, než je vzorek měřen, musí být po delší dobu vakuován v byretě, aby veškeré plynné molekuly a nečistoty ve vzorku byly vakuováním odstraněny. Při vakuování vzorku se může zvýšit teplota, která napomáhá k lepšímu odvakuování materiálu v byretě. Musí být ale zohledněno jestli nedojde ohřevem k transformaci vzorku. Pokud by mohlo dojít, pak se vakuuje pouze při pokojové teplotě a to při dostatečné době (okolo 20ti hodin). Takto připravený vzorek je důležité přesně zvážit a hodnotu použít pro měření. Na obrázku 11 je znázorněno blokové schéma přístroje Sorptomatic 1990. Přístroj je doplněn o dvě připojení na systém vakuování pro byrety s připravovanými vzorky.



Obrázek 11: Blokové schéma přístroje Sorptomatic 1990.

2. Postup měření:

Jelikož měření jednoho vzorku trvá delší dobu, jednotlivé body přípravy měření na sebe navazují po dnech, a tak v rámci jednoho měření se připravuje prázdná byreta, byreta s naváženým vzorkem a poslední v řadě je výsledné měření vzorku.

1. V prvním kroku je potřeba nachystat prázdnou čistou byretu, kterou necháme odvakuumovat.
2. Dokonale odvakuumovanou byretu zvážíme prázdnou a navážíme si potřebné množství vzorku, které následně dopravíme do otevřené byrety pomocí trychtýře na dno byrety tak, abychom nezašpinili vzorkem stěny byrety (pokud by se vzorek usadil na stěnách byrety nad hladinou dusíku, došlo by k negativnímu ovlivnění měření). Takto nachystaný vzorek dáme vakuovat do dalšího dne. Jeli to možné, množství vzorku volíme podle předpokladů daného vzorku (např. vzorku který bude mít specifickou plochu povrchu jednotky metrů navážíme 1 g, u specifické plochy povrchu řádově stovky metrů navážíme 0,1 g).
3. Opět dáme byretu zvážít a rozdílem s prázdnou dostaneme výslednou váhu vzorku v byretě. Nachystanou byretu se vzorkem připojíme k přístroji a necháme chladit dusíkem. Vychlazený vzorek proměříme kalibračním měřením pomocí helia a tím získáme zmíněný přepočet pro izotermu. Nastavíme parametry pro aktuální měření, které je potřeba a spustíme vlastní měření s dusíkem.

3 Praktická část:

3.1 Změřené vzorky materiálů:

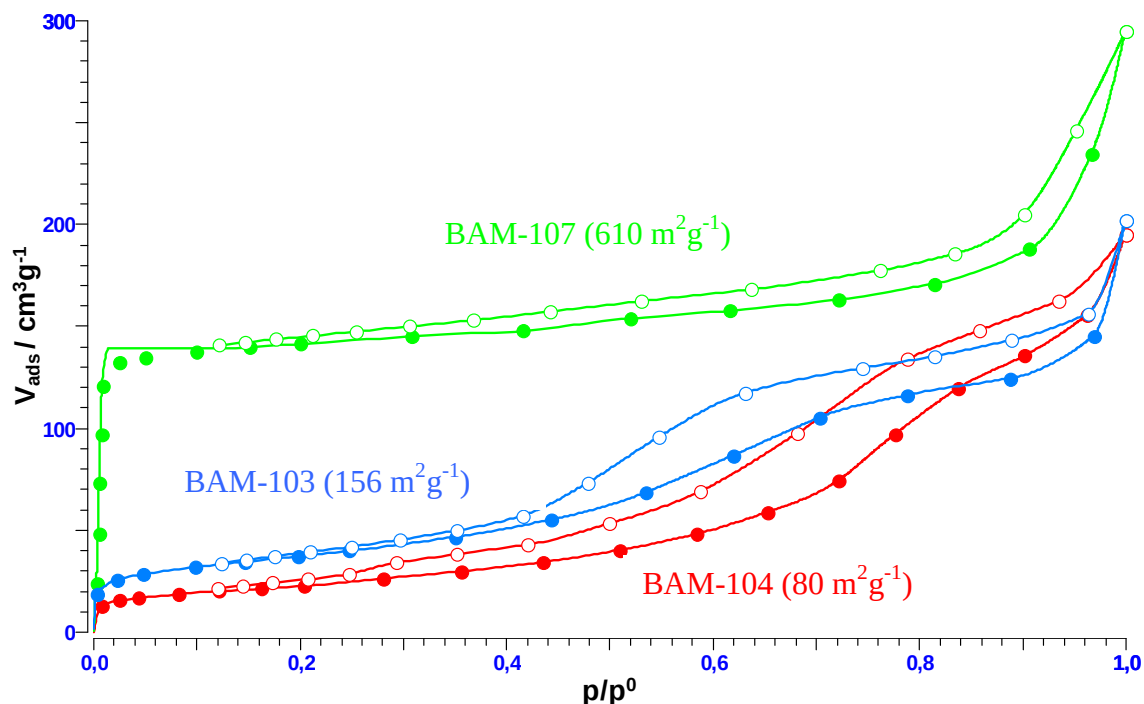
3.1.1 Referenční vzorky materiálů:

Pro zjištění přesnosti měření a přesnosti přístroje se používají pro měření referenční vzorky, které mají známou plochu povrchu a porozitu. Některé z nich jsem proměřil a použitelné výsledky jsou dále zpracovány. Tato měření se také používají pro kalibraci přístroje a posouzení správnosti měření. Jsou to:

1. Zeolit typu - faujasite (ozn. BAM-PM-107) s plochou povrchu $610 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, specifickým objemem mikropórů $0,217 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ a střední šířkou pórů 0,86 nm. Příprava vzorku - doporučený teplotní program při současném vakuování vzorku se skládá z několika kroků od pokojové teploty a končí na teplotě $350 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 h.

2. Oxid hlinitý, Al_2O_3 , Type 60 (ozn. BAM-PM-103) s plochou povrchu $156 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, specifickým objemem pórů $0,250 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ a střední šířkou pórů $3,18 \text{ nm}$. Příprava vzorku - doporučený teplotní program při současném vakuování vzorku je 6 h na teplotě $250 \text{ }^\circ\text{C}$.
3. Oxid hlinitý, Al_2O_3 , Type 150 (ozn. BAM-PM-104) s plochou povrchu $79 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, specifickým objemem pórů $0,210 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ a střední šířkou pórů $5,31 \text{ nm}$. Příprava vzorku - doporučený teplotní program při současném vakuování vzorku je 6 h na teplotě $250 \text{ }^\circ\text{C}$.
4. Oxid hlinitý, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ozn. BAM-PM-102) s plochou povrchu $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, neporézní. Příprava vzorku - doporučený teplotní program při současném vakuování vzorku je 4 h na teplotě $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Tento referenční vzorek byl proměřován nejčastěji pro zjištění přesnosti měření, když se měřilo hodně vzorků s nízkou specifickou plochou povrchu.

Při porovnání adsorpčních izoterem z grafu na obrázku 12 můžeme pozorovat jednotlivé odlišnosti. Křivky s plnými body jsou adsorpční křivky a s prázdnými body jsou desorpční křivky. Každý bod reprezentuje měření jednotlivého kroku po ustálení tlaku adsorpce plynu, respektive desorpce plynu.



Obrázek 12: Grafy izoterm referenčních vzorků.

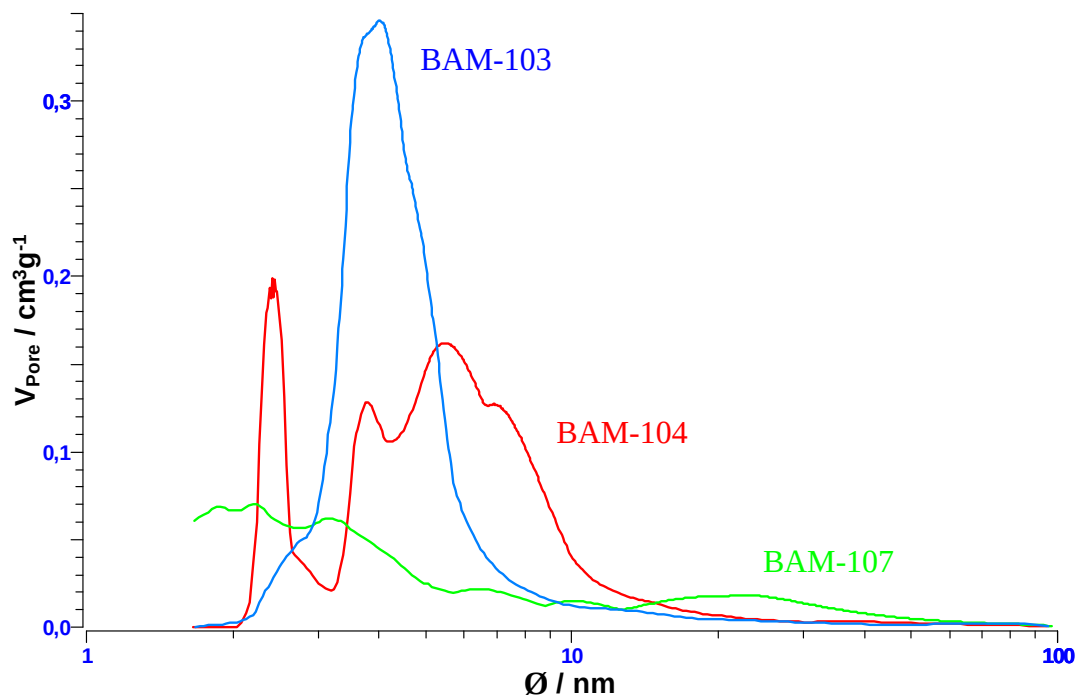
Pro výpočty jednotlivých hodnot se dají použít různé modely výpočtů. Pro hodnotu specifické plochy povrchu materiálu se používá 3-parametrový model BET výpočtu (vhodnější při aplikaci SW výpočtů) a z něj nám pro měřené vzorky vyšly hodnoty:

Zeolit typu - faujasite (ozn. BAM-PM-107) s plochou povrchu $589 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

Oxid hlinitý, Al_2O_3 , Type 60 (ozn. BAM-PM-103) s plochou povrchu $133 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

Oxid hlinitý, Al_2O_3 , Type 150 (ozn. BAM-PM-104) s plochou povrchu $83 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.

Dalším použitým modelem pro získání spektra rozložení velikosti pórů se používá model B.J.H Poresizes. Opět jsou v grafu 13 zaneseny a stejně barevně vyznačeny referenční vzorky



Obrázek 13: Grafy rozložení velikosti pórů.

U tohoto grafu je rozložení objemu (V) pórů a povrch (A) pórů vyhodnocen v následující tabulce. Pro jednotlivé materiály jsou tabulky 1, 2, 3 zvlášť uvedené níže pod textem. Z grafů na obrázku 12 a 13 je patrné, že vzorky BAM-103 a BAM-104 jsou mezoporézní a vzorek BAM-107 je jak mezoporézní, tak mikroporézní, což se dá usoudit z nárůstu adsorpční izotermy při velmi nízkých tlacích.

Tabulka 1:

Zeolit typu - faujasite (ozn. BAM-PM-107) s plochou povrchu $589 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Od	Do	V	V%	A	A%
nm	nm	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	%	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	%
0	3	0,0124	5,98	22,222	29,34
3	6	0,0248	11,96	24,159	31,90
6	10	0,0162	7,84	8,341	11,01
10	20	0,0311	15,00	8,711	11,50
20	100	0,1227	59,22	12,310	16,25

Tabulka 2:

Oxid hlinitý, Al_2O_3 , typ 60 (ozn. BAM-PM-103) s plochou povrchu $133 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$

Od	Do	V	V%	A	A%
nm	nm	cm^3g^{-1}	%	m^2g^{-1}	%
0	3	0,0138	5,42	21,777	13,43
3	6	0,1095	43,15	98,810	60,96
6	10	0,0549	21,64	30,640	18,90
10	20	0,0177	6,97	5,393	3,33
20	100	0,0579	22,82	5,478	3,38

Tabulka 3:

Oxid hlinitý, Al_2O_3 , typ 150 (ozn. BAM-PM-104) s plochou povrchu $83 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$

From	To	V	V%	A	A%
nm	nm	cm^3g^{-1}	%	m^2g^{-1}	%
0	3	0,0055	1,93	8,695	6,78
3	6	0,0483	17,07	42,364	33,01
6	10	0,0969	34,27	49,064	38,23
10	20	0,0687	24,30	21,555	16,80
20	100	0,0635	22,44	6,657	5,19

3.1.2 Zkoumané vzorky materiálů:

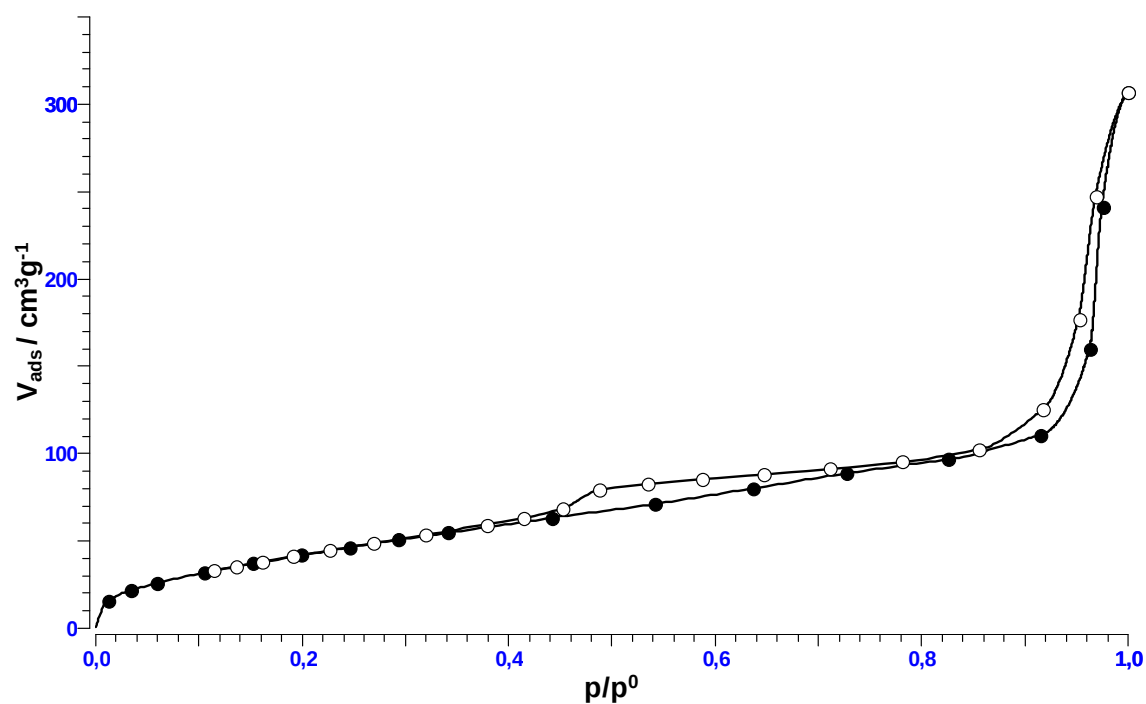
Druhá část je zaměřená na nanočásticové vzorky, které byly připraveny v laboratořích. Byly cíleně připravovány pro účely studia jejich aglomerace a vlivu velikostí na tvaru izotermy a hystereze. U každého vzoru jsou pro ověření a posouzení charakterizace provedeny snímky ze SEM a TEM. Jsou to tyto vzorky:

1. Berlínská modř komerční výroby s označením pro naše měření W-250

Naměřená specifická plocha povrchu $166 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Vzorek byl vakuován při pokojové teplotě 20 hodin a bylo použito 0,0901 g vzorku.

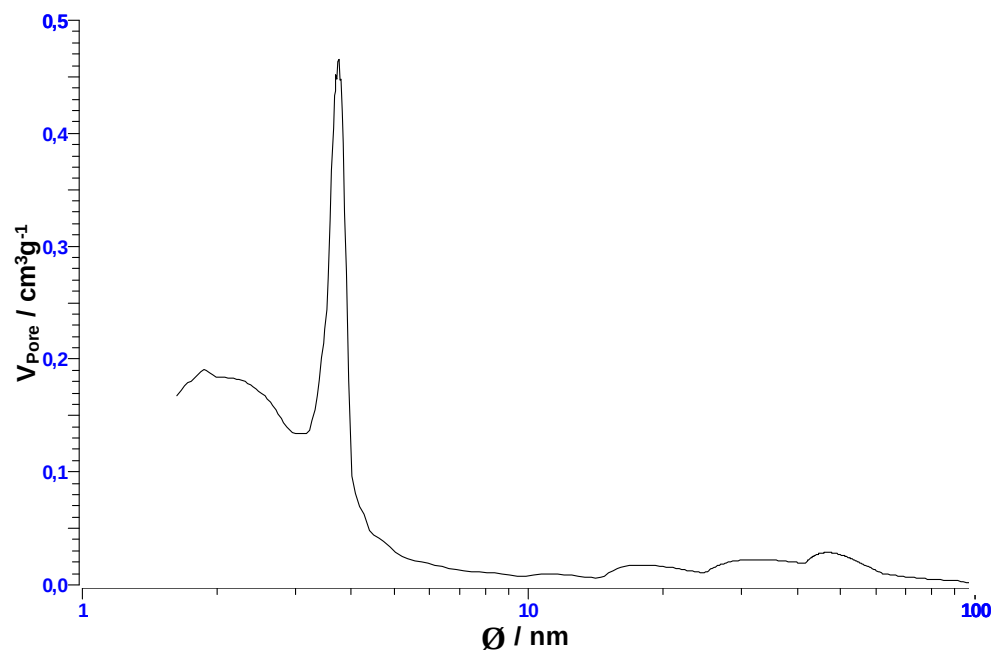
Na obrázku 14 je zobrazen graf izotermy pro vzorek W-250. Plné body vyznačují křivku adsorpce a prázdné body křivku desorpce. V Grafu pozorujeme hysterezi rozdělující se do dvou částí. Při nižším relativním tlaku okolo 0,6 hystereze značí

mezoporézní materiál a hystereze při relativním tlaku 0,9-1,0 značí kapilární kondenzaci mezi velkými aglomeráty

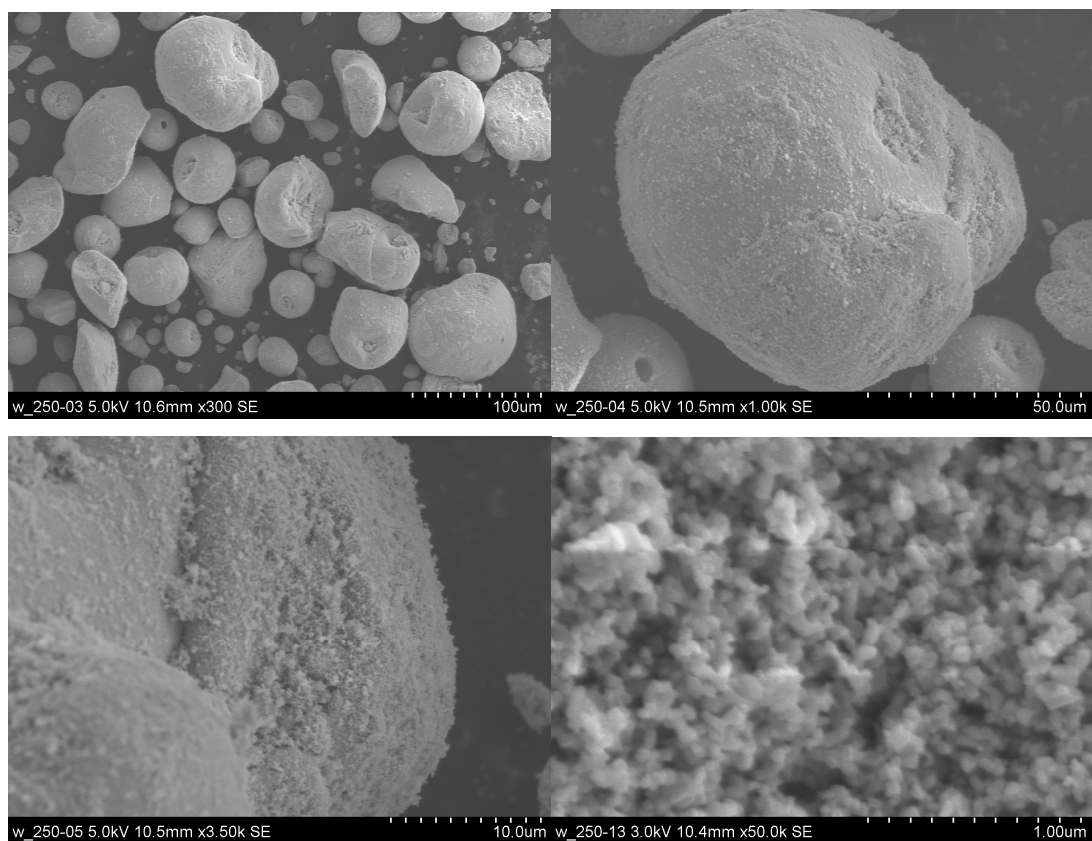


Obrázek 14: Graf izotermy vzorku W-250.

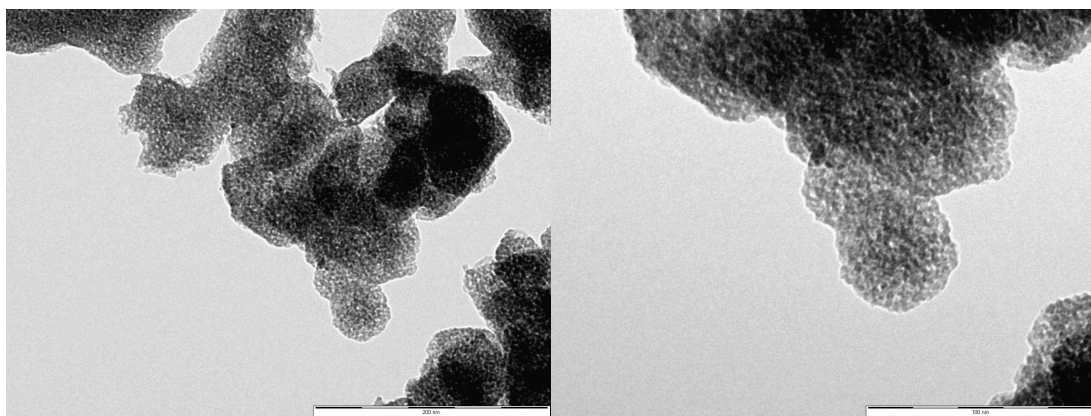
Další v pořadí 15 obrázek zobrazuje distribuci šířek pórů vzorku W-250.

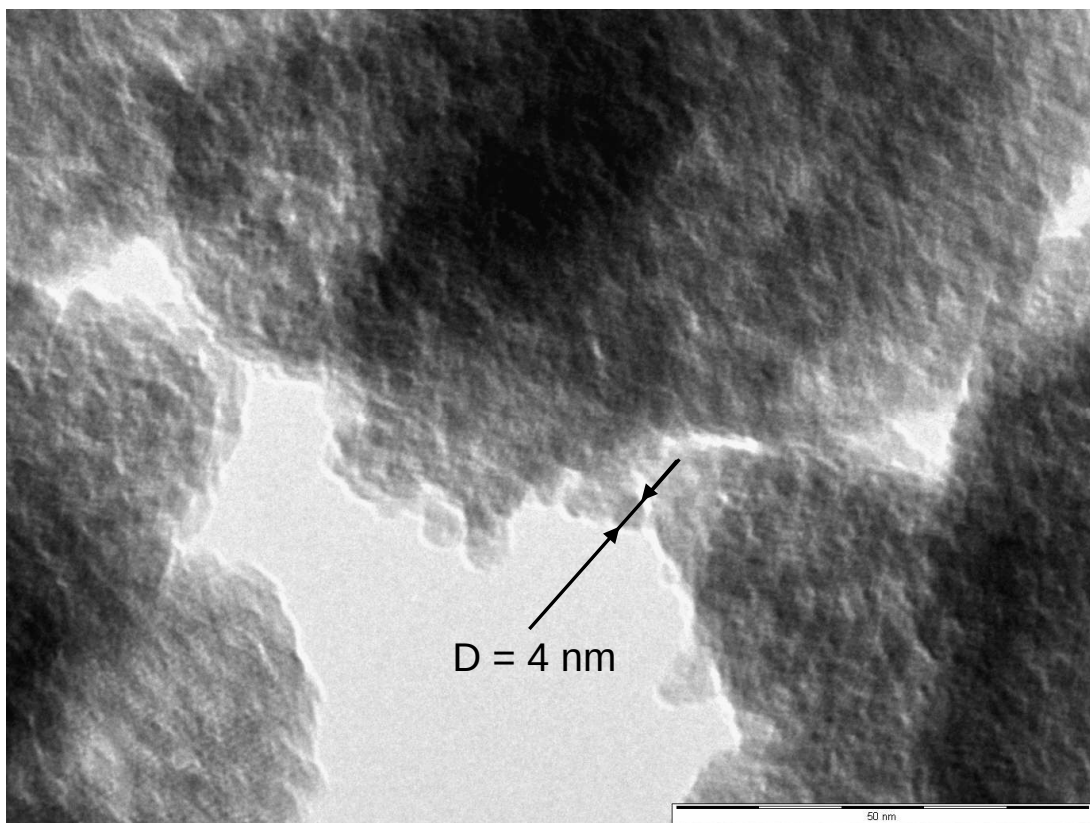


Obrázek 15: Distribuce šířek pórů W-250.



Obrázek 16: Vzorek W-250 zobrazen SEM mikroskopem.





Obrázek 17: Vzorek W-250 zobrazen TEM mikroskopem.

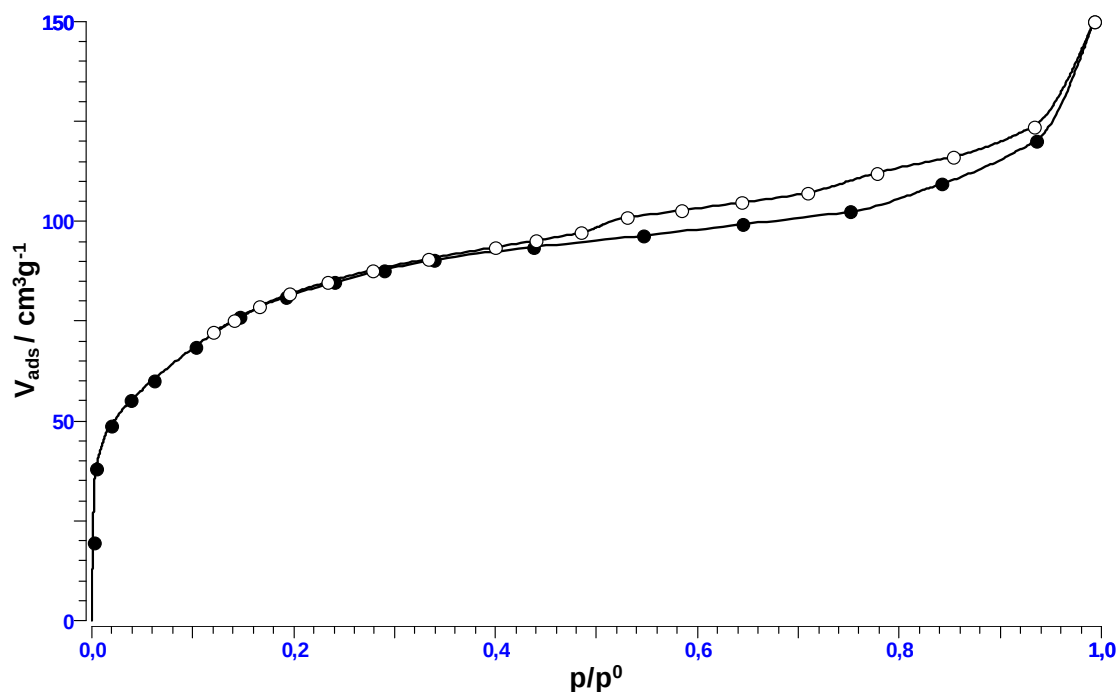
Na obrázku 16 můžeme pozorovat vyobrazení mikroskopem SEM a na jednotlivých obrázcích TEM mikroskopu vidíme velikost aglomerátů, které se pohybují ve velikostech přibližně 50 nm. Jednotlivé nanočástice mají rozměr okolo 4 nm. Z grafu distribuce šířek pórů na obrázku 15 v tomto případě mezičásticového prostoru vidíme, že hlavní maximum je okolo 2 nm. Úzké maximum, které je mezi 3-4 nm je artefaktem použité metody měření pomocí plynného dusíku a není v přímém vztahu se vzorkem. Tak je to i u všech dalších měření.

2. Šťavelan železnatý – $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s označením pro naše měření G-139-8

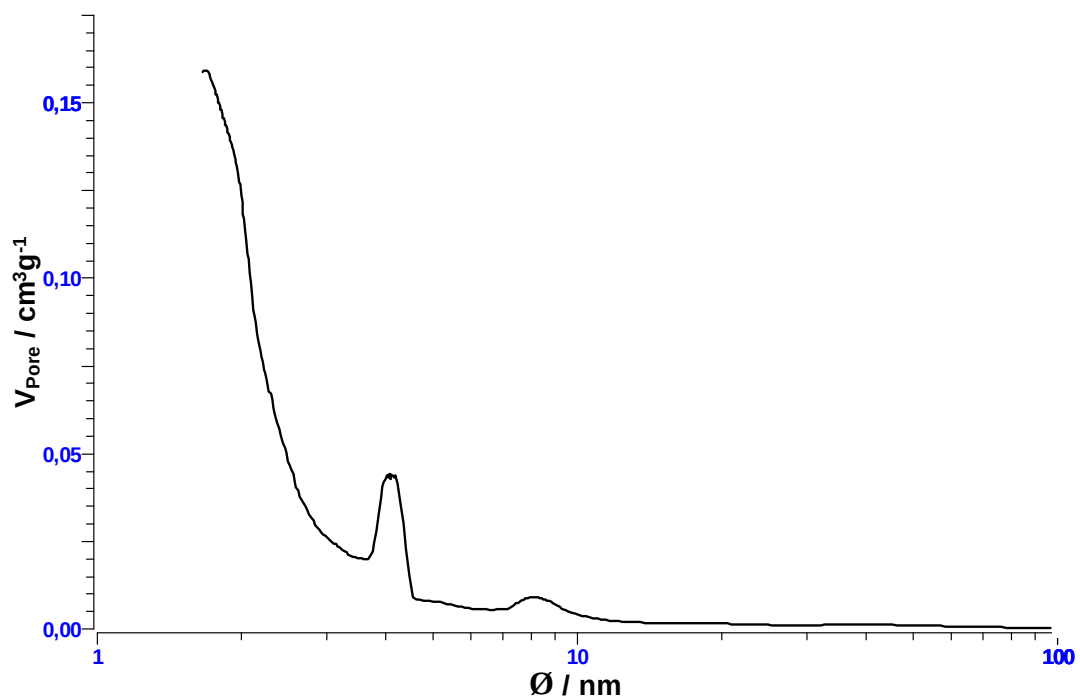
Naměřená specifická plocha povrchu $321 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Vzorek byl vakuován při pokojové teplotě 20 hodin a bylo použito 0,1099 g vzorku.

Na obrázcích 18 a 19 jsou jednotlivé grafy pro vzorek G-139-8. První graf na obrázku 18 je pro izotermu adsorpce a desorpce a je patrná hystereze pro širší rozpětí relativního tlaku. Obrázek 19 zobrazuje graf distribuce šířek pórů (v tomto případě

mezičásticového prostoru). Z tohoto grafu je patrné, že vzorek je charakterizován jako mezoporézní (lokální maximum okolo 8 nm) a mikroporézní (největší část pod 2 nm).

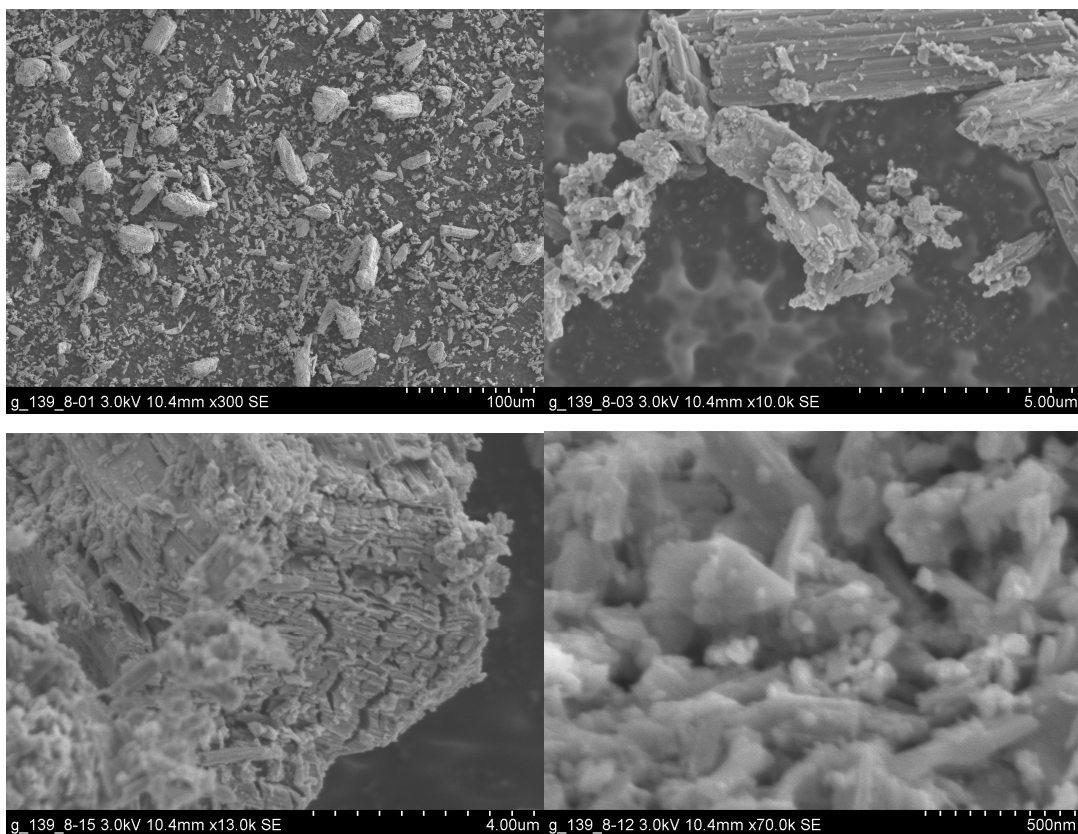


Obrázek 18: Graf izotermy vzorku G-139-8.

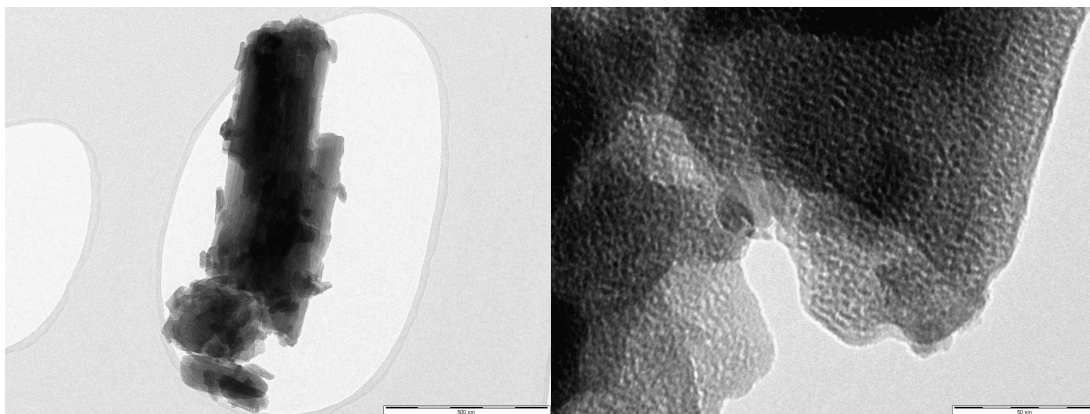


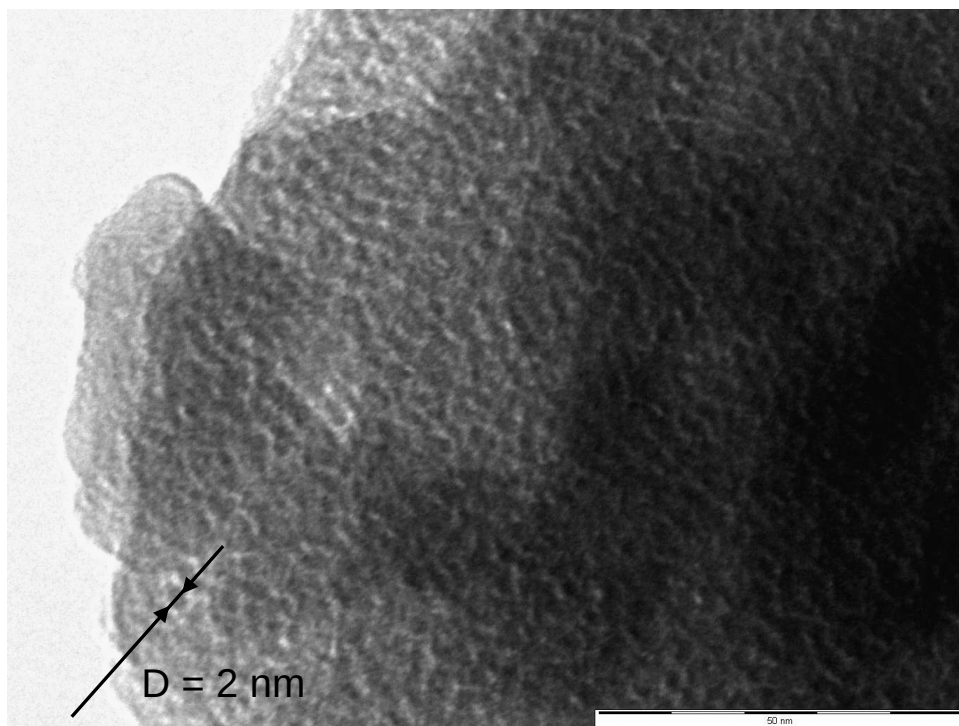
Obrázek 19: Distribuce šířek pórů G-139-8.

Z tvaru izotermy je patrný vznik kapilární kondenzace v mezičásticovém prostoru aglomerovaných částic. Aglomerace je také výrazná ze snímků skenovacího elektronového mikroskopu na obrázku 20 a také ze snímků transmisního elektronového mikroskopu na obrázku 21.



Obrázek 20: Vzorek G-139-8 zobrazen SEM mikroskopem.





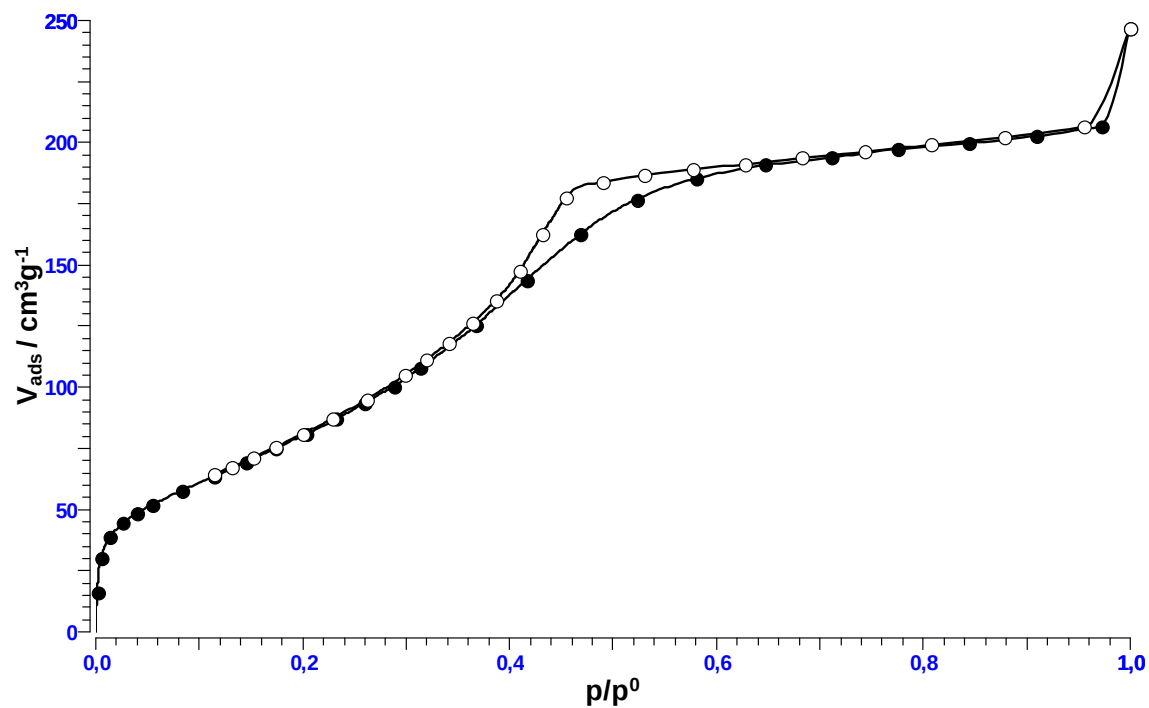
Obrázek 21: Vzorek G-139-8 zobrazen TEM mikroskopem.

Ze snímků mikroskopů je patrné, že vzorek je tvořen aglomeráty o velikosti okolo 50-100 nm. Jednotlivé nanočástice mají velikost zhruba okolo 2 nm.

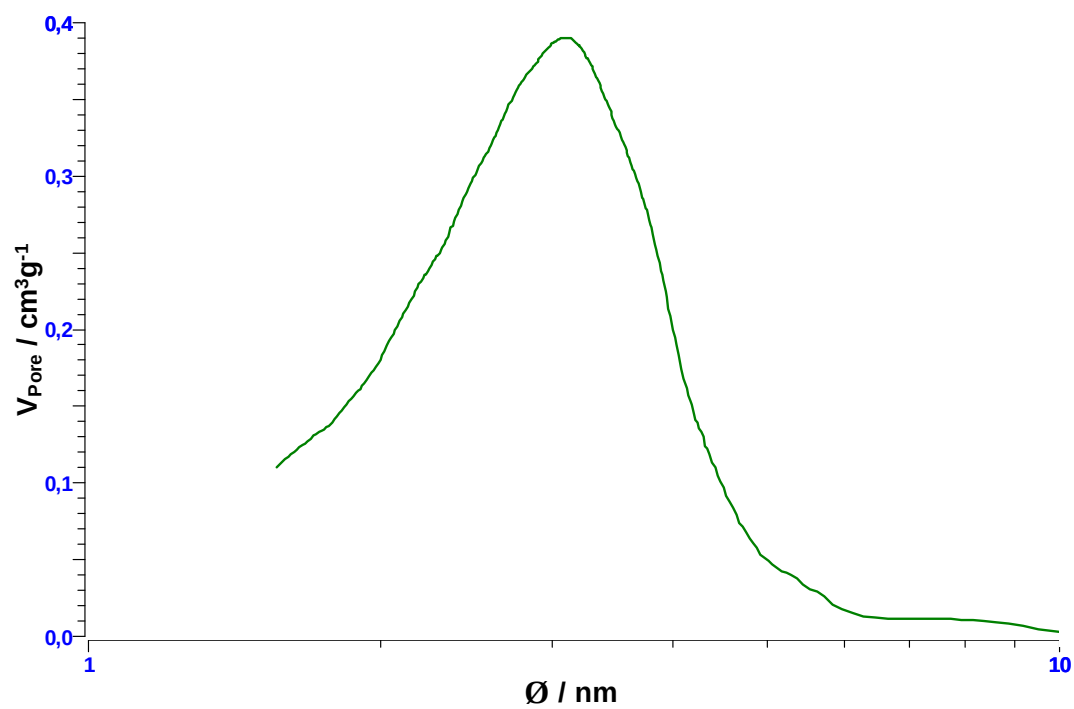
3. Amorfnní Fe_2O_3 nanočásticový materiál připravený tepelným rozkladem $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s označením pro naše měření P36

Naměřená specifická plocha povrchu $372 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Vzorek byl vakuován při pokojové teplotě 20 hodin a bylo použito 0,0929 g vzorku.

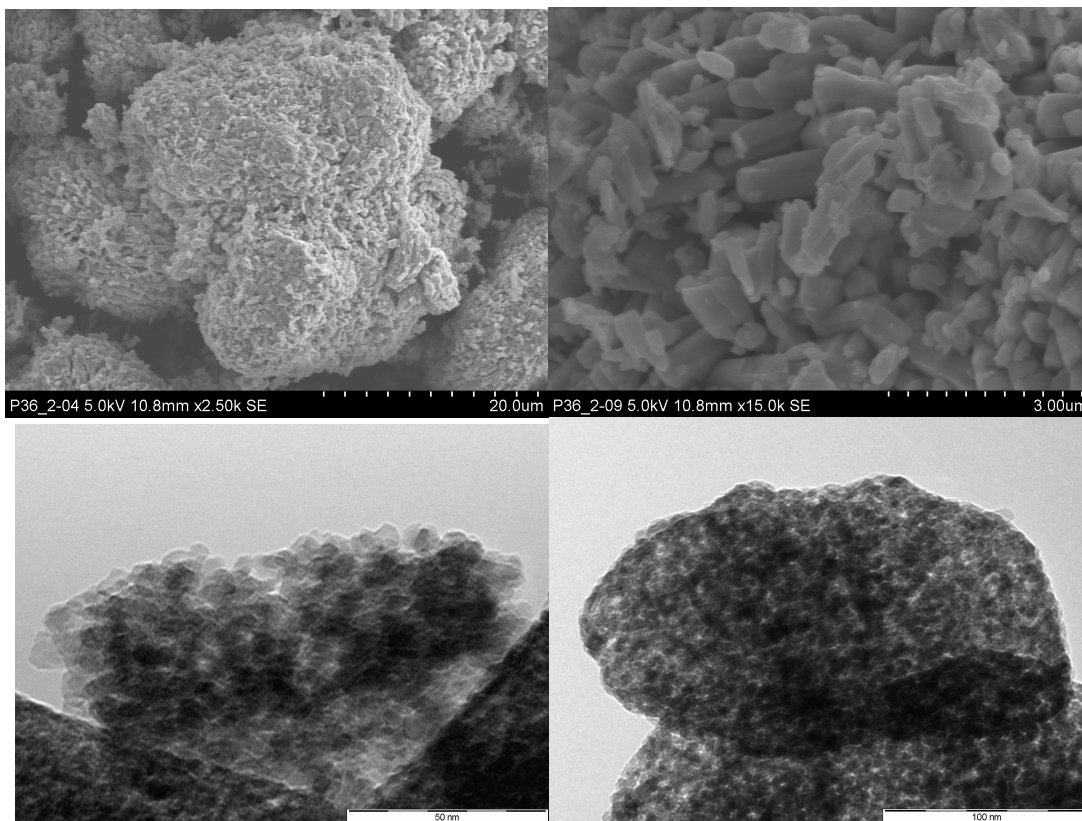
Na obrázcích 22 a 23 jsou jednotlivé grafy pro vzorek P36. První graf na obrázku 22 je pro izotermu adsorpce a desorpce a je patrná hystereze pro širší rozpětí relativního tlaku. Obrázek 23 zobrazuje graf distribuce šířek pórů (v tomto případě mezičásticového prostoru).



Obrázek 22: Graf izotermy vzorku P36.



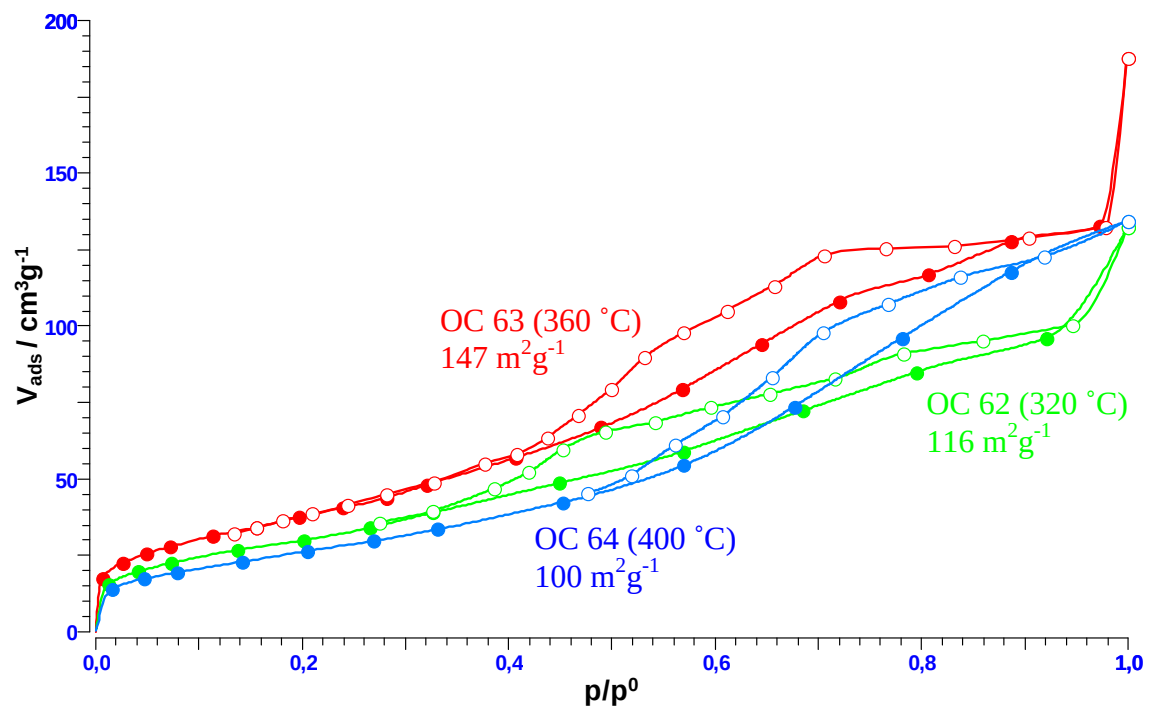
Obrázek 23: Distribuce šířek pórů P36.



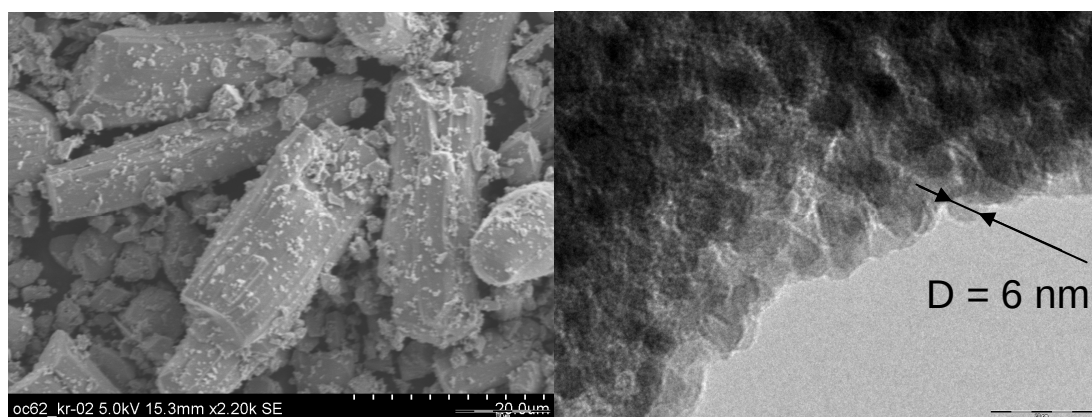
Obrázek 24: Vzorek P36 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.

Z grafu izotermie a z grafu distribuce šířek pórů vidíme, že materiál má širší spektrum velikosti mezičásticového prostoru. Velikost aglomerátů se pohybuje ve velikostech 50-100 nm. Podle tvarů izotermie a hystereze, které jsou jiné než v předchozím případě, lze usuzovat na jiný tvar aglomerace a tedy i mezičásticového prostoru. Velikost nanočástic podle článku [5] jsou menší jak 5 nm. To můžeme potvrdit i ze snímků TEM mikroskopu na kterém je vidět, že částice jsou opravdu menší než 5 nm.

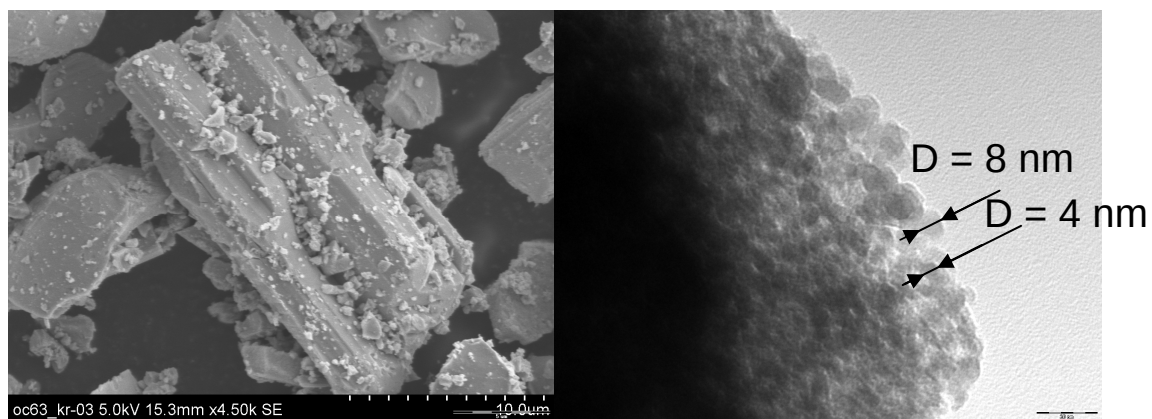
4. Materiál připravený tepelným rozkladem octanu železnatého pro různé teploty za 1 hodinu. U vzorku OC62 byla změřena plocha $116 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, u vzorku OC63 $147 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a u vzorku OC64 $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



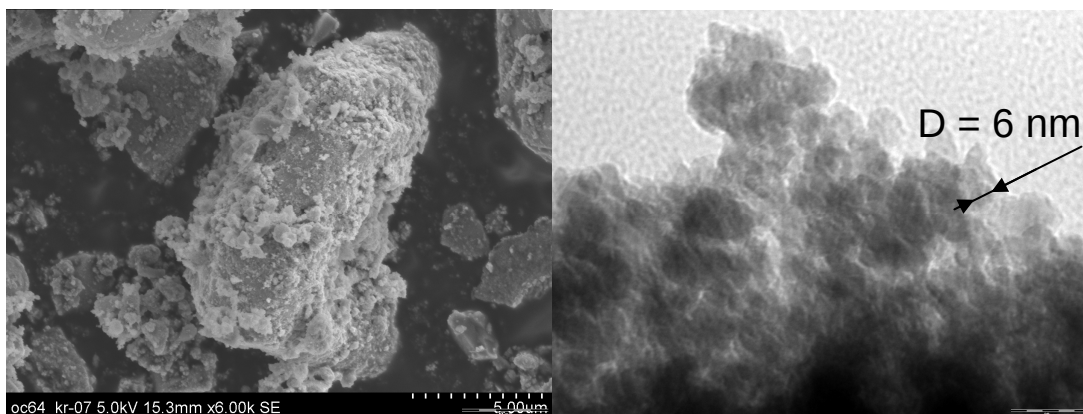
Obrázek 25: Graf izotermie vzorku OC 63.



Obrázek 26: Vzorek OC62 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.



Obrázek 27: Vzorek OC63 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.



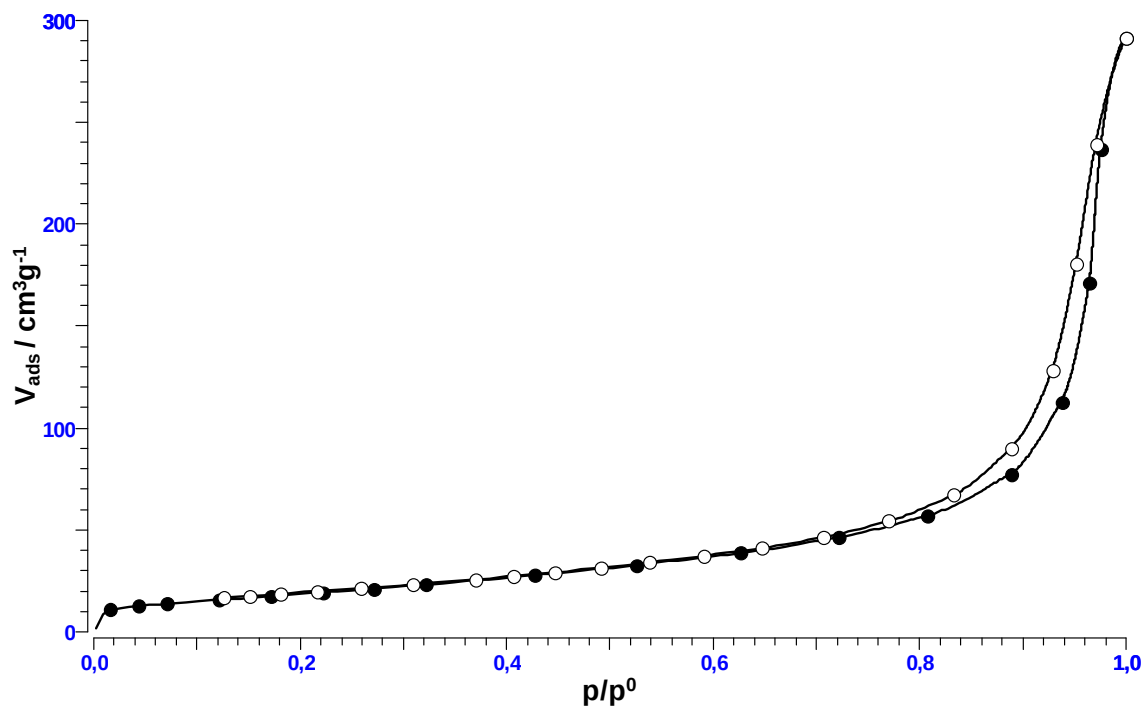
Obrázek 28: Vzorek OC64 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.

Při pozorování jednotlivých vzorků, které byly připraveny při různé teplotě, můžeme pozorovat změnu plochy povrchu a na snímcích TEM a SEM mikroskopu změnu struktury materiálu. U vzorku OC63 je pozorovatelné, že strukturu tvoří nanočástice o dvou různých rozměrech a to okolo 8 nm a 4nm. Připravený vzorek by neměl mít takovéto parametry a prozatím nebyl zjištěn důvod rozdílných velikostí nanočástic. Dalším zjištěným rozdílem mezi vzorky OC 62 a OC 64, kdy OC 64 byl připravován při vyšší teplotě je, že vyšší teplota způsobovala mírné zvětšení nanočástic a tím pádem i nižší specifickou plochu povrchu. Dochází k jevu, kdy vyšší teplota spéká jednotlivé nanočástice na větší.

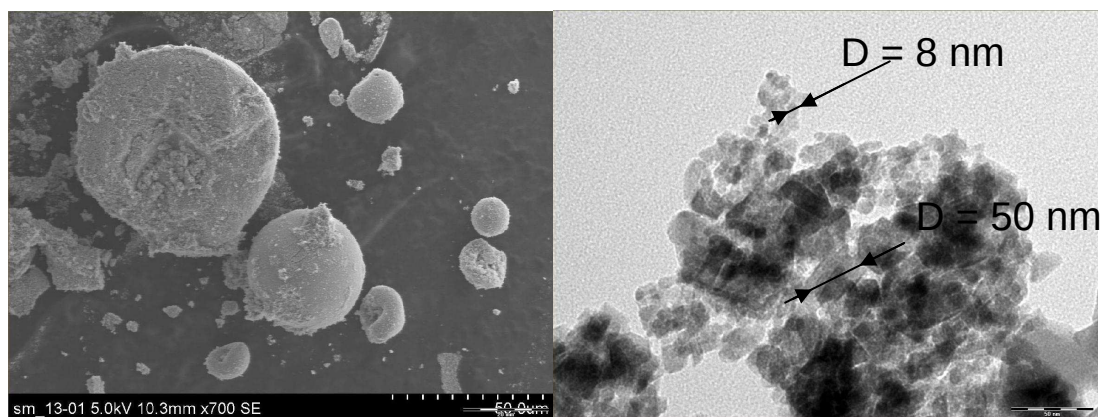
5. Materiál připravený tepelným rozkladem z berlínské modři. Tento vzorek je měřený pro ověření platnosti teoretického grafu míchání částic o různém průměru.

U vzorku byla naměřená hodnota specifické plochy povrchu $69 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Z grafu izotermy (obrázek 29) je patrné, že materiál je aglomerovaný a tedy dochází ke kapilární kondenzaci v pevném mezičásticovém prostoru pouze kolem saturačního tlaku 1.



Obrázek 29: Graf izotermie vzorku BMK 21.



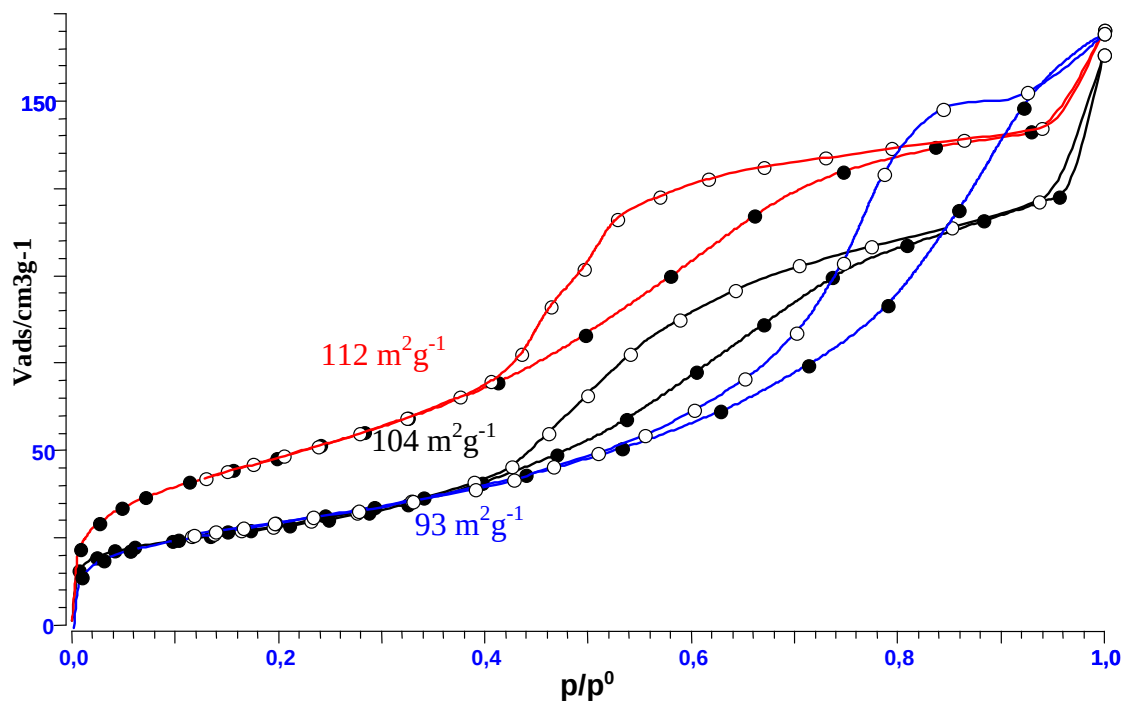
Obrázek 30: Vzorek BMK 21 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.

V tomto případě je na snímku z SEM mikroskopu nesnadné rozeznat jednotlivé velikosti nanočástic, jelikož distribuce velikostí nanočástic je širší. Pro modelový případ jsou vybrány velikosti částic 8 nm a 50 nm a v odstavci 3.3 je v grafu zanesena hodnota specifické plochy povrchu materiálu.

6. Materiál chemicky připravený z octanu železnatého (OC 78) pro dvě různé chemické metody přípravy s označením KR01 a KR02.

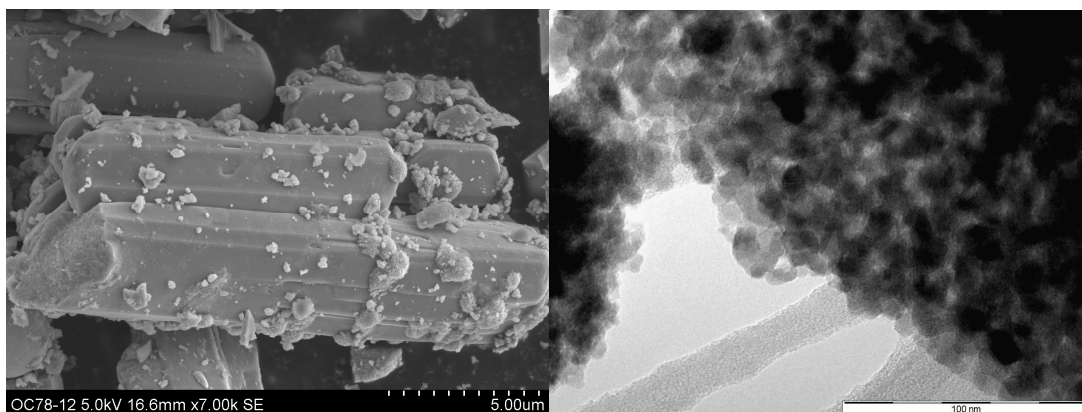
U materiálu OC 78 je specifická plocha povrchu $104 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, u KR01 je plocha $112 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a u KR02 je plocha $93 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Na obrázku 31 jsou grafy izoterem pro vzorky OC 78 (černá barva), KR01 (červená barva) a KR02 (modrá barva)

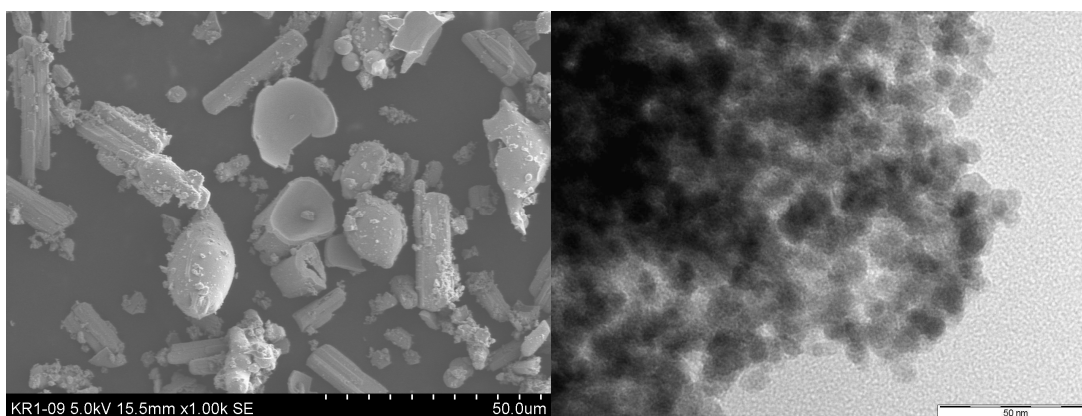


Obrázek 31: Graf izotermy vzorků OC78, KR01 a KR02.

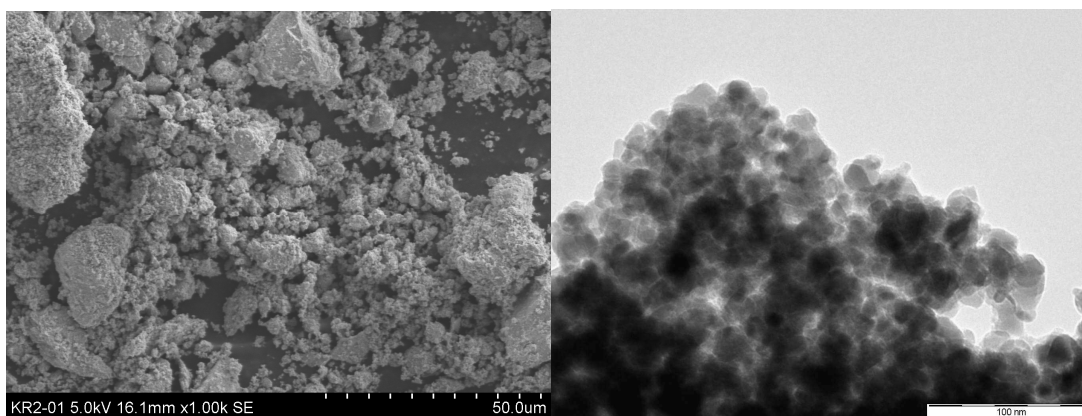
Z izoterem je patrné, že tvary hysterezí jsou odlišné, zejména pro KR02 a je to způsobeno odlišností při přípravě oproti vzorku KR02. Také lze z hysterezí usuzovat že vzorek KR02 je více aglomerovaný než vzorek KR01 a toto lze i pozorovat ze snímků na mikroskopech obrázku 33 a 34.



Obrázek 32: Vzorek OC78 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.

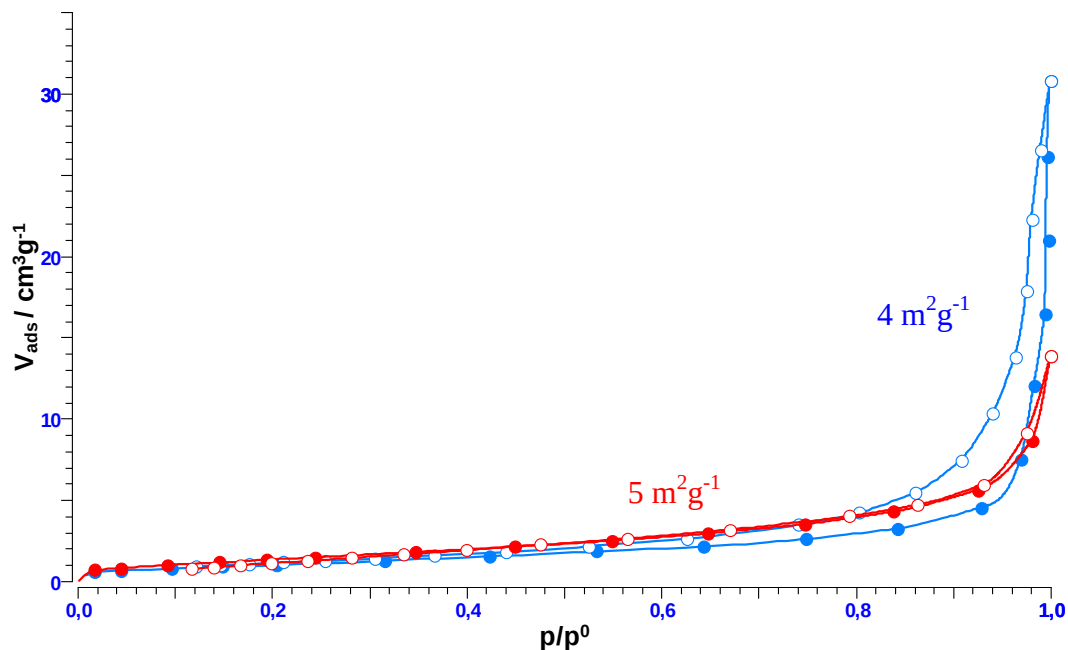


Obrázek 33: Vzorek KR01 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.



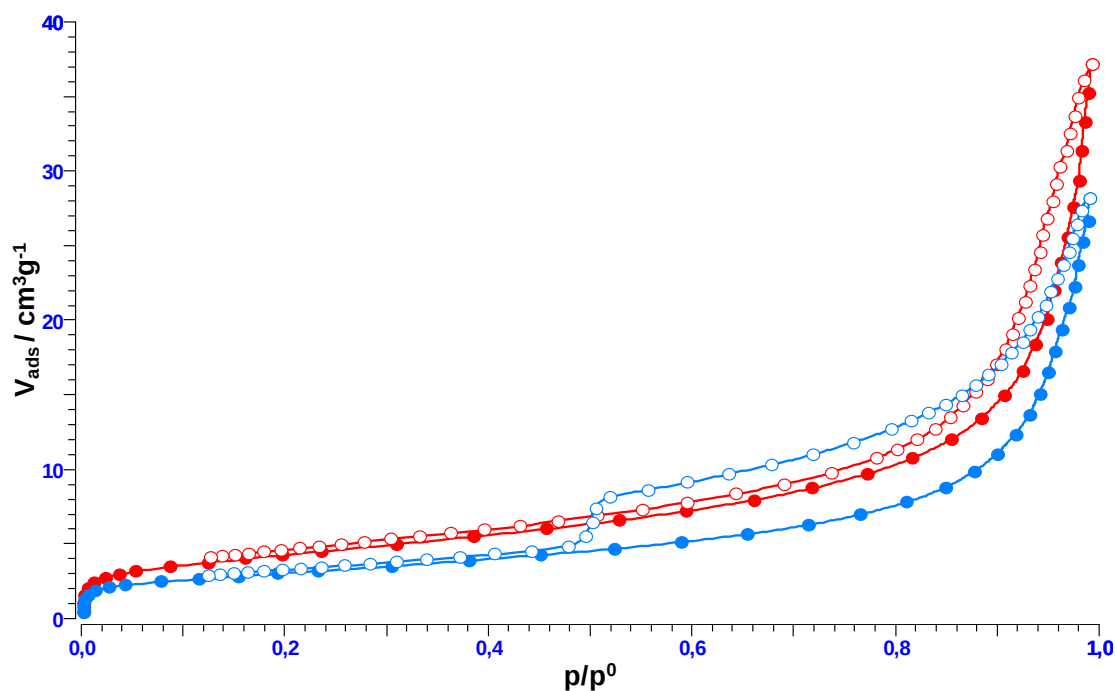
Obrázek 34: Vzorek KR02 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.

7. Práškový materiál RPL11 připravený z čistého Fe v inertní soustavě a po měření specifické plochy povrchu byla provedena oxidace materiálu a opětovné měření. Před oxidací plocha povrchu vyšla $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a po oxidaci $4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



Obrázek 35: Graf izotermy vzorků RPL11 neoxidovaného a po oxidaci.

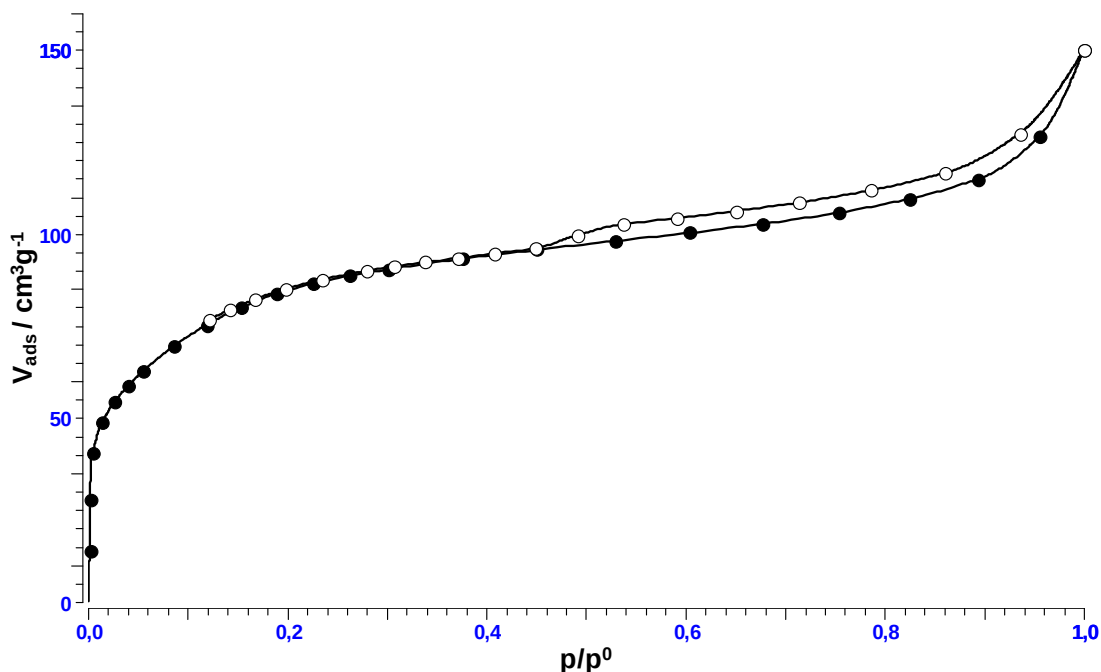
8. Práškový materiál připravený z čistého Fe v inertní soustavě podobným způsobem. Měření specifické plochy povrchu materiálu a opětovné měření po oxidaci. Před oxidací plocha povrchu vyšla $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a po oxidaci $11 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



Obrázek 36: Graf izotermy vzorků Fe práškového nanomateriálu neoxidovaného a po oxidaci.

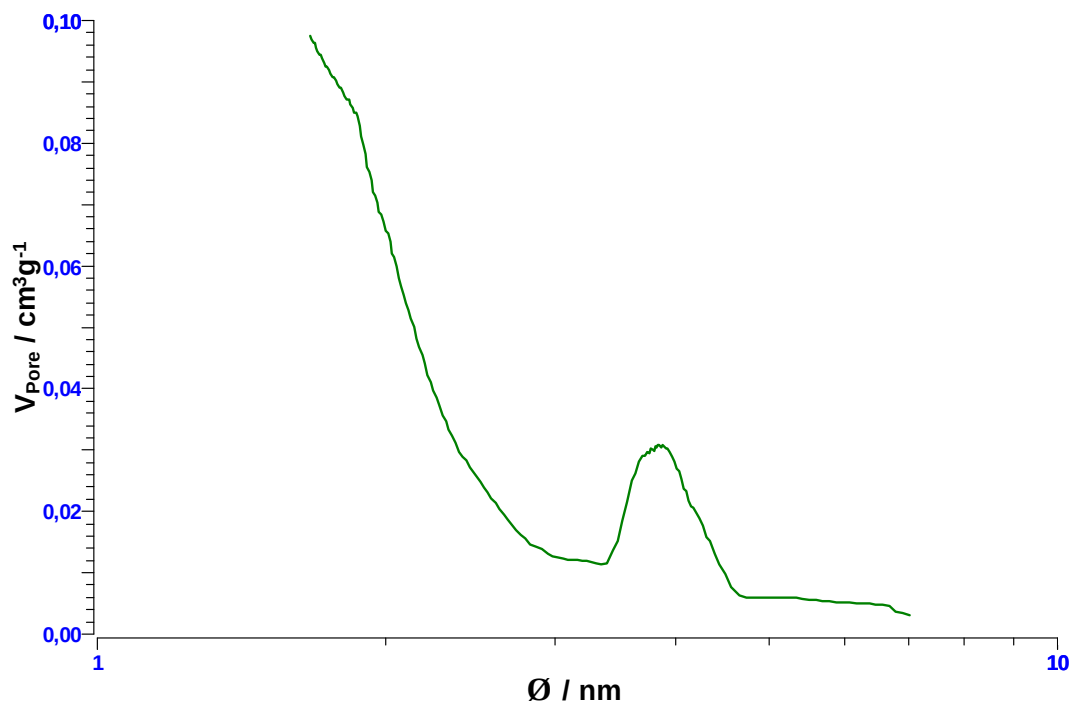
U vzorků v odstavcích 7 a 8 měřených před oxidací a po oxidaci v atmosféře je patrná změna velikosti specifické plochy povrchu. Na obrázcích 35 a 36 je v grafech izoterem patrné, že zoxidovaný materiál má jiné mezičásticové prostory, kde velikosti částic zůstaly v podstatě „zachovány“.

9. Amorfnní Fe_2O_3 nanočásticový materiál připravený pro ověření modelového případu míchání nanočástic pro měření s označením G-155. Materiál byl připraven tepelným rozkladem $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Specifická plocha povrchu $334 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

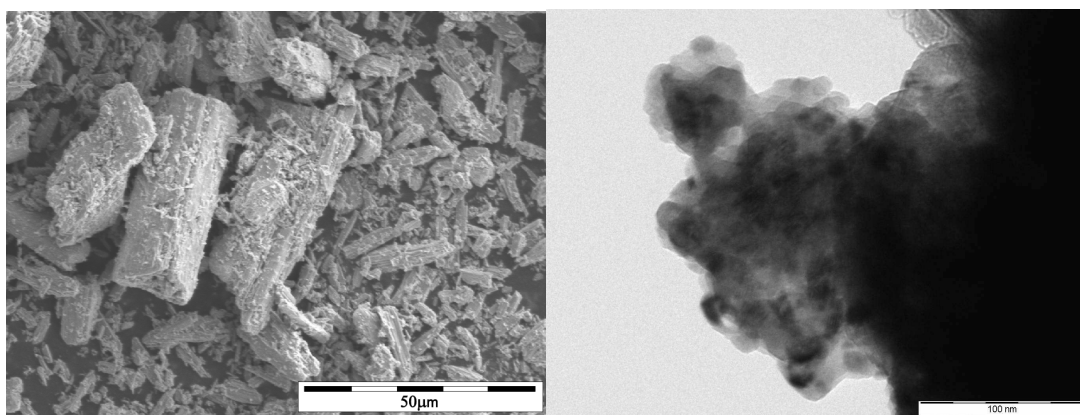


Obrázek 37: Graf izotermy vzorku G-155.

Z Grafu izotermy na obrázku 37 a naměřené vysoké plochy povrchu je vidět, že materiál je mikroporézní (aglomerovaný), ale „mikropóry“ přisuzujeme mezičásticovému prostoru.



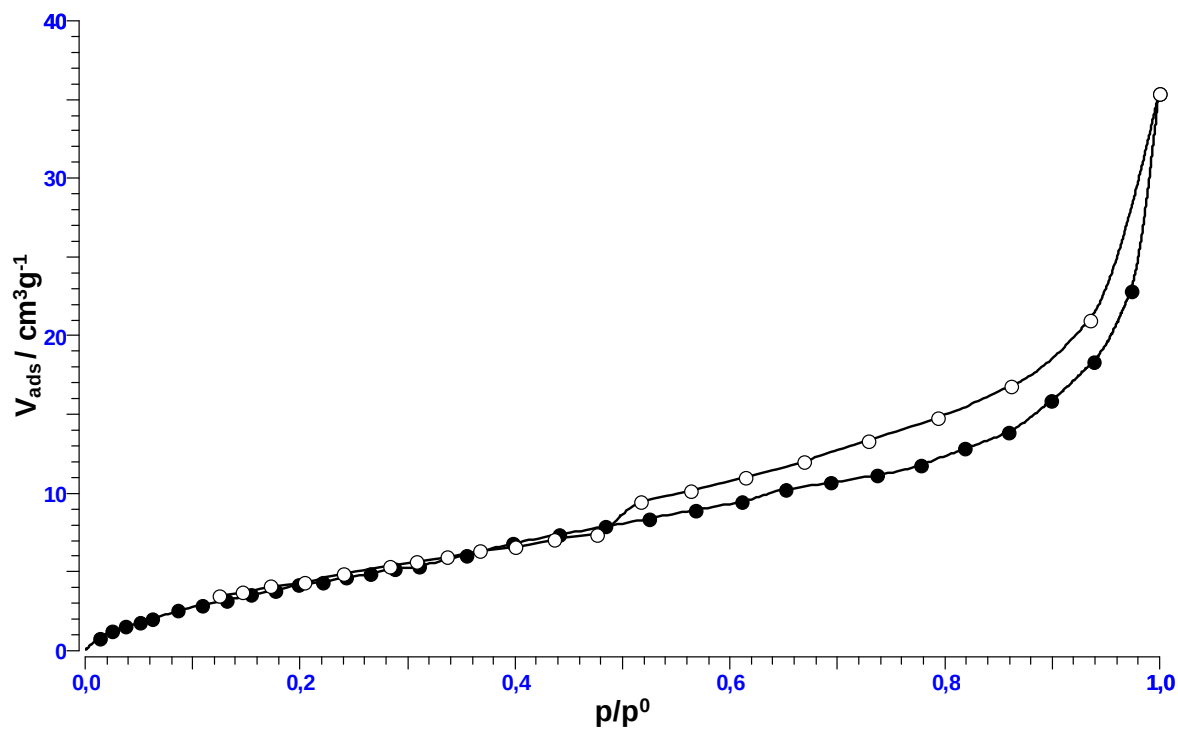
Obrázek 38: Distribuce šířek pórů vzorku G-155.



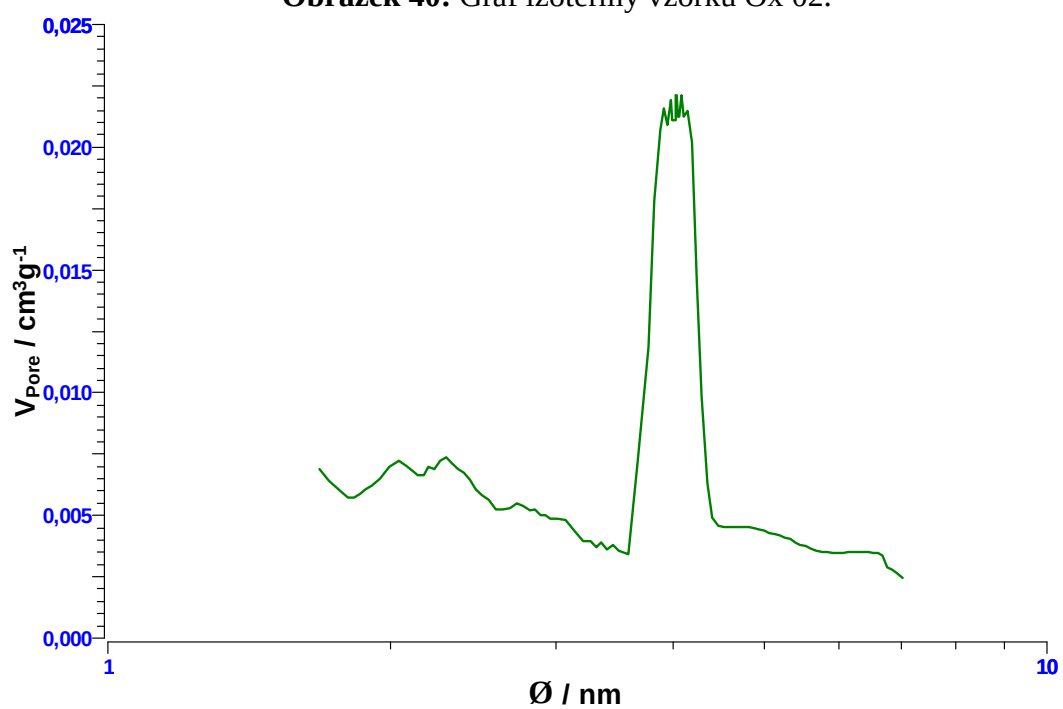
Obrázek 39: Vzorek G-155 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.

Na obrázku 39 je patrné rozložení částic práškového materiálu skenovacím elektronovým mikroskopem a v detailu, pomocí transmisního elektronového mikroskopu, rozložení na jednotlivé nanočástice.

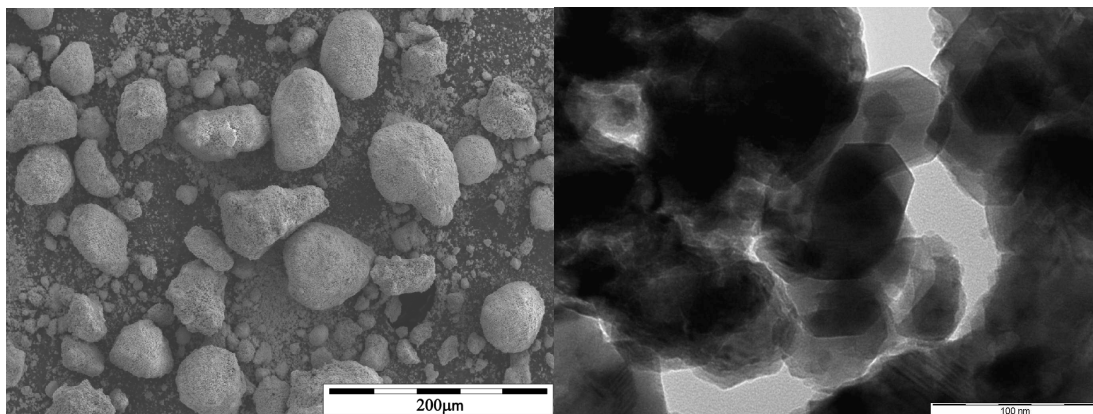
10. Práškový nanomateriál složený z hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) v poměru 1:1 připravený pro ověření modelového případu míchání nanočástic. Pro měření označen Ox 02. Specifická plocha povrchu vyšla $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



Obrázek 40: Graf izotermny vzorku Ox 02.



Obrázek 41: Distribuce šířek pórů vzorku Ox 02.

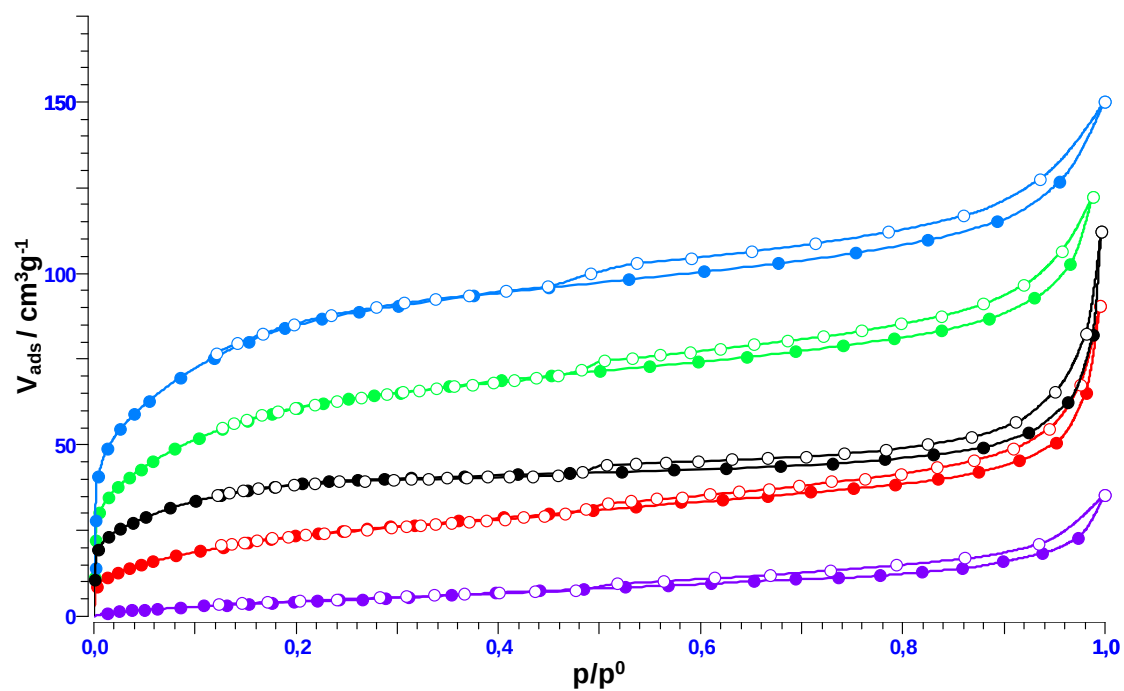


Obrázek 42: Vzorek Ox 02 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.

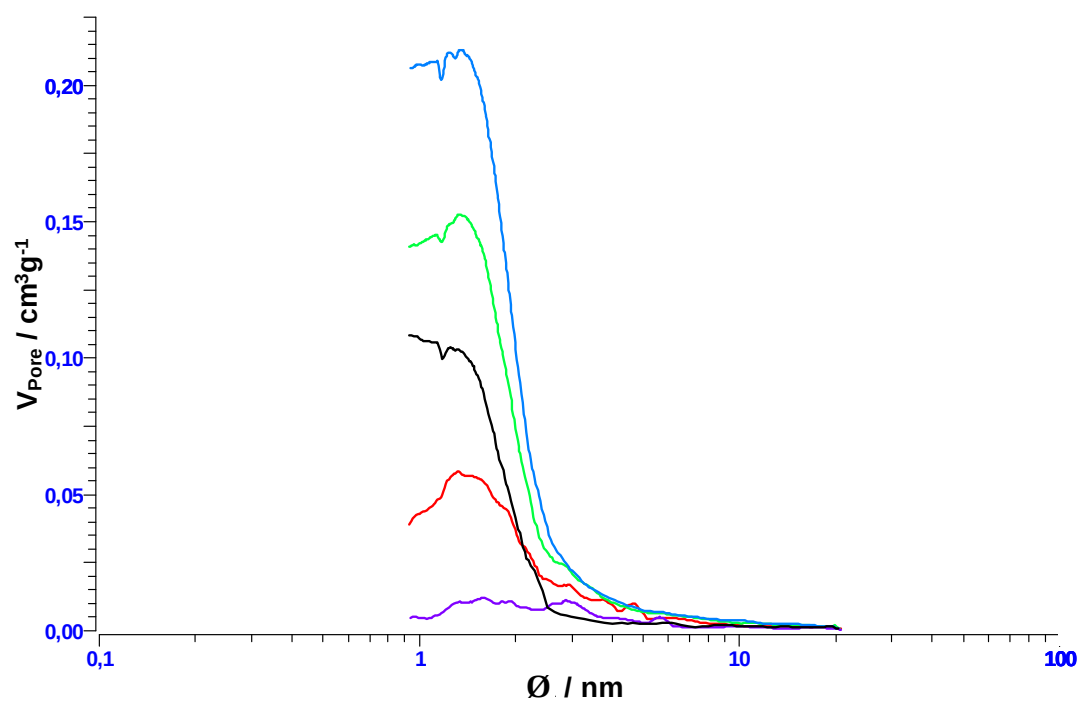
Z grafu izotermy na obrázku 40 je patrné, že vzorek je aglomerovaný a z distribuce šířek pórů (v tomto případě mezičásticového prostoru) na obrázku 41 charakterizujeme vzorek jako mezoporézní. Na obrázku 42 je patrné rozložení částic práškového materiálu skenovacím elektronovým mikroskopem a v detailu, pomocí transmisního elektronového mikroskopu, rozložení na jednotlivé nanočástice.

11. Práškový nanomateriál složený smícháním vzorku Ox 02 a G-155 připravený pro ověření modelového případu míchání nanočástic při různých poměrech.

Na grafu izoterem (obrázek 43) vidíme, jak se mění tvar izoterem pro různé poměry míchání vzorků. Modře vyznačená izoterma je pro čistý vzorek G-155 s plochou povrchu $334 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Fialově je vyznačená izoterma pro čistý vzorek Ox 02, který má plochu povrchu $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Zeleně vyznačená izoterma je pro vzorek smíchaný v poměru 75 % G-155 a 25 % Ox 02 s plochou povrchu $235 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Černě vyznačená izoterma je pro vzorek smíchaný v poměru 50 % G-155 a 50 % Ox 02 s plochou povrchu $162 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Červeně vyznačená izoterma je pro vzorek smíchaný v poměru 25 % G-155 a 75 % Ox 02 s plochou povrchu $88 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Pro stejné vzorky platí i barevné vyobrazení distribuce šířek pórů v obrázku 44. Z obrázků je patrný vliv zastoupení velikostních frakcí na výslednou plochu povrchu.



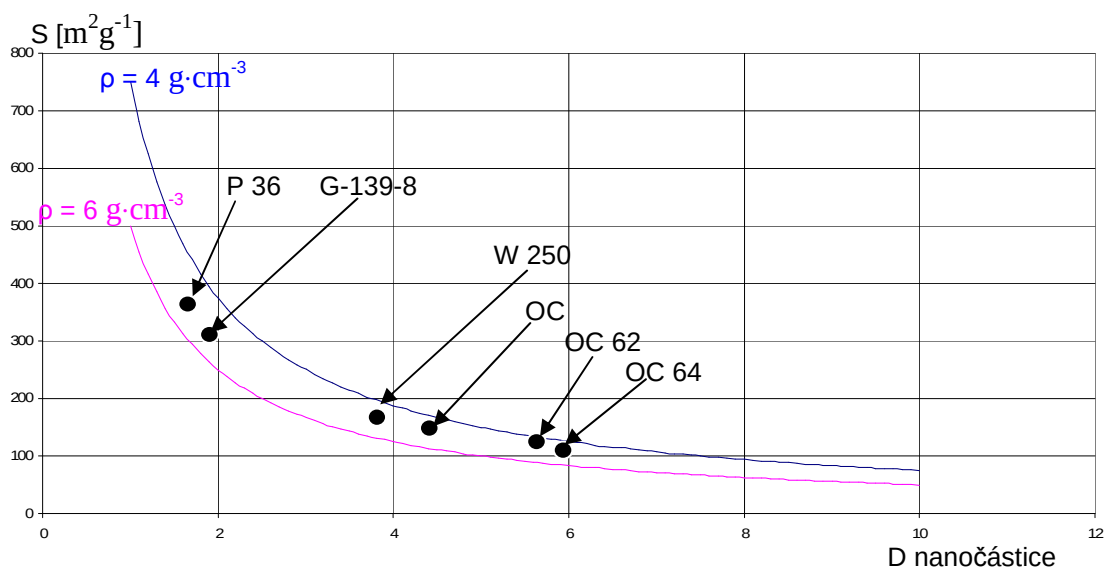
Obrázek 43: Grafy izoterem pro jednotlivá míchání vzorků Ox 02 a G-155.



Obrázek 44: Distribuce šířek pórů pro jednotlivá míchání vzorků Ox 02 a G-155.

3.2 Modelový případ povrchu nanočástic:

U zkoumaných materiálů bylo zjištěno, že tvar nanočástic je převážně sférický. Díky této skutečnosti je možné ověřit pravdivost měření teoretickým vztahem, kdy budeme uvažovat dokonalý tvar nanočástic. Pomocí známých hodnot hustoty materiálu a vztahu mezi plochou povrchu a objemem koule lze vytvořit vztah mezi velikostí nanočástice a specifickou plochou povrchu materiálu o určité hustotě. Na grafu obrázku 45 je vytvořený vztah ve kterém je vytyčen interval možných modelových hodnot. Interval tvoří dvě křivky různých hodnot hustoty materiálů. Dané hodnoty ($4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a $6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) proto, že zkoumané vzorky se v tomto intervalu hustot vyskytují.



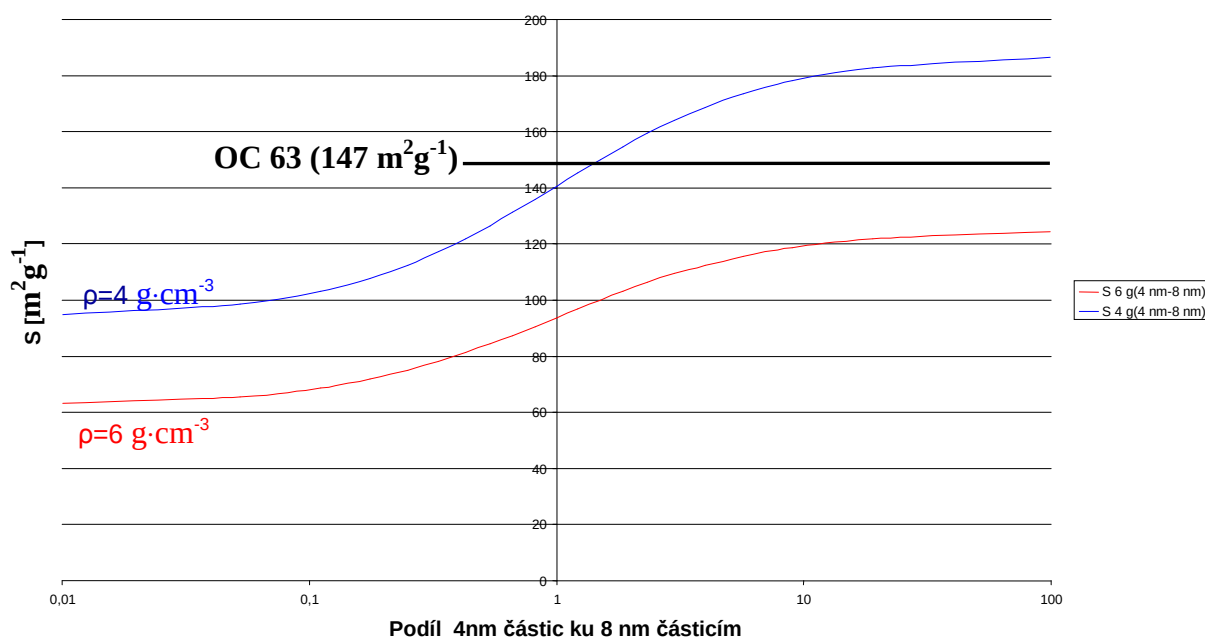
Obrázek 45: Graf modelového případu povrchu nanočástic.

Z obrázku 45 je patrné, že všechny proměřené vzorky zapadají do vyznačeného intervalu. Nyní je možné je porovnat s rozměry odhadnutých z TEM a SEM snímků.

Materiál připravený tepelným rozkladem octanu železnatého s označením OC 63 poslouží pro následující teoretické modely, jelikož velikost částic je dvojího druhu. A to velikosti 4 nm a 8 nm.

3.3 Modelový graf teoretického míchání částic různého rozměru:

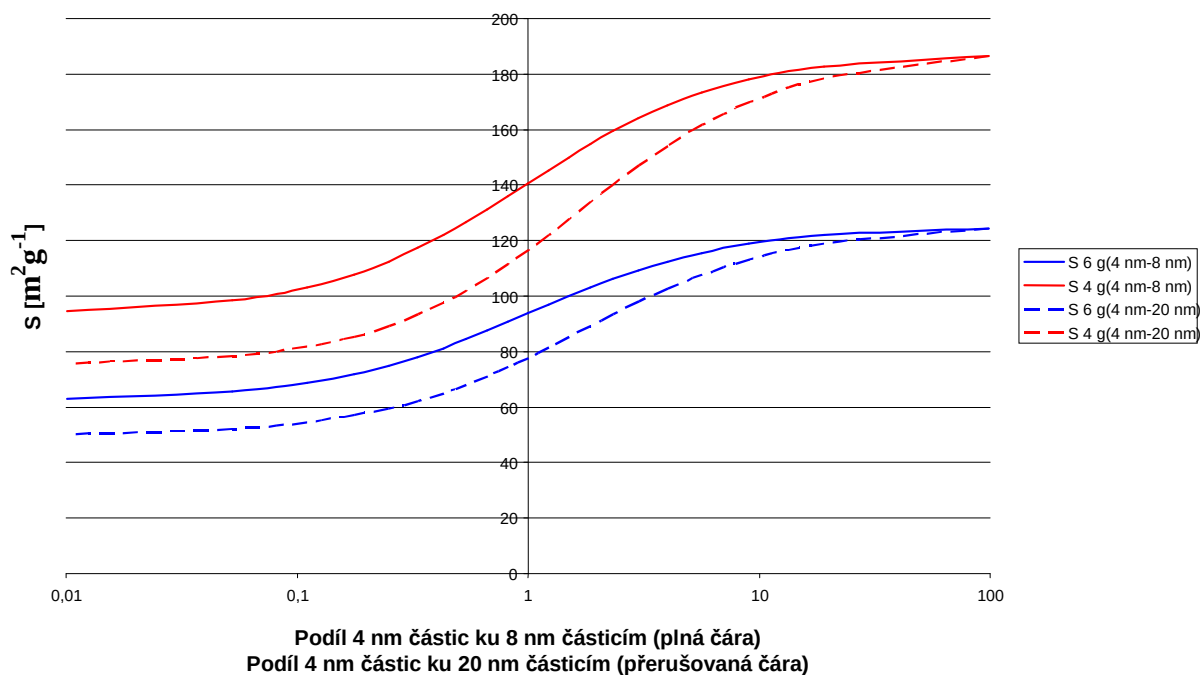
Tento modelový vztah opět předpokládá kulové nanočástice materiálu. Jak již bylo zmíněno, některé materiály jako například OC 63 (připravený tepelným rozkladem octanu železnatého) mohou mít velikost částic dvou různých rozměrů a to v tomto případě 4 nm a 8 nm. Vztah předpokládá pouze dva rozměry nanočástic materiálu a jejich poměr je vztažen na výslednou specifickou plochu povrchu daného práškového nanomateriálu. Výpočet je jednoduše proveden vzorcem pro povrch koule pro jednotlivé velikosti nanočástic a je vyjádřen pro daný poměr. Pro správné posouzení nejčastěji vyráběných a měřených nanomateriálů v laboratořích je potřeba v grafu vytvořit interval pro různé hustoty materiálů (obrázek 46). Stejně jako v modelovém případě povrchu nanočástic je zvolený interval od $4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ do $6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Obrázek 46: Teoretický graf míchání částic o různém průměru(4 nm a 8 nm).

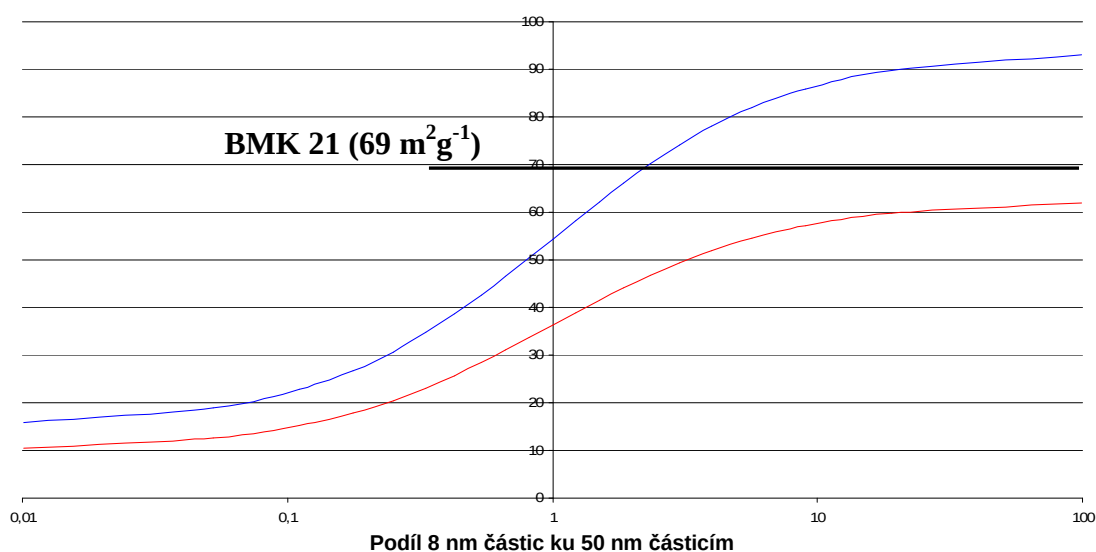
V grafu je vyznačený připravený materiál OC 63. Jelikož není známa přesná hustota materiálu, tak nelze určit přesný poměr velikostí částic. Lze ale vytyčit úsečkou interval, na kterém se nachází a při přesnější znalosti hustoty určit přesněji poměr namíchaných částic. Je však patrné, že ve vzorku je mnohonásobně více 4 nm částic,

než částic s rozměrem 8 nm. Pokud ale rozdíl obou velikostí částic bude větší, pak i určení bez znalosti hustoty bude přesnější. Vyplývá to z toho, že interval mezi křivkami se zmenší. Tento případ lze ukázat v grafu 47. Čárkovaně je vyznačen interval pro míchání nanočástic s velikostí 4 nm a 20 nm.



Obrázek 47: Teoretický graf míchání částic o různém průměru (4 a 8 nm, 4 a 20 nm).

V následujícím grafu 48 je znázorněna specifická plocha povrchu materiálu BMK21, který je připravený z prekursoru berlínské modři. Jelikož je to oxid železa, bude se předpokládat, že hustota materiálu bude opět v intervalu 4-6 g·cm⁻³.

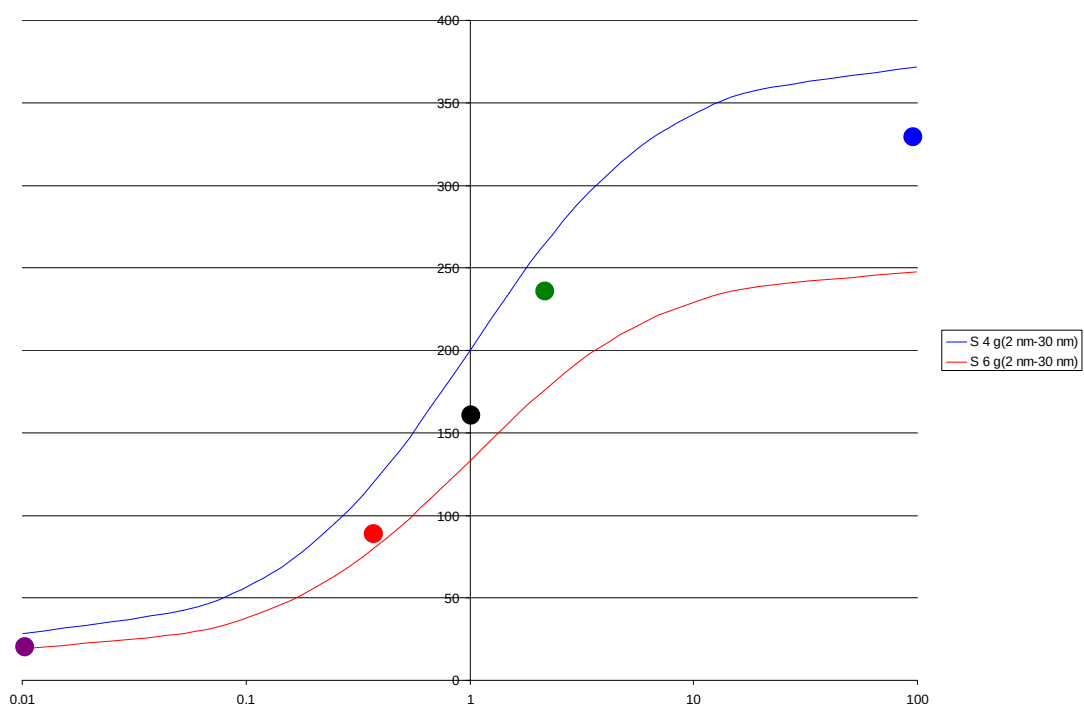


Obrázek 48: Teoretický graf míchání částic o různém průměru (8 nm a 50 nm).

I pro tento model vyplývá, že materiál BMK 21 obsahuje více nanočástic menšího rozměru (8 nm). Z grafu lze pozorovat, že je mnohonásobně větší obsazení částicemi velikosti 8 nm, než částicemi 50 nm. Toto lze vypořádat i ze snímku TEM mikroskopu.

Dalším grafem je interpretován pokus (na obrázku 49) míchání práškových nanomateriálů o dvou různých rozměrech částic. Prvním vzorkem je Ox 02 s „hlavní“ velikostí částic 30 nm a specifickou plochou povrchu $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Druhým vzorkem je G-155 s velikostí částic 2 nm a specifickou plochou povrchu $334 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. V grafu jsou vyznačeny jednotlivé velikosti specifické plochy povrchu závislé na poměru míchání, ve stejném barevném označení jako v obrázcích 43 a 44. Fialová pro 100 % Ox 02 se specifickou plochou $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Červená pro 75 % Ox 02 + 25 % P-36 se specifickou plochou $88 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Černá pro 50 % Ox 02 + 50 % P-36 se specifickou plochou $162 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Zelená pro 25 % Ox 02 + 75 % P-36 se specifickou plochou $235 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A na závěr 100 % G-155 se specifickou plochou $334 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

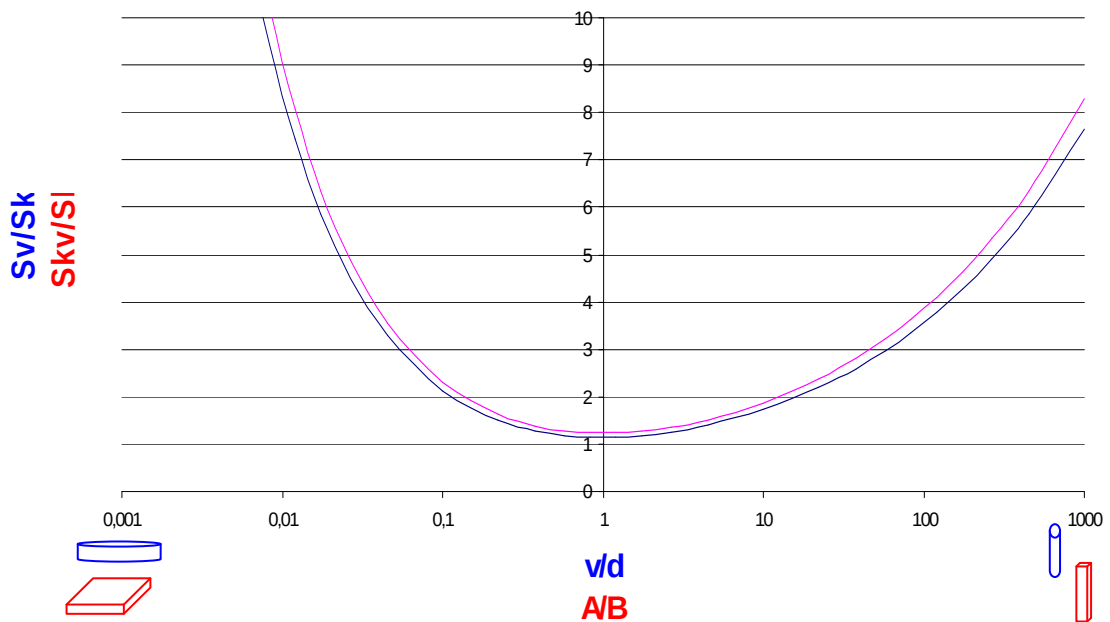
Teoretický graf na obrázku 49 byl měřením ověřen a je vidět, že jednotlivé body měření spadají do intervalu vytyčeného pro jednotlivé hustoty



Obrázek 49: Teoretický graf míchání částic o různém průměru (2 nm a 30 nm).

3.4 Modelový případ povrchu nanočástic tvaru kvádru a válce:

Jelikož práškové nanomateriály připravované v laboratořích nemusí být složeny z nanočástic kulového tvaru, ale mohou mít jiné tvary, je potřeba se podívat, jak se bude měnit specifická plocha povrchu, budou-li se měnit různé parametry rozměrů. V prvním případě, a to asi nejběžnějším, je dobré podívat se na nanodrátky. Výpočet plochy povrchu je jednoduchý. Stačí pouze vypočítat plochu válce. Kdy je ale dosaženo vyšší plochy povrchu, je vyjádřeno v grafu 50. Stejný případ může nastat pokud dojde k tvorbě nanočástic kvádrového tvaru, kdy podstava má tvar čtverce.



- S_v/S_k ... Poměr plochy válce a plochy koule
- v/d ... Poměr rozměrů válce (v ... výška, d ... průměr podstavy)
- S_{kv}/S_k ... Poměr plochy kvádru a plochy koule
- A/B ... Poměr stran hranolu ($A \times A$... podstava, B ... výška)

Obrázek 50: Teoretický graf plochy povrchu nanočástic (modře: poměr plochy S_v/S_k v závislosti na poměru v a d ; červeně: S_{kv}/S_k v závislosti na poměru A/B).

Pro případ nanodrátků (modře) je v grafu znázorněna změna plochy povrchu nanodrátku S_v vůči kouli S_k , kdy tyto dva tvary mají stejný objem. Tento poměr je vynesena v jedné ose. V druhé ose je vynesena poměr v (výška nanodrátku) a d (průměr podstavy nanodrátku). Je patrné, že nejmenší plocha povrchu je při poměru 1. Specifická plocha povrchu narůstá při zvětšujícím se poměru. V grafu od osy vlevo se nanočástice zplošťuje, což je například výroba grafenu. Na druhé straně vpravo od osy se částice protahuje (nanodrát). Tento typ je běžnější pro výrobu.

Druhá možnost v grafu (červeně) je pro případ kvádru. Opět je dán do poměru povrch kvádru S_{kv} vůči kouli stejného objemu na jedné ose a na druhé ose je

poměr strany podstavy A a výšky kvádrů B. Analogicky se tvar mění jako u válce a z grafu je patrné, že plocha povrchu je vyšší oproti válci.

4. Zhodnocení poznatků měření a výsledků práce:

V rámci diplomové práce mi byla naskytnuta příležitost podílet se na projektu pro studenty magisterských a doktorských studií. Práci na téma Charakterizace práškových nanomateriálů metodou sorpce plynu studuji a realizuji jak pro diplomovou práci, tak i v rámci projektu IGA i pro prohloubení poznatků do budoucí disertační práce.

V praxi tohoto tématu jsem si vyzkoušel a naučil se měřicí metodě a postupu, který měří specifickou plochu povrchu nanomateriálů a jejich porozitu popřípadě mezičásticový prostor. Měření mohu rozdělit na několik částí. V první části jsem se naučil postupu měření a přípravě materiálů a takto jsem proměřil několik referenčních vzorků. Měření byla opakována a do této práce jsou zahrnuty správně změřené vzorky. Tímto jsem zjistil jak přístroj pracuje, jak je přístroj sestaven a na jakém principu pracuje.

Druhá část byla praktičtěji zaměřena a byly proměřeny materiály vyrobené v laboratořích, a materiály zkoumané v předešlých výzkumech. Některé vzorky materiálů byly měřeny v rámci praxe a diplomových prací kolegům a studentům. K změřeným vzorkům jsem získal snímky z TEM (transmisní elektronový mikroskop) a SEM (skenovací elektronový mikroskop) mikroskopů. Doposud bylo proměřeno více vzorků než je uvedeno v této práci. Některé vzorky si byly podobné, nebo byly měřené pro účely laboratoří a pro účel této práce nebyl důvod je zahrnovat.

Třetí teoretická část dává do vztahu modelový případ nanočástic sférického tvaru určité velikosti, hustoty a specifické plochy povrchu. Tímto vztahem je ověřeno a názorně prokázáno jak se zvětšuje plocha povrchu při zmenšujícím se rozměru nanočástic. Modelový případ počítá s tím, že plocha povrchu není ovlivněna jednotlivými místy doteku nanočástic, a proto by tato hodnota měla být o něco větší než reálná. Prakticky odchylku nepozorujeme. Toto by bylo dobře zjištěné z materiálů, kde by se rozměr aglomerátů nanočástic lišil a velikost nanočástic

zůstala stejná. Další modelový případ zohledňuje, že materiál může být složen z částic o dvou velikostech a různém zastoupení jednotlivých velikostí. Poslední modelový vztah ukazuje jak se mění plocha povrchu u částic jiných než jsou kulové. A to pro částice válcového tvaru a částice kvádrového tvaru vždy vůči kouli stejného objemu.

Jednotlivá měření probíhala v jednotlivé dny a správně dokončeny měřené vzorky byly jen některé. První měření bylo ovlivněno tím, že přístroj delší dobu nepracoval a jednotlivé kroky byly zkreslené. U některého měření se špatně provedlo kalibrační měření pomocí helia a tím bylo zkreslené vlastní měření. U vzorků, které byly měřeny ve druhé části, se v některých případech nedařilo správně změřit desorpční křivku. Adsorpční křivka byla změřena ve většině případů správně. Postupně bylo zjišťováno, jaké vlivy působily na nesprávnost jednotlivých měření. V prvním případě hodně ovlivňovala měření Dewarova nádoba, která postupem let ztratila izolační vlastnosti a nastával problém s chlazením vzorku. Dalším ovlivněním bylo vyřazení turbomolekulární vývěvy, ale menším prodloužením jednotlivých časů vakuace byrety se vzorkem se tento problém vyřešil. Na podzim loňského roku byly dokoupeny dvě nové dewarovy nádoby a měření probíhají přesněji, jelikož přečerpávání dusíku probíhá okamžitě, prochlazování vzorku je stabilnější a přístroj nemusí čekat mezi jednotlivými kroky.

Seznam obrázků:

Obrázek 1: Znázornění adsorpce molekul plynu na povrchu pevné látky [1].	8
Obrázek 2: Proces tvorby monovrstvy a multivrstvy s tzv. kapilární kondenzací v pórech [4].	9
Obrázek 3: Příklady různých křivek Langmuirovy izotermy.	10
Obrázek 4: Langmuirova a BET izoterma.	11
Obrázek 5: Grafická metoda BET výpočtu.	12
Obrázek 6: Tvary začátku BET izoterem pro různé hodnoty konstanty C [4].	13
Obrázek 7: Klasifikace izoterem a) a typy hysterezních smyček b).	14
Obrázek 8: Adsorpce plynu a izoterma neporézního vzorku[4].	15
Obrázek 9: Adsorpce plynu a izoterma mezoporézního vzorku[4].	16
Obrázek 10: Adsorpce plynu a izoterma mikroporézního vzorku[4].	16
Obrázek 11: Blokové schéma přístroje Sorptomatic 1990.	18
Obrázek 12: Grafy izoterem referenčních vzorků.	21
Obrázek 13: Grafy rozložení velikosti pórů.	22
Obrázek 14: Graf izotermy vzorku W-250.	24
Obrázek 15: Distribuce šířek pórů W-250.	24
Obrázek 16: Vzorek W-250 zobrazen SEM mikroskopem.	25
Obrázek 17: Vzorek W-250 zobrazen TEM mikroskopem.	26
Obrázek 18: Graf izotermy vzorku G-139-8.	27
Obrázek 19: Distribuce šířek pórů G-139-8.	27
Obrázek 20: Vzorek G-139-8 zobrazen SEM mikroskopem.	28
Obrázek 21: Vzorek G-139-8 zobrazen TEM mikroskopem.	29
Obrázek 22: Graf izotermy vzorku P36.	30
Obrázek 23: Distribuce šířek pórů P36.	30
Obrázek 24: Vzorek P36 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.	31
Obrázek 25: Graf izotermy vzorku OC 63.	32
Obrázek 26: Vzorek OC62 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.	32
Obrázek 27: Vzorek OC63 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.	32
Obrázek 28: Vzorek OC64 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.	33
Obrázek 29: Graf izotermy vzorku BMK 21.	34
Obrázek 30: Vzorek BMK 21 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.	34
Obrázek 31: Graf izotermy vzorků OC78, KR01 a KR02.	35
Obrázek 32: Vzorek OC78 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.	36
Obrázek 33: Vzorek KR01 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.	36
Obrázek 34: Vzorek KR02 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.	36
Obrázek 35: Graf izotermy vzorků RPL11 neoxidovaného a po oxidaci.	37
Obrázek 36: Graf izotermy vzorků Fe práškového nanomateriálu neoxidovaného a po oxidaci.	37
Obrázek 37: Graf izotermy vzorku G-155.	38
Obrázek 38: Distribuce šířek pórů vzorku G-155.	39
Obrázek 39: Vzorek G-155 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.	39
Obrázek 40: Graf izotermy vzorku Ox 02.	40
Obrázek 41: Distribuce šířek pórů vzorku Ox 02.	40

Obrázek 42: Vzorek Ox 02 zobrazen SEM a TEM mikroskopem.	41
Obrázek 43: Grafy izoterm pro jednotlivá míchání vzorků Ox 02 a G-155.	42
Obrázek 44: Distribuce šířek pórů pro jednotlivá míchání vzorků Ox 02 a G-155...	42
Obrázek 45: Graf modelového případu povrchu nanočástic.	43
Obrázek 46: Teoretický graf míchání částic o různém průměru(4 nm a 8 nm).....	44
Obrázek 47: Teoretický graf míchání částic o různém průměru (4 a 8 nm, 4 a 20 nm).	45
Obrázek 48: Teoretický graf míchání částic o různém průměru (8 nm a 50 nm).....	46
Obrázek 49: Teoretický graf míchání částic o různém průměru (2 nm a 30 nm).....	47
Obrázek 50: Teoretický graf plochy povrchu nanočástic (modře: poměr plochy Sv/Sk v závislosti na poměru v a d; červeně: Skv/Sk v závislosti na poměru A/B).	48

Použitá literatura a materiály:

- [1] Manuál k přístroji Sorptomatic 1990
- [2] F. Rouquerol, J. Rouquerol & K. Sing: Adsorption by powders & porous solids (principles, methodology and applications), 1999, ISBN 0-12-598920-2
- [3] S. Lowell, Joan E. Shields, M.A. Thomas and M.Thommes: Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, 2010, ISBN-13 978-90-481-6633-6
- [4] Elektronický text (Brožura) pro měření B.E.T. izoterm
<http://fyzika.upol.cz/cs/pro-studenty/mereni-plochy-povrchu-pevnych-latek-urcovani-jejich-porozity-metodou-sorpce-plynu>
- [5] R. Zbořil, L. Machala, M. Mašláň a V. Sharma: Iron(III) Oxide Nanoparticles in the Thermally Induced Oxidative Decomposition of Prussian Blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (Crystal Growth a Design 2004 vol. 4, NO. 6 1317-1325)
- [6] RNDr. Libor Machala, Ph.D: Tepelné rozklady železo obsahujících sloučenin pohledem Mössbauerovy spektroskopie (habilitační práce), 2008
- [7] ISO 9277:2010
- [8] M. Heřmánek, R Zbořil, I. Medřík, J. Pechoušek a Č. Gregor: Catalytic Efficiency of Iron(III) Oxides in Decomposition of Hydrogen Peroxide: Competition between the Surface Area and Crystallinity of Nanoparticles (J.AM. CHEM. SOC. 2007, 129, 10929-10936)

Seznam příloh:

1. příloha: Pozvánka - School Adsorption on Porous Materials
2. příloha: Program - School Adsorption on Porous Materials
3. příloha: Abstrakt - School Adsorption on Porous Materials
4. příloha: Poster - School Adsorption on Porous Materials