

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra experimentální fyziky



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Zkoumání povrchu oxidů železa pomocí adsorpce plynů – srovnání adsorpčních měření s Ar a N₂.

Autor:	Tomáš Kadlec
Vedoucí práce:	Mgr. Josef Kopp, Ph.D.
Studijní obor:	Nanotechnologie
Forma studia:	prezenční
Rok:	2023

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Josefa Koppa, Ph.D., a že jsem použil zdroje, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Olomouci dne

Rád bych poděkoval Mgr. Josefu Koppovi, Ph.D. za jeho odborné vedení a cenné rady, který mi poskytl při psaní této bakalářské práce. Děkuji také své rodině za trpělivost a podporu.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Tomáš Kadlec
Název práce:	Zkoumání povrchu oxidů železa pomocí adsorpce plynů – srovnání adsorpčních měření s Ar a N ₂ .
Typ práce:	Bakalářská
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce:	Mgr. Josef Kopp, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2023
Počet stran:	63
Počet příloh:	1
Jazyk:	Čeština
Abstrakt:	Tato bakalářská práce se zabývá statickou volumetrickou metodou měření adsorpčních izoterem a BET metodou stanovení specifické plochy povrchu vzorků oxidu železitého. Cílem této práce je porovnat výsledky měření specifické plochy povrchu s dusíkem a argonem jako adsorptivy, s využitím kryostatického příslušenství CryoSync. Při analýze Fe ₂ O ₃ jsou jako doplňující použity další metody jako rentgenová prášková difrakce.
Klíčová slova:	oxidy železa, argon, dusík, specifická plocha povrchu, adsorptivum, sorpční izoterma, BET teorie, XRD, CryoSync

Bibliographical identification:

Author's first name and surname:	Tomáš Kadlec
Title	Examining the surface of iron oxides by gas adsorption – comparison of adsorption measurements with Ar and N ₂ .
Type of thesis:	Bachelor's
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor:	Mgr. Josef Kopp, Ph.D.
Year of presentation:	2023
Number of pages:	63
Number of appendices:	1
Language:	Czech
Abstract:	This bachelor thesis focuses on the static volumetric method of measuring adsorption isotherms and the BET method of determining the specific surface area of iron(III) oxide samples. The aim of this thesis is to compare the results of specific surface area measurements with nitrogen and argon as adsorptives, using the CryoSync accessory. In the analysis of Fe ₂ O ₃ , other methods such as X-ray powder diffraction are used as complementary.
Keywords:	iron oxides, argon, nitrogen, specific surface area, adsorptive, sorption isotherm, BET theory, XRD, CryoSync

Obsah

Úvod.....	8
1. Teoretická část	9
1.1. Porézní látky.....	9
1.2. Oxidy železa.....	11
1.2.1. Hematit (α -Fe ₂ O ₃).....	11
1.2.2. Maghemit (γ -Fe ₂ O ₃)	11
1.2.3. Amorfni Fe ₂ O ₃	12
1.3. Sorpce plynů.....	12
1.3.1. Chemisorpce	12
1.3.2. Fyzisorpce.....	13
1.4. Adsorpční izotermy	13
1.4.1. Langmuirova adsorpční izoterma	17
1.4.2. BET izoterma.....	17
1.4.3. Adsorptivum	20
1.4.4. Omezení metody sorpce plynu	23
1.5. Měření adsorpčních izoterem.....	24
1.5.1. Postup měření adsorpční izotermy v autosorb iQ.....	25
1.5.1.1. Příprava k měření.....	25
1.5.1.2. Průběh měření	26
1.6. Další metody studia povrchu pevných látek	26
1.6.1. Stereologie.....	26
1.6.2. Spektroskopické a difrakční metody	27
1.6.3. Permeametrie	28
1.6.4. Smáčecí kalorimetrie	30
1.6.5. Rtuťová porozimetrie	30
2. Experimentální část.....	32

2.1. Standardní referenční vzorek	32
2.2. Příprava vzorků Fe_2O_3	32
2.3. XRD vzorků Fe_2O_3	33
2.4. Mössbauerova spektroskopie	34
2.5. Příprava vzorků na adsorpční měření.....	35
2.6. Využití příslušenství CryoSync.....	36
2.6.1. Příprava k měření s CryoSync.....	36
3. Výsledky a diskuse	39
3.1. BET plocha povrchu standardních referenčních vzorků.....	39
3.2. BET plocha povrchu Fe_2O_3	41
3.3. Ověření dosažitelnosti hodnot BET plochy povrchu pomocí Rietveldovy analýzy	49
Závěr	52
Seznam použitých zdrojů.....	54
Seznam použitých symbolů a zkratk.....	57
Seznam obrázků.....	58
Seznam tabulek	59
Přílohy.....	60
Příloha 1: BET grafy	60

Úvod

Oxidy železa nacházejí uplatnění v mnoha odvětvích, příklady jsou průmyslová výroba barviv, záznamová média, senzory plynu nebo medicína. Díky skvělým katalytickým vlastnostem mohou být využívány jako průmyslové katalyzátory některých procesů, ale i v rámci ochrany životního prostředí pro čištění vody od různých polutantů. Pro mnoho aplikací využívajících adsorpční, katalytické a další vlastnosti oxidů železa je klíčová charakterizace jejich povrchu. Pro určování charakteristik porézních látek jako je plocha povrchu nebo distribuce šířek pórů existuje řada metod, jako jsou rtuťová porozimetrie nebo permeametrie, ale nejčastěji využívané jsou metody sorpce plynu. Historicky je nejpobulárnějším plynem používaným pro tuto metodu dusík, především z důvodu snadné dostupnosti kapalného dusíku. V dnešní době je již lépe dostupný zkapalněný argon a kryostaty, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) doporučuje pro sorpční měření používat argon pro jeho teoreticky vhodnější tvar molekuly a absenci kvadrupólového momentu. Ten je u molekuly dusíku přítomen a může kvůli němu docházet k nežádoucím interakcím s povrchem některých látek.

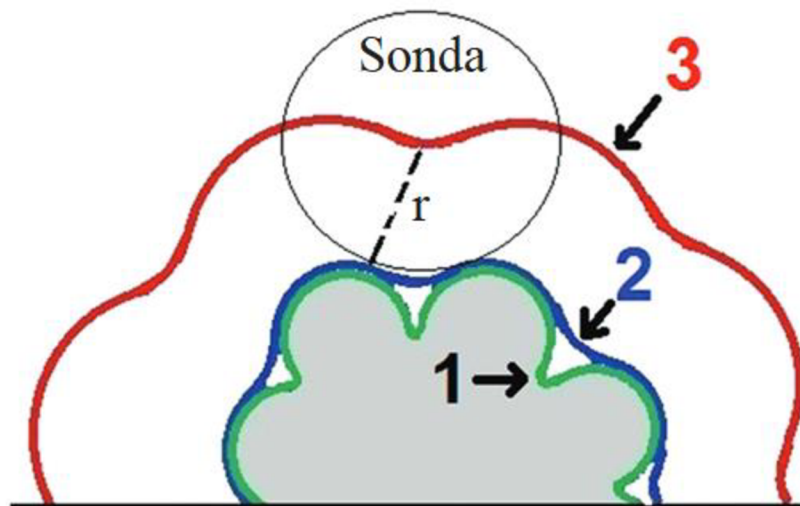
V rámci této práce je termickou dekompozicí dihydrátu šřavelanu železnatého připravena sada práškových vzorků nanočástic Fe_2O_3 , která je následně charakterizována pomocí XRD a Mössbauerovy spektroskopie. Cílem práce je naměření sorpčních izoterm vzorků Fe_2O_3 s pomocí N_2 za teploty varu kapalného dusíku, s pomocí Ar za teploty varu argonu a teploty varu dusíku, výpočet BET plochy povrchu, a následné porovnání výsledků BET. Cílem práce je tak popsat vztah mezi BET plochami Fe_2O_3 vzorků naměřenými různými adsorptivy. Součástí práce je měření adsorpčních izoterm referenčního vzorku pro určení chyby přístroje. Je použita statická volumetrická metoda sorpce plynu. Pro měření sorpčních izoterm za teploty kapalnění argonu je použito kryostatické příslušenství CryoSync, kdy jedním z účelů práce je i zavedení tohoto přístroje do běžného laboratorního provozu na Univerzitě Palackého v Olomouci. Za tímto účelem je uveden detailnější popis a návod k použití daného příslušenství.

1. Teoretická část

1.1. Porézní látky

Porézní látky mají široké využití. Katalyzátory, membrány a adsorbenty jsou používané v chemickém průmyslu, strojírenství či lékařství. Izolační materiály jsou významné ve stavebnictví i průmyslu. Řada vlastností porézních látek, jako je hustota, odpor vůči průtoku tekutiny nebo sorpční kapacita adsorbentů závisí na jejich porézní struktuře, objemu pórů či velikosti aktivního povrchu. Plocha povrchu vztažená na jednotku hmotnosti je označována jako specifická plocha povrchu a_s , jako jednotka a_s se obvykle uvádí $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Vysoké hodnoty plochy povrchu jsou žádoucí například u katalyzátorů nebo adsorbentů. Pouhým dělením či drcením pevné látky lze dosáhnout specifické plochy povrchu nanejvýš jednotek $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Vyšších hodnot a_s dosahují materiály s rozvinutou porézní strukturou nebo ve formě nanočástic. [1]

Plocha povrchu může být definována více způsoby. Na atomární úrovni je van der Waalsova povrchová plocha tvořena povrchem imaginárních sfér kolem atomů, kde poloměrem každé této sféry je van der Waalsův poloměr daného atomu. Connollyho povrch, někdy také označován jako plocha přístupná rozpouštědlu, je definován jako povrch vykreslený „valením“ sférické sondovací molekuly po povrchu látky. Jako takzvaný „r-distance surface“ se označuje plocha vzdálená o poloměr sondy r od Connollyho povrchu. Tyto tři typy ploch jsou znázorněny na obrázku č. 1. Plocha povrchu získaná pomocí sorpčních měření se nejvíce blíží Connollymu povrchu, ale nelze ji s ním zcela ztotožnit, protože sorpční měření neumožňují přímé měření geometrické plochy povrchu, ale pouze množství adsorbovaného plynu. Tento rozdíl může být zejména výrazný při měření materiálů s velmi malými póry. [2, 3]



Obrázek 1. Schéma povrchu látky dle různých definic. 1: van der Waalsův povrch, 2: Connollyho povrch, 3: r-distance povrch, upraveno z [2]

Jako póry jsou označovány dutiny, štěrbiny nebo nerovnosti na povrchu, jejichž hloubka je větší než jejich šířka. Dle tvaru můžeme rozlišit póry baňkovité, cylindrické, trychtýřovité. Podle přístupnosti externí tekutině lze póry rozlišit na uzavřené a otevřené. Uzavřené póry jsou dutiny uvnitř látky zcela izolované od okolního prostředí, které ovlivňují vlastnosti jako hustotu nebo mechanickou pevnost, ale neposkytují povrch pro procesy jako katalýza nebo adsorpce plynu. Póry, které jsou externí tekutině přístupné jsou nazývány jako otevřené póry. Póry mohou být uvnitř látky navzájem propojeny a tvořit síť, póry s jediným otvorem na povrchu označujeme jako slepé póry. Dle IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) jsou póry děleny dle jejich vnitřní šířky do tří skupin:

- Mikropór: pór o šířce nižší než 2 nm
- Mezopór: pór o šířce mezi 2 nm a 50 nm
- Makropór: pór o šířce vyšší než 50 nm

Vnitřní šířka póru je definována jako průměr v případě válcového póru nebo jako vzdálenost protilehlých stěn v případě štěrbinového póru. [4, 5]

Pro charakterizaci porézních látek je využíváno několik veličin. Specifický objem pórů V_p udává objem pórů v látce vztažený na jednotku hmotnosti. Objem pórů v jednotkovém objemu porézní látky se označuje jako porozita ε . U porézních látek je také rozlišována tzv. zdánlivá hustota a skutečná hustota. Skutečná hustota ρ

je hustota tuhé kostry porézní látky. Při měření zdánlivé hustoty ρ_z je do objemu pevné látky zahrnut i objem pórů. [1]

Jako práškový materiál se běžně označuje velký počet malých, suchých nezávislých částic pevné látky. Prášky mají tendenci se s časem shlukovat a tvořit agregáty, volná seskupení částic. Konsolidovaná seskupení částic se nazývají aglomeráty. U práškových materiálů, jejichž částice samy vykazují porozitu je nutné rozlišit vnitřní prostor částice a mezičásticový prostor. [5]

1.2. Oxidy železa

Železo ve formě oxidů a dalších sloučenin je v přírodě běžným prvkem. Hojně se vyskytuje v zemské kůře, je součástí atmosféry, hydrosféry i biosféry. Oxidy železa lze také připravovat synteticky. V současnosti je známo šestnáct různých oxidů železa, lišících se složením, oxidačním číslem Fe či krystalovou strukturou. Je vhodné k nim přiřadit amorfní Fe_2O_3 , který má nezanedbatelné možnosti praktického využití. Oxidy železa jsou využívány jako červené, žluté, hnědé i černé pigmenty, pro výrobu magnetů či jako katalyzátory při syntéze amoniaku. Některé oxidy železa vykazují adsorpční vlastnosti, které lze využít pro adsorpci organických i anorganických sloučenin z půdy, nebo pro výrobu filtrů na čištění vody. Níže jsou blíže popsány tři formy oxidu železitého, které se objevují v experimentální části práce. [6, 7]

1.2.1. Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Hematit je oxid o vysoké termodynamické stabilitě, často se vyskytující v horninách a půdách v horkých, suchých oblastech. Má romboedricky centrovanou hexagonální strukturu s mřížkovými parametry $a = 0,5035 \text{ nm}$, $c = 1,375 \text{ nm}$. Ionty O^{2-} jsou šesticenně uspořádané ve vrstvách rovnoběžných s rovinou (001), ionty Fe^{III} jsou uspořádané v rovině (001) tak, že vždy po dvou obsazených pozicích následuje jedna neobsazená pozice. Je izomorfní s korundem. Za běžných podmínek je hematit slabě feromagnetický, nanokrystalický hematit (s částicemi o rozměru menším než 10 nm) vykazuje superparamagnetismus. [6, 7]

1.2.2. Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Maghemit je oxid Fe_2O_3 se strukturou podobnou magnetitu – inverzní spinelová struktura. Elementární buňka je kubická s mřížkovým parametrem $a = 0,834 \text{ nm}$.

Při zahřívání ve vakuu se maghemit transformuje na magnetit, při zahřívání na vzduchu se mění na hematit. Maghemit má feromagnetické vlastnosti, nanokrystalický maghemit s rozměrem částic pod 10 nm vykazuje superparamagnetismus. [7]

1.2.3. Amorfni Fe₂O₃

Amorfni oxid železitý neobsahuje pravidelnou krystalickou strukturu. Ionty Fe^{III} se nacházejí v oktaedrickém prostředí kyslíkových atomů, oktaedry jsou ale deformované a krystalová mříž není periodická. Vlastnosti amorfniho oxidu železitého do značné míry závisí na způsobu přípravy a formě materiálu. Amorfni Fe₂O₃ může být špatně experimentálně rozlišitelný od nanokrystalického oxidu železitého: pomocí rentgenové práškové difrakce podíl amorfniho Fe₂O₃ nelze kvantifikovat, na snímcích TEM lze amorfni fázi identifikovat, avšak na těchto snímcích je zachycen pouze zlomek objemu vzorku. [7]

1.3. Sorpce plynů

Adsorbce plynu je definována jako zvýšení hustoty plynu v blízkosti povrchu pevné fáze. Při tomto procesu atomy povrchu pevné látky interagují s molekulami plynu, které jsou přitahovány a usazují se na povrchu. Opačným procesem je desorpce, kdy molekuly plynu opět opouštějí povrch pevné látky. Adsorbující pevná látka je nazývána adsorbentem, adsorbovaná substance na povrchu pevné fáze je označována jako adsorbát. Výraz adsorptivum popisuje látku, kterou je možné adsorbovat. Množství plynu adsorbovaného na jednotku plochy povrchu adsorbentu závisí na termodynamické teplotě T , tlaku plynu p a interakční energii E . Procesy adsorpce a desorpce probíhají neustále a zároveň. Jsou-li adsorbent a adsorptivum v uzavřeném prostoru, dojde za daných podmínek k ustanovení termodynamické rovnováhy mezi adsorbátem a adsorptivem. Jsou rozlišovány dva typy adsorpce lišící se typem vazby: fyzisorpce a chemisorpce. [8]

1.3.1. Chemisorpce

Při chemické adsorpci či chemisorpci vzniká mezi adsorbovaným plynem a adsorbentem chemická vazba. Molekuly či atomy plynu jsou vázány prostřednictvím kovalentních vazeb o vysoké vazebné energii ($\Delta H_{\text{ads}} > 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Vysoká vazebná energie je příčinou ireverzibility chemisorpce, adsorbované molekuly zůstávají vázány

na povrch i po vyčerpání plynu ze soustavy. Pro vytvoření chemické vazby je obvykle nutné dodání aktivační energie, při nízkých teplotách nemusí mít soustava dostatek tepelné energie, aby mohlo k chemisorpci dojít. Při chemisorpci vzniká na povrchu jedna vrstva (monovrstva) adsorbovaných molekul nebo atomů plynu, která je lokalizovaná na chemicky aktivní místa vzorku. [4, 5, 8]

1.3.2. Fyzisorpce

Plyny mohou být na povrch pevné fáze adsorbovány i tehdy, když s danou pevnou látkou přímo chemicky nereagují. Při fyzikální adsorpci neboli fyzisorpci jsou molekuly a atomy plynu vázány slabými molekulovými interakcemi, například van der Waalsovými silami nebo vodíkovými můstky. Tento jev není natolik závislý na charakteru adsorbentu a adsorbovaného plynu jako chemisorpce, probíhá tedy na celém povrchu adsorbentu. Vazby mají nízkou vazebnou energii ($\Delta H_{\text{ads}} < 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Jejich tvorba nevyžaduje dodání aktivační energie, fyzikální adsorpce je tedy plně reverzibilní, vratný proces a systém dosahuje termodynamické rovnováhy oproti chemisorpci rychleji. [4]

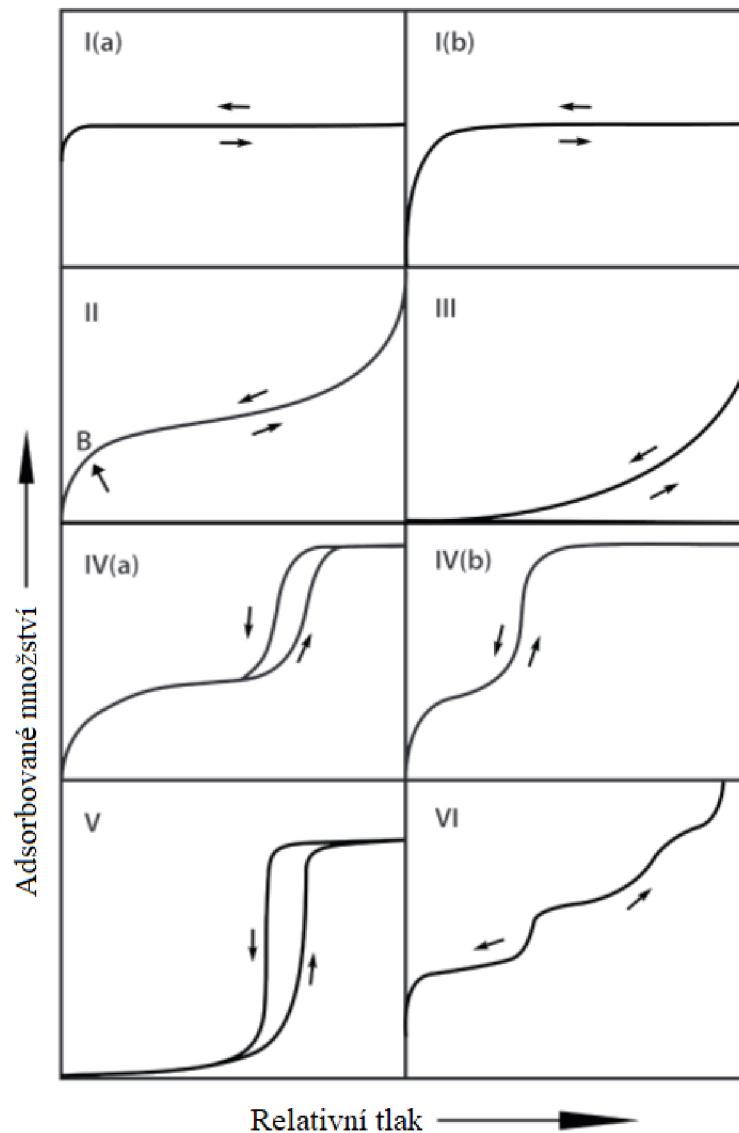
V modelovém přiblížení částice adsorbovaného plynu vytvářejí na celém povrchu adsorbentu nejdříve vrstvu o tloušťce jedné částice, tzv. monovrstvu. Díky většímu dosahu vazebných sil a intermolekulárním interakcím se při fyzisorpci po vytvoření monovrstvy na povrchu adsorbentu tvoří více vrstev částic plynu, tzv. multivrstva. V případě porézních látek nejdříve dochází k zaplnění mikropórů a tvorbě monovrstvy. Paralelně s tvorbou multivrstvy probíhá proces zaplňování mezopórů kapilární kondenzací. Při kapilární kondenzaci plyn vlivem intermolekulárních interakcí uvnitř omezeného prostoru pórů přechází do kapalného skupenství za tlaku nižšího, než je tlak saturace p_0 makroskopické kapaliny. [4]

1.4. Adsorpční izotermy

Je-li adsorbent v uzavřené soustavě o konstantní teplotě v kontaktu s plynem o určitém tlaku, vlivem adsorpce plynu na povrchu vzorku dochází k úbytku molekul v plynné fázi a v systému klesá tlak. Po určité době dojde k ustavení adsorpční rovnováhy a tlak plynu se nadále nemění. S využitím znalosti objemu soustavy, který je pro plyn přístupný, lze pomocí stavové rovnice plynu z poklesu tlaku určit množství adsorbovaného plynu. Závislost množství adsorbovaného plynu v rovnovážném stavu

na relativním tlaku (podíl tlaku v soustavě p a saturačního tlaku plynu p_0) při adsorpci je tzv. adsorpční izoterma. Saturační tlak p_0 je hodnota tlaku plynu, při které za dané teploty mizí rozhraní mezi fází adsorbátu a fází adsorptiva, a tyto fáze nelze nadále rozeznat. Při měření je za konstantní teploty T v uzavřeném prostoru s adsorbentem postupně zvyšován tlak adsorptiva od velmi nízkých hodnot do dosažení saturačního tlaku p_0 . Zpětným snižováním tlaku adsorptiva z hodnoty saturačního tlaku lze v případě fyzisorpce měřit i tzv. desorpční izotermu. [1, 4]

Chování pevných látek při adsorpci se liší a je závislé na struktuře jejich povrchu a charakteru interakcí mezi adsorbentem a částicemi plynu. Tvar adsorpční izotermy může o textuře povrchu adsorbentu mnohé napovědět. IUPAC rozlišuje osm základních tvarů adsorpčních izoterm, jež jsou vyobrazeny na obrázku č. 2. [3, 4]



Obrázek 2. Klasifikace sorpčních izoterm dle IUPAC, upraveno z [3]

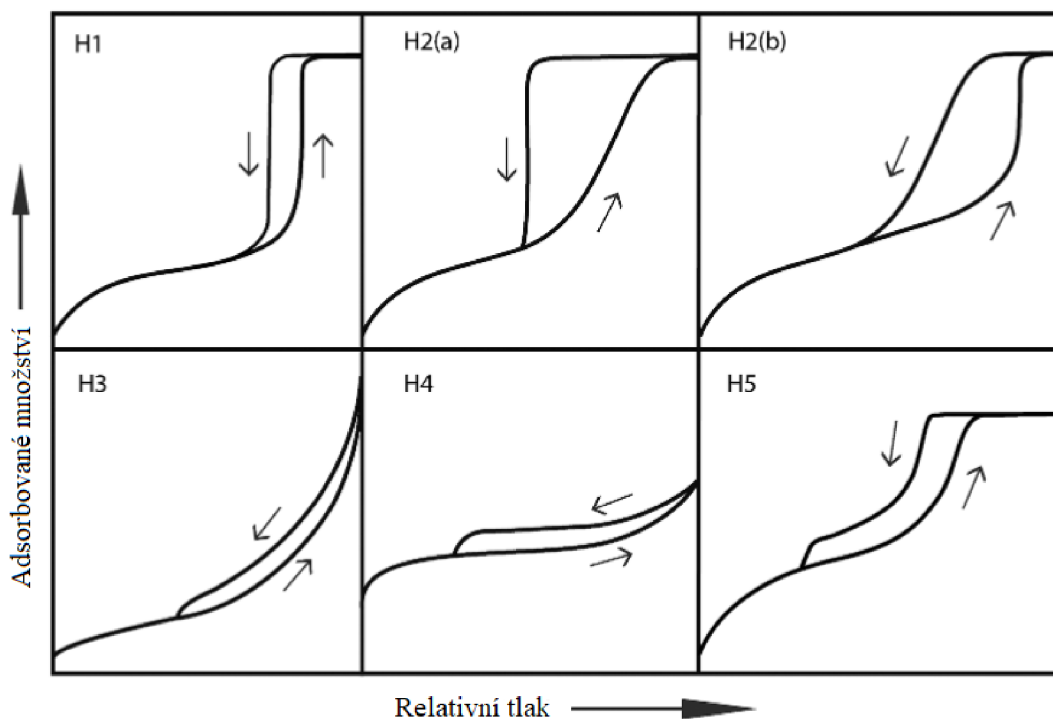
Izoterma typu I indikuje, že na většině plynu přístupného povrchu nevzniká multivrstva. Množství adsorbovaného plynu se s narůstajícím tlakem limitně blíží určité maximální hodnotě, která v případě chemisorpce odpovídá zaplnění monovrstvy na všech aktivních místech. Sorpční izotermy typu I lze naměřit také v případě fyzisorpce na mikroporézních látkách, u nichž je většina celkové specifické plochy povrchu tvořena vnitřním povrchem mikropórů. K zaplnění mikropórů dochází kvůli silným interakcím mezi adsorbentem a adsorbátem uvnitř úzkých mikropórů již při velmi nízkých hodnotách tlaku. Při $p/p_0 = 0,05$ jsou mikropóry již zcela zaplněny. Izotermy typu I(a) jsou měřeny na mikroporézních materiálech s úzkými mikropóry (méně než 1 nm), izotermy typu I(b) jsou dány látkami obsahujícími mikropóry o větších šířkách, někdy i s úzkými mezopóry. (o šířce menší než 2,5 nm). [1, 3, 4]

Izotermy typu II jsou měřeny v případě neporézních adsorbentů nebo adsorbentů s makropóry, u nichž se neprojevuje kapilární kondenzace. Inflexní bod izotermy typu II je nazýván bodem B. V tomto bodě je již zcela zaplněna monovrstva a začíná být tvořena multivrstva. Jsou-li přitažlivé síly mezi adsorbentem a neporézním či makroporézním adsorbátem příliš slabé, izoterma nemá inflexní bod. Takový tvar izotermy je označován jako typ III. [4]

Pro materiály s mezopóry jsou typické izotermy typu IV a V. Izotermy typu IV(a) a V vykazují hysterezní křivky, které jsou důsledkem mechanismu zaplňování mezopórů kapilární kondenzací. U adsorbentů s mezopóry o malých šířkách mohou být pozorovány izotermy typu IV(b) bez hystereze. Izotermy typu IV jsou běžnější, izoterma typu V naznačuje velmi slabé přitažlivé síly mezi adsorbentem a adsorbátem. [3, 4]

Speciální případ adsorpce, kdy dochází k postupnému tvoření jednotlivých vrstev částic plynu na povrchu adsorbentu zobrazuje izoterma typu VI. K tomuto typu adsorpce může dojít na velmi homogenních, neporézních površích. [4]

Adsorpční hysterezní křivky mohou mít různé tvary, z nichž lze vyvodit informace o tvaru a šířce pórů v adsorbentu. IUPAC klasifikuje hysterezní křivky do šesti typů. [3]



Obrázek 3. Klasifikace adsorpčních hysterezních křivek dle IUPAC, upraveno z [3]

Hysterezní smyčky H1 vykazují látky s uniformními mezopóry s malým rozsahem distribuce šířek pórů. Tento typ hysterezní smyčky byl také pozorován u některých látek se sítěmi baňkovitých pórů. [3]

Hysterezní smyčky H2 jsou typické pro složité sítě mezopórů různých tvarů s úzkými hrdly. Typ H2(a) s velmi prudce klesající desorpční křivkou indikuje malý rozsah distribuce šířek hrdel pórů. U typu H2(b) jsou hrdla pórů stále zúžená, avšak rozsah distribuce jejich šířek je větší. [3]

Hysterezní smyčky typu H3 lze měřit na práškových materiálech se štěrbinovitými mezopóry tvořenými agregáty destičkovitých částic. Tyto smyčky byly také nalezeny u látek s makropóry, které nejsou plně zaplněny adsorbátem. [3, 4]

Hysterezní smyčky typu H4 jsou typické pro látky obsahující mikropóry a štěrbinovité mezopóry. [3, 4]

Hysterezní smyčky typu H5 se vyskytují u materiálů, které obsahují jak otevřené, tak částečně uzavřené mezopóry. [4]

1.4.1. Langmuirova adsorpční izoterma

Langmuirova adsorpční izoterma je model vycházející z kinetické teorie plynu využívaný pro popis izotermy typu I. Langmuirův model uvažuje na povrchu adsorbentu konečný počet identických adsorpčních center. Předpokládá, že na každém centru se může adsorbovat pouze jedna molekula adsorbátu, přičemž navázané molekuly se neovlivňují, adsorpční teplo je konstantní. Poté, co jsou všechna adsorpční centra zaplněna, je vytvořena monovrstva a k další adsorpci nedochází. [1]

Definujeme-li stupeň pokrytí povrchu adsorbátem θ jako podíl množství adsorbovaných částic plynu za rovnovážného stavu n_a a množství adsorbátu potřebného k zaplnění všech adsorpčních center n_{mc} , platí

$$\theta = \frac{n_a}{n_{mc}} = \frac{pK_A}{1+pK_A}. \quad (1)$$

Konstanta K_A obsažená v rovnici Langmuirovy izotermy (1) je tzv. rovnovážná konstanta adsorpce, často označovaná jako adsorpční koeficient. Tato konstanta určuje tvar izotermy, čím vyšší je K_A , tím rychleji se při adsorpci dosahuje oblasti nasycení adsorbentu. [1, 4]

Langmuirova adsorpční izoterma popisuje izotermy typu I a chemisorpční izotermy, ale její předpoklady nemohou být v realitě splněny. Adsorpční teplo není konstantní kvůli nepravidelnostem povrchu. Při fyzisorpci charakter vazby neumožňuje splnění předpokladu monovrstvy. Při chemisorpci sice nedochází ke vzniku multivrstvy, ale určení specifické plochy povrchu pomocí počtu navázaných molekul je problematické. Molekuly adsorbátu jsou navázány na konkrétní aktivní místa na povrchu a vzdálenost mezi těmito aktivními místy, nebo plochu povrchu odpovídající jedné adsorbované částici je obtížné odhadnout. Model Langmuirovy izotermy je tedy pro měření specifické plochy povrchu adsorbentů pomocí fyzisorpce nevhodný. [4]

1.4.2. BET izoterma

Izoterma Brunauera, Emmetta a Tellera (dále již BET izoterma) je model založený na Langmuirově kinetickém modelu adsorpce. Rozšiřuje Langmuirovu teorii o předpoklad vícevrstvé adsorpce a neobsahuje předpoklad adsorpčních center. Teorie

BET uvažuje, že molekuly v nejvyšší vrstvě adsorbátu jsou v termodynamické rovnováze s molekulami plynu, tloušťka multivrstvy tak závisí na tlaku p . [1, 4]

Ve skutečnosti se již před úplným zaplněním monovrstvy částice adsorbátu začínají adsorbovat na dříve navázané částice plynu a tvořit další vrstvy. BET izoterma však umožňuje určit počet molekul potřebných pro vznik monovrstvy i přesto, že skutečná monovrstva není nikdy vytvořena. Toto množství adsorbátu je označováno jako statistická monovrstva n_m . [1, 4]

Rovnice BET izotermy má tvar

$$n_a = n_m \frac{C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0}\right]}, \quad (2)$$

kde C je tzv. BET konstanta. Jde o bezrozměrnou konstantu, která souvisí s velikostí přitažlivých sil mezi adsorbentem a částicemi adsorbátu. Čím vyšší je C , tím rychleji roste adsorbované množství plynu se zvyšujícím se tlakem adsorbátu. Pro regresní analýzu je vhodný lineární tvar BET rovnice

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0}. \quad (3)$$

[5, 8]

Podobně jako v případě Langmuirovy izotermy, pro formulaci BET modelu je použita řada předpokladů. BET teorie předpokládá energeticky homogenní povrch adsorbentu a nulové laterální interakce mezi částicemi adsorbátu. Tento předpoklad sám o sobě není splněn. Se zvyšujícím se počtem částic adsorbovaných na povrchu se zvyšuje síla laterálních interakcí mezi částicemi na povrchu. Síla interakce mezi molekulou plynu a adsorbentem se s počtem adsorbovaných částic naopak snižuje, jelikož nejdříve jsou na adsorbentu zaplňována místa o nejvyšší energii a následně místa o nižších energiích. Tyto efekty působí proti sobě a výsledkem je, že energie adsorpce je v závislosti na počtu adsorbovaných částic téměř konstantní a nesplnění těchto předpokladů má malý vliv. [4]

BET izoterma není schopna zahrnout efekty zaplňování mikropórů a mezopórů. Energie adsorpce uvnitř mikropórů je extrémně vysoká a není splněn předpoklad energeticky homogenního povrchu, uvnitř mikropórů se nevytváří další vrstvy adsorbátu. Dalším předpokladem BET izotermy je, že energie adsorpce druhé, třetí

a dalších vrstev adsorbátu je rovna skupenskému teplu vypařování. Nicméně, adsorbát na povrchu adsorbentu nemá strukturu skutečné kapaliny. BET izoterma dále nezohledňuje proces zaplňování mezopórů kapilární kondenzací. Výsledkem je, že BET izotermu lze uspokojivě využít pouze na oblasti relativních tlaků, v níž jsou již plně zaplněny mikropóry (přibližně pro $p/p_0 > 0,05$), ale ještě nedochází k tvoření vyšších vrstev a zaplňování mezopórů (přibližně pro $p/p_0 < 0,3$). BET izoterma tedy může platit zhruba v intervalu relativních tlaků ($0,05 < p/p_0 < 0,3$) [4]

Specifický povrch a_s je vypočítán ze statistické monovrstvy n_m , která je určena vyhodnocením lineární regrese naměřené BET izotermy v intervalu relativních tlaků od 0,05 do 0,3. Platí rovnice

$$a_s = n_m a_m N_A, \quad (4)$$

kde N_A je Avogadrova konstanta a a_m je tedy plocha povrchu, kterou průměrně obsadí jedna molekula, dále v textu označována jako molekulový průřez plochy. Druhý parametr BET izotermy, konstantu C je při měření specifické plochy povrchu také nutné vyhodnotit: záporné hodnoty C mohou značit chybu v měření či výpočtu. [4, 5]

Pro výpočet specifického povrchu a_s je nezbytné správné určení hodnoty molekulového průřezu plochy a_m . Plocha povrchu připadající jedné adsorbované molekule závisí na teplotě, charakteru interakcí mezi adsorbentem a adsorbátem a mezi částicemi adsorbátu a také na samotné struktuře povrchu adsorbentu, mění se tak i s konstantou C . Molekulový průřez plochy závisí na použitém plynu. Volba adsorbovaného plynu je tak klíčová pro nalezení správné hodnoty plochy povrchu adsorbentu. [4]

Při výpočtu specifické plochy povrchu vícebodovou BET metodou jsou body naměřené izotermy ve tvaru (3) proloženy přímkou. K výpočtu je využito nejméně tři až pět bodů v lineární oblasti, v rozmezí relativních tlaků ($0,05 < p/p_0 < 0,3$). Ze sklonu s a průsečíku přímky se svislou osou i je statistická monovrstva stanovena jako

$$n_m = \frac{1}{i+s}. \quad (5)$$

[5]

Hodnoty BET plochy povrchu jsou značně závislé na výběru bodů izotermy použitých pro výpočet. Výběr bodů je ale do jisté míry subjektivní, protože podmínka,

že musí být zvoleny v oblasti BET rovnice, která je lineární, interval relativního tlaku s body použitými pro výpočet neurčuje jednoznačně. Pro zvýšení objektivitu volby Rouquerol a kol. v článku z roku 2007 [9] navrhuji následující *kritéria konzistence*:

1. Konstanta C musí být kladná.
2. Výraz $n_a(p_0 - p)$ musí na zvoleném intervalu s relativním tlakem p/p_0 monotónně růst.
3. Vypočítané hodnotě BET statistické monovrstvy n_m musí na adsorpční izotermě odpovídat hodnota relativního tlaku p/p_{0m} , která spadá do intervalu relativního tlaku použitého pro výpočet.
4. Relativní tlak odpovídající statistické monovrstvě vypočítaný z 3. kritéria by se měl shodovat s relativním tlakem vypočítaným z BET rovnice

$$p/p_0 = \frac{1}{\sqrt{c+1}}. \quad (6)$$

[9, 10]

1.4.3. Adsorptivum

Kvůli nemožnosti přesného určení molekulového průřezu plochy, závislosti této plochy na konstantě C a faktu, že na porézních látkách je velká část povrchu nepřístupná velkým molekulám adsorbátu, bylo nutné určit standardní adsorbát. Jako standard je všeobecně využíván dusík N_2 za teploty varu, $T = 77,35$ K, o molekulovém průřezu plochy $a_s = 0,162$ nm². Důvodem využití dusíku jako standardního adsorptiva byly mimo jiné dostupnost kapalného dusíku a dobře definovaný bod B na mnoha izotermách. [3, 4]

Nyní je známo, že nenulový kvadrupólový moment molekuly N_2 způsobuje, že orientace elipsoidní molekuly dusíku je závislá na struktuře, respektive chemickém složení povrchu. Molekula dusíku specificky interaguje s některými ionty a funkčními skupinami. Specifické interakce ovlivňují nejen orientaci molekul na povrchu, ale i tlak, při kterém jsou zaplňovány mikropóry. U některých adsorbentů, jako jsou zeolity, je tlak této první fáze fyzisorpce posunut k extrémně nízkým hodnotám, při nichž je kvůli pomalu probíhající difuzi obtížné měřit rovnovážné adsorpční izotermy. Molekuly N_2 mohou otvory mikropórů i zcela zablokovat. Pro některé adsorbenty může chyba dosahovat až 20 %. [3, 8]

Alternativou k N_2 může být argon, jenž je méně reaktivní než N_2 a má symetrickou molekulu s nulovým kvadrupólovým momentem. Při teplotě varu dusíku $T = 77,35$ K jeho použití komplikuje řada faktorů. Tato teplota je pod trojným bodem argonu a vlastnosti adsorbátu nelze snadno aproximovat vlastnostmi makroskopické kapaliny. Problém tak představuje určení saturačního tlaku argonu, kdy se tato hodnota může zvolit na základě předpokladu, že adsorbát je podchlazená kapalina, pevná látka, či se saturační tlak může měřit v průběhu měření adsorpční izotermy. Mezi jednotlivými volbami předpokladu saturačního tlaku se poté liší hodnoty molekulového průřezu plochy: za předpokladu podchlazené kapaliny se využívá hodnota $a_s = 0,1358$ nm², při průběžném měření p_0 hodnota $a_s = 0,182$ nm². Adsorpční izotermu lze změřit pro relativní tlak dosahující nejvýše asi $p_0 = 0,8$, argon při teplotě varu dusíku tedy není možné využít pro určení distribuce velikosti mezopórů. Izoterma argonu při $T = 77,35$ K je také oproti izotermě dusíku citlivější vůči změnám struktury povrchu adsorbentu, a na některých površích byly naměřeny izotermy typu VI. [3, 8]

Těmto problémům se lze vyhnout, je-li argon použit při teplotě varu $T = 87,27$ K. Této teploty lze dosáhnout pomocí kapalného argonu nebo kryostatu, nevýhodou je vyšší cena měření oproti měření při teplotě varu dusíku s využitím kapalného N_2 . Teplota $T = 87,27$ K je nad trojným bodem argonu, kapilární kondenzace probíhá běžným způsobem, je možné měřit saturační tlak argonu a lze určit distribuci velikosti mezopórů. Molekulový průřez plochy je v tomto případě $a_s = 0,142$ nm² [3, 8]

Výsledky získané měřením s pomocí argonu za teploty 87,27 K a dusíku za teploty 77,35 K se obecně liší. Molekulový průřez plochy je při výpočtu považován za konstantní, ale skutečná hodnota je ovlivněna interakcemi mezi adsorbátem a povrchem látky. Při použití dusíku tak může u některých povrchů docházet k nadhodnocení BET plochy povrchu. Trens a kol. ukazují, že na modifikovaném povrchu oxidu křemičitého se BET plocha povrchu pro dusík výrazně mění se změnou polaritu povrchu, zatímco pro argon dochází pouze k malým změnám v důsledku změny hrubosti povrchu. [11] Bae a kol. provedli GCMC simulace adsorpčních měření na některých zeolitech a MOF, výsledné BET plochy povrchu pro dusík a argon byly srovnatelné, přičemž výběr intervalu na izotermě pro výpočet byl proveden dle 1. a 2. kritéria konzistence. [12] Podobně GCMC simulace na 257 MOF Datar a kol. ukázaly, že při splnění všech čtyř kritérií konzistence jsou BET plochy většiny MOF pro dusík a argon srovnatelné. K větším rozdílům v hodnotách ale může docházet u některých materiálů, které

nemohou splnit 3. a 4. kritérium konzistence, především u těch s nižší plochou povrchu. [10] Měření BET plochy povrchu listů grafenu se štěrbinovými póry a energeticky homogenním povrchem, která provedli De Lange a kol. neukazují významný rozdíl mezi hodnotami pro dusík a argon. [13] Lopéz-Pérez a kol. navrhli modifikaci BET metody s odlišnou hodnotou molekulového průřezu plochy pro N_2 , rozdíl mezi hodnotami BET plochy mezoporézních vzorků pro N_2 a Ar získanými původní BET metodou se pohybovaly mezi 16 % a 21 %. [14] Islamoglu a kol. porovnali BET plochy povrchu devíti MOF se značně odlišnými vlastnostmi, plochy povrchu měřené pomocí dusíku byly nadhodnoceny u MOF s místy s odkrytým kovem a ultramikroporézních MOF i přestože použili kritéria konzistence. [15] Výsledky měření s dusíkem a argonem tedy u různých materiálů nemusí být srovnatelné, a srovnatelnost nemusí zajistit ani splnění všech čtyř kritérií konzistence.

Pro adsorbenty s nízkou plochou povrchu (méně než $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) je využíván krypton. Saturační tlak kryptonu při teplotě $T = 77,35 \text{ K}$ je velmi nízký, což umožňuje přesnější měření množství plynu vpouštěného do aparatury. Podobně jako u argonu, tato teplota je pod trojným bodem kryptonu a hodnoty tlaku nasycení p_0 a molekulového průřezu plochy a_s nejsou jednoznačné. Užití kryptonu je praktické pro charakterizaci adsorbentů o malé ploše povrchu, avšak výsledky nejsou konzistentní s měřeními využívajícími N_2 . [8]

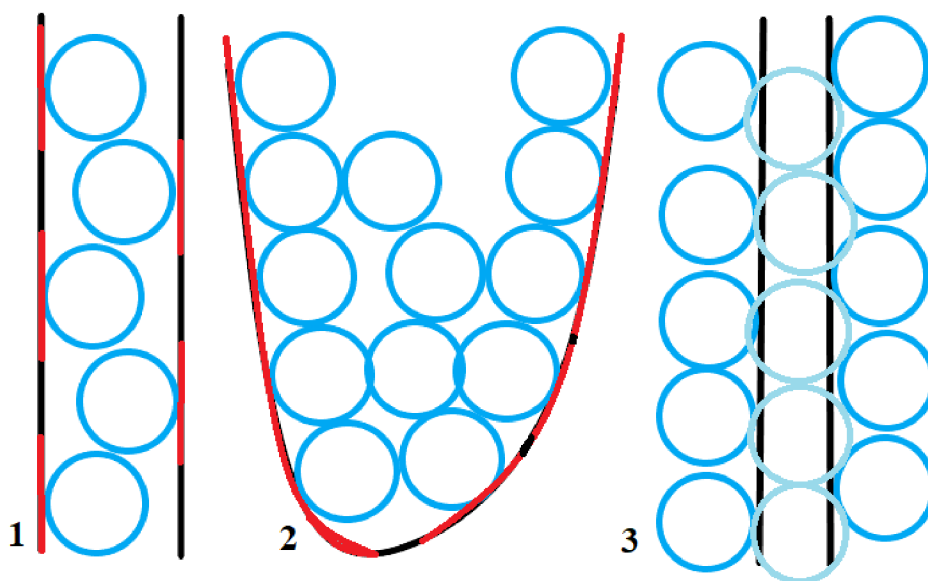
Charakterizace materiálů s velmi úzkými mikropóry je při kryogenických teplotách z pohledu termodynamiky značně limitována. Jako adsorptivum lze pro ultramikroporézní uhlíkové materiály využít CO_2 při teplotě $T = 273 \text{ K}$. Saturační tlak CO_2 při této teplotě je přibližně 3,5 MPa, tlak CO_2 v aparatuře nutný pro analýzu mikropórů se pohybuje v poměrně širokém intervalu, mezi 100 Pa a 100 kPa. Při vysoké teplotě a tlaku probíhá difuze velmi rychle, což umožňuje zkoumání úzkých mikropórů o šířce až 0,4 nm. Vzhledem k vysoké hodnotě saturačního tlaku p_0 je maximální dosažitelná hodnota relativního tlaku $p/p_0 \sim 0,03$, což limituje využití oxidu uhličitého na charakterizaci mikropórů o šířce nižší než 1 nm. Dále se také CO_2 často používá jen pro měření uhlíkových materiálů, a to vzhledem ke svému velkému kvadrupólovému momentu. [3]

1.4.4. Omezení metody sorpce plynu

Přesnost jakéhokoli měření je omezena řadou faktorů: chybou měřících přístrojů, lidskou chybou, náhodnými jevy i nedokonalostí samotné metody měření či výpočtu. Sorpce plynu není použitelná pro některé materiály. Metoda stanovení specifické plochy povrchu pomocí sorpce plynu má z principu několik omezení. [4, 8]

Sondové molekuly adsorbované na povrch látky mají nenulovou velikost. Velikostí molekul adsorptiva je daná rozlišovací schopnost metody sorpce plynu. Specifická plocha povrchu určená metodou sorpce plynu zahrnuje pouze plochu povrchu přístupnou molekulám adsorptiva. Povrch nerovností a mikropórů o průměru menším, než je průměr molekuly adsorptiva, není do měřené plochy povrchu zahrnut. Povrch uvnitř uzavřených pórů je taktéž ignorován. [4, 8]

Vlivem velikosti sondových molekul a tvaru povrchu může docházet k nadhodnocení nebo podhodnocení specifické plochy povrchu (viz Obrázek 4). Uvnitř úzkých mikropórů (1) dochází k podhodnocení plochy povrchu, molekuly jsou prakticky obklopeny a každá molekula reálně zabírá více plochy, než je standardní molekulový průřez plochy pro daný plyn. Ve větších mikropórech (2) mohou být díky zesílenému adsorpčnímu potenciálu za nízkých relativních tlaků adsorbovány další molekuly, aniž by se dotýkaly adsorbentu, tj. dochází v nich již ke vzniku multivrstvy. Plocha povrchu je tímto nadhodnocena. Ke značnému nadhodnocení specifické plochy povrchu dochází, pokud adsorbent tvoří mřížovité nebo podobné struktury, na něž se molekuly mohou adsorbovat z „vnější“ strany (3). Tento jev je typický pro metaloorganické struktury (MOF). [4, 5, 8]



Obrázek 4. Zkreslení specifické plochy povrchu povrchovými strukturami.

1.5. Měření adsorpčních izoterm

Adsorpční izotermy lze získat několika metodami měření: kalorimetrické, spektroskopické, gravimetrické a volumetrické. Nejběžněji používané jsou gravimetrické a volumetrické metody. Metody lze dále dělit na statické, u nichž jsou dílčí měření prováděna po ustavení rovnováhy, a kontinuální. Gravimetrické metody jsou vhodné pro měření za pokojové teploty, pro měření za kryostatických teplot jsou vhodnější volumetrické metody, které umožňují přesněji kontrolovat teplotu vzorku. V rámci této práce měření adsorpčních izoterm probíhalo v automatickém sorpčním analyzáru Autosorb iQ s využitím statické volumetrické metody. [4]

Základem statické volumetrické metody jsou výpočty adsorbovaného množství pomocí stavové rovnice plynu a měření tlaku v cele se vzorkem o známém objemu. Před měřením samotné adsorpční izotermy je provedeno měření mrtvého objemu měřicí cely. Měření adsorpční izotermy probíhá v jednotlivých krocích, kdy je do cely s adsorbentem z kalibrované dávkovací komory vpuštěno určité množství plynu a po ustálení adsorpční rovnováhy je určen tlak v cele. Po celou dobu je sledována teplota plynu v cele, která musí být konstantní. Sorpční analyzáry mohou být dále vybaveny celou pro kontinuální měření saturačního tlaku p_0 . [4, 16]

1.5.1. Postup měření adsorpční izotermy v autosorb iQ

1.5.1.1. Příprava k měření

Vzorek adsorbentu je při měření adsorpční izotermy umístěn v měřicí cele. Měřicí cely jsou úzké skleněné trubice, na jednom konci uzavřené nebo zakončené malou baňkou pro vzorek. Cely mohou být opatřeny zářezem pro umístění skleněné tyčinky. Před měřením jsou cely očištěny, důkladně vysušeny a je změřena jejich hmotnost. Pro měření celých adsorpčních a desorpčních izoterm je optimální použít takové množství vzorku, aby absolutní plocha povrchu vzorku v cele byla zhruba 15 až 20 m², minimum pro měření plochy povrchu je 1 až 5 m². Autosorb iQ je vybaven třemi typy cel, lišícími se průměrem: dostupné jsou cely o vnějším průměru 6, 9 a 12 mm. Aby byl mrtvý objem co nejnižší, je pro měření volena cela o nejmenším možném průměru, do které je možné umístit vhodné množství vzorku. Po vložení vzorku adsorbentu do cely je opět změřena její hmotnost. [16]

Adsorbent musí být před měřením izotermy zbaven vzdušné vlhkosti a dalších navázaných molekul plynu, které se na něj adsorbovaly při skladování. Autosorb iQ je vybaven dvěma stanicemi pro odplynění vzorku. Každá z těchto stanic má dva porty na cely, celkem tedy přístroj umožňuje odplynění až čtyř vzorků zároveň. Pokud je k jedné stanici připojena pouze jedna cela, druhý z portů musí být uzavřen zátkou. Při odplynění je vzorek vakuován a ohříván připojenou píčkou, doba trvání, teplota ohřevu a rychlost vakuování jsou nastaveny v programu ASiQwin. Při volbě parametrů je nutné brát ohled na typ vzorku. Vyšší teploty umožňují dokonalejší a rychlejší odplynění, teplota však musí být volena tak, aby při zahřívání nedošlo ke strukturálním změnám vzorku. Citlivé mikroporézní vzorky mohou být poškozeny i příliš rychlým zahříváním. U jemných prášků je nutné pomalejší vakuování (mód Fine Powder), aby bylo zabráněno nasátí vzorku do stanice. Doba trvání odplynění je volena s ohledem na vzorek a další parametry, obvykle se pohybuje v řádu hodin. Po ukončení programu je cela opět naplněna zvoleným plynem. [16]

Cela se vzorkem je po odplynění zvážena. Do cely následně může být vložena skleněná tyčinka pro snížení mrtvého objemu. Cela je připojena k jedné ze dvou měřících stanic na přístroji, při měření sorpční izotermy za kryogenických teplot je na stolek pod cely umístěna Dewarova nádoba s kryogenem. Vedle měřících cel je připojena sonda pro kontinuální měření saturačního tlaku p_0 . Stolek s Dewarovou

nádobou je posuvný, při měření je automaticky nadzvednut a celý se vzorkem se sondou pro měření p_0 jsou ponořeny do kryogenu. [16]

1.5.1.2. Průběh měření

V první části měření adsorpční izotermy je provedena zkouška těsnosti. Doporučená délka zkoušky je jedna minuta, je otestováno, zda jsou ventily těsně uzavřeny a do cely nevniká vzduch. Následně proběhne měření mrtvého objemu. Mrtvý objem se skládá ze dvou částí: přístrojový mrtvý objem není nutné měřit při každém použití, je však vhodné jej průběžně kalibrovat. Mrtvý objem měřicí cely je celkový objem uvnitř cely, který nezaujímá vzorek. Běžně je měřen pomocí helia. U některých typů vzorků je tato metoda nevhodná, helium se může adsorbovat v mikropórech či absorbovat. Při mnohonásobném měření sorpční izotermy téhož vzorku je možné měření mrtvého objemu provést pouze jednou a použít naměřenou hodnotu pro všechna následující měření. [16]

Po stanovení mrtvého objemu je cela odplyněna a ponořena do kryogenu. Po určité prodlevě (od 180 s do 1200 s) pro ustavení rovnováhy začíná měření bodů adsorpční izotermy. V dávkovací komoře o kalibrovaném objemu je připravena dávka adsorptiva, jehož množství je stanoveno měřením teploty a tlaku. Plyn je vpuštěn do cely se vzorkem a po prodlevě pro ustavení adsorpční rovnováhy je změřen tlak neadsorbovaného plynu. Přístroj zaznamenává množství adsorbovaného plynu v závislosti na relativním tlaku p/p_0 , hodnoty relativního tlaku, při kterých je zaznamenáno množství plynu (jednotlivé body izotermy jsou nastaveny před měřením). Měření desorpční rovnováhy probíhá podobným způsobem, přístroj odebírá plyn z cely do dávkovací komory a měří tlak neadsorbovaného plynu. [16]

1.6. Další metody studia povrchu pevných látek

1.6.1. Stereologie

Stereologie pro určení obecných vlastností porézní látky využívá přímé pozorování řezů materiálu. Analýzou obrazů látky lze získat řadu poznatků o topografii povrchu, distribuci, tvaru a velikosti pórů a hodnoty porozity a specifického povrchu látky. Analýza může probíhat manuálně, ale i zcela automatizovaně. Pořízení řady snímků paralelních rovin, od sebe vzdálených o vzdálenost srovnatelnou s hloubkou

pórů může nadále být využito pro sběr informací o vnitřní struktuře a vzájemném propojení pórů uvnitř látky. Na rozdíl od ostatních metod stereologie nevyužívá idealizovaných modelů a zjednodušení, informace získané stereologií jsou ale limitované a mnohé veličiny důležité pro praktické využití, jako je například permeabilita, nelze stereologií určit. Limitací je rozlišení snímku, specifická plocha povrchu měřená touto metodou je oproti hodnotám získaných metodami adsorpce plynu značně podhodnocena. [17]

Snímky pro analýzu lze pořizovat optickými i elektronovými mikroskopy. Optická mikroskopie je využitelná pro vyhodnocení velikosti, tvaru a stavu aglomerace částic větších než 0,8 μm . Elektronová mikroskopie využívá svazek elektronů fokusovaný elektromagnetickými čočkami na vzorek a díky vysokému rozlišení lze metody elektronové mikroskopie využít pro analýzu submikrometrických částic a povrchu porézních látek. Rozlišovací schopnost mikroskopu mimo jiné určuje rozsah velikostí pórů, které mohou být analyzovány. Rastrovací elektronové mikroskopy (SEM) poskytují obraz povrchu a jsou vhodnější pro analýzu topografie povrchu porézních látek. Výstupem transmisního elektronového mikroskopu (TEM) je 2D projekce, která nese informaci o vnitřní struktuře vzorku, ale může být obtížnější pro interpretaci. Maximální zvětšení a rozlišovací schopnost TEM je vyšší, zvětšení může dosahovat hodnoty až $5 \cdot 10^7$ u TEM oproti $1 \cdot 10^6$ – $2 \cdot 10^6$ u SEM, rozlišovací schopnost TEM může dosahovat až 50 pm oproti asi 0,5 nm u SEM. Snímané vzorky pro elektronovou mikroskopii musí být řádně upraveny. SEM vyžaduje, aby povrch vzorku byl vodivý. Vzorky určené pro TEM musí být velmi tenké (méně než 150 nm, v případě nutnosti velmi vysokého rozlišení až pod 30 nm). [17, 18]

1.6.2. Spektroskopické a difrakční metody

Řada technik pro získávání informací o chemickém složení, krystalické struktuře, textuře povrchu a porozitě využívá atak povrchu primárním či budícím zářením. Toto záření vyvolává uvolnění sekundárního záření, které je detekováno a nese informace o vlastnostech povrchu zkoumaného vzorku. Sekundární záření může být stejného nebo odlišného typu jako primární záření, může pocházet z povrchu látky nebo z celého objemu vzorku. Spektroskopické metody lze rozlišovat podle druhu záření, jehož energii, velikost intenzity, či úhlovou distribuci intenzity sledujeme na metody transmisní (primární záření procházející vzorkem), absorpční (primární záření pohlcené

vzorkem), reflexní (primární záření odražené od vzorku), difrakční (primární záření rozptýlené na vzorku) a emisní (sekundární záření emitované ze vzorku). Přehled některých technik je uveden v tabulce č. 2. [17, 19]

Tabulka 1: Přehled vybraných spektroskopických metod analýzy povrchů. [19, 20, 21]

Zkratka	Název	Primární záření	Sekundární záření	Původ informace	Využití
AES	Augerova elektronová spektroskopie	Svazek elektronů	Emitované Augerovy elektrony	vnějších 5–50 Å povrchu vzorku	Prvková analýza, analýza defektů, tenkých filmů
LEED	Nízkoenergetická elektronová difrakce	Svazek elektronů	Difraktované elektrony	Povrch vzorku	Analýza symetrie povrchové struktury, velikosti a rotace adsorbátu, zobrazení povrchu vzorku na atomární úrovni
-	Ramanova spektroskopie	Svazek fotonů	Fotony rozptýlené Ramanovým rozptylem	Povrch vzorku do hloubky 1 μm	Stanovení vibračních a rotačních režimů molekul, analýza složení a vlastností povrchu
UPS	Ultrafialová fotoelektronová spektroskopie	Ultrafialové záření	Emitované elektrony	Povrch vzorku do hloubky 5 nm	Analýza prvkového složení, elektronové struktury, studium adsorpce na kovech
XPS, ESCA	Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu	RTG záření	Emitované elektrony	Povrch vzorku do hloubky 10 nm	Identifikace prvků včetně oxidačních stavů a typů vazeb
XRD	Rentgenová difrakce	RTG záření	Difraktované RTG fotony	-	Analýza krystalické struktury
ISS	Spektroskopie odražených iontů	Ionty vzácných plynů	Odražené ionty	Vnější atomární vrstva	Prvková analýza vnější atomové vrstvy
SIMS	Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů	Svazek iontů	Ionty vyražené z povrchu	Povrch vzorku	Analýza struktury a chemického složení hladkých, pevných vzorků
-	Mössbauerova spektroskopie	Gamma záření	Fotony γ vyzářené deexcitovanými jádry atomů	-	Analýza fázového složení a magnetických vlastností vzorků obsahujících vybrané prvky

1.6.3. Permeametrie

Metoda permeametrie využívá ustálené proudění tekutiny skrz porézní zátku nebo stlačené práškové lože pro určení struktury jejích pórů. Odpor vůči toku tekutiny je funkcí specifické plochy povrchu zátky. Permeametrická měření mohou být

provedena s využitím kapaliny i plynu. Mechanismus toku plynu při nízkém a vysokém tlaku se liší. [4, 17]

Za tlaku a teploty odpovídajících běžným podmínkám, je-li střední volná dráha molekul plynu menší než průměr kanálů v zátce či práškovém loži, je tok plynu popsán Hagenovým-Poiseuilleovým zákonem. Molekuly plynu jsou krátkodobě (asi 10^{-13} s) adsorbovány na stěnách kanálů, tvořených póry nebo prostorem mezi částicemi práškového materiálu. Po opuštění povrchu tyto molekuly získávají rychlost ve směru toku plynu srážkami s ostatními molekulami, čímž se snižuje celková rychlost toku plynu. Efekt tření se zvyšuje s poměrem plochy povrchu stěn kanálů vůči objemu kanálů. Plocha povrchu kanálů může být určena pomocí rychlosti proudění a gradientu tlaku plynu. [4]

Pokud je střední volná dráha molekul plynu srovnatelná s průměrem kanálů, k srážkám molekul plynu se stěnami kanálů dochází přibližně stejně často jako k vzájemným srážkám molekul plynu. V celém průřezu kanálů je frekvence srážek přibližně stejná, proudící plyn se tedy na stěnách kanálů nezpomaluje vůči plynu proudícímu uprostřed kanálů. Plyn se chová, jako kdyby mezi jím a povrchem pevné látky neexistovalo tření. [4]

Při velmi nízkých tlacích je střední volná dráha molekul větší než průměr kanálů. Srážky molekul plynu se stěnami kanálů převažují nad vzájemnými srážkami molekul plynu. Mechanismus proudění plynu skrz zátku je podobný difuzi. [4]

Výsledky měření s různými typy proudění plynu se liší. Při Poiseuilleově proudění za vysokého tlaku se plyn uvnitř slepých pórů téměř nepohybuje, výsledkem měření je plocha povrchu vnější obálky částic, nezahrnující plochu povrchu uvnitř slepých pórů. Měření za středního tlaku již zahrnují plochu povrchu větších slepých pórů, velmi malé slepé póry jsou ignorovány. Měření difuzního proudění plynu za nízkých tlaků lze získat plochu povrchu i malých slepých pórů, výsledky jsou srovnatelné s hodnotami získanými metodou BET. Permeametrická měření vyžadují, aby kanály měly srovnatelnou velikost. Průměr největších kanálů by neměl být více než dvojnásobným oproti průměrnému průměru kanálů, v opačném případě dochází k značným chybám. [4, 17]

1.6.4. Smáčecí kalorimetrie

Metoda smáčecí kalorimetrie je založena na stanovení změny entalpie, ke které dochází při ponoření vysušeného vzorku do kapaliny. Entalpie smáčení je přibližně úměrná celkové ploše povrchu vzorku včetně vnitřní plochy mikropórů, je závislá na chemickém složení vzorku i kapaliny a je ovlivněna texturou povrchu. Pro stanovení plochy povrchu je nutná znalost plošné entalpie smáčení odplyněného vzorku v kapalině. Plošnou entalpii smáčení lze měřit pomocí referenčního vzorku o známé ploše povrchu, který má podobnou strukturu povrchu jako vzorek a je ponořen do kapaliny za stejných podmínek. Použitá kapalina je obvykle voda, pro hydrofobní pevné látky lze využít organické látky jako například benzen. [17]

Plochu povrchu nezahrnující mikropóry lze měřit modifikovanou metodou Harkinse a Jury, kdy je do kapaliny ponořen vzorek již předem pokrytý vrstvou adsorbátu (jedná se o tutéž látku jako je smáčecí kapalina) a mikropóry jsou zaplněny. Tato metoda nevyžaduje předchozí experiment na referenčním vzorku a jediná veličina, která musí být známa pro výpočet specifické plochy povrchu pevné látky je povrchové napětí rozhraní mezi kapalinou a párou. Metody smáčecí kalorimetrie jsou velmi citlivé na čistotu smáčecí kapaliny, rozpuštěné nečistoty silně navázané na adsorbent mohou tvořit velký rozdíl v naměřeném teple. Významné rozdíly v hodnotách plošné entalpie smáčení tvoří i vnitřní napětí. Dva vzorky z chemického hlediska totožného materiálu, ale vyrobené jiným způsobem nebo mající jinou historii nemusí vykazovat stejné hodnoty plošné entalpie smáčení. Totéž platí pro vzorky téže látky s odlišnou strukturou pórů kvůli rozdílům v potenciální energii uvnitř pórů. [4, 17]

1.6.5. Rtuťová porozimetrie

Metoda rtuťové porozimetrie je určena pro stanovení distribuce velikosti pórů, porozity vzorku a také hustoty porézní látky. S využitím některých modelů lze stanovit i distribuci velikostí částic práškových materiálů, permeabilitu a další veličiny popisující strukturu pórů. Jde o destruktivní metodu, při měření je na vzorek vyvíjen tlak přesahující 4 atmosféry a v pórech zůstává nezanedbatelné množství rtuť. Velikost zkoumaných pórů je limitována, nejmenší detekovatelné póry mají průměr 3 nm. Největší stanovitelné póry mají průměr asi 1 mm, což je dáno vysokou hustotou a tím i vysokým hydrostatickým tlakem samotné rtuť. Výhodou je vysoká rychlost měření [4]

Metoda je založena na postupném zvyšování tlaku nesmáčivé intruzní kapaliny, která je zvyšujícím hydrostatickým tlakem vtlačována do pórů od největších po nejmenší. Graf objemu vtlačené rtuti v závislosti na tlaku se nazývá porozimetrická křivka neboli porogram. Měření se skládá ze dvou fází, při nichž je nejdříve tlak rtuti zvyšován od minimální hodnoty po maximální, a následně snižován zpět. Křivka znázorňující změnu objemu za zvyšujícího se tlaku se nazývá intruzní křivka, extruzní křivka vyjadřuje změnu objemu za snižujícího se tlaku. Analýzou tvaru porozimetrické křivky lze stanovit distribuci velikostí pórů. Všechny porozimetrické křivky vykazují hysterezi kvůli rozdílnosti kontaktního úhlu mezi rtutí a vzorkem při intruzi a extruzi. Po ukončení cyklu měření zůstává ve vzorku zachycena rtuť, porozimetrická křivka se uzavírá až po několika cyklech intruze-extruze, kdy je v pórech zanecháno maximální množství rtuti. [4]

2. Experimentální část

2.1. Standardní referenční vzorek

V rámci této práce byl pro ověření správnosti a přesnosti přístroje využit standardní referenční vzorek granulovaného oxidu hlinitého (Al_2O_3) s vysokou specifickou plochou povrchu SARM 2005 výrobce Anton Paar QuantaTec. Při měření specifické plochy povrchu vícebodovou BET metodou využitím N_2 za teploty 77,4 K jsou výrobcem referenčního vzorky garantovány tyto údaje:

Specifická plocha povrchu: $a_{\text{sr}} = 97,82 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Opakovatelnost $\sigma_{\text{r}} = \pm 2,68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Reprodukovatelnost $\sigma_{\text{R}} = \pm 2,72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

95% limit reprodukovatelnosti $\sigma_{\text{R}95\%} = \pm 7,53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

[22]

2.2. Příprava vzorků Fe_2O_3

Termická dekompozice prekurzorů je poměrně levnou a přímočarou metodou přípravy nanočásticových prášků Fe_2O_3 o vysoké specifické ploše povrchu ($10\text{--}300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Jedním z těchto prekurzorů je dihydrát šřavelanu železnatého, jenž byl využit v rámci této práce. Složení produktů dekompozice závisí na experimentálních podmínkách. Těmito podmínkami jsou teplota, přičemž záleží na způsobu ohřevu a době expozice vysokým teplotám, atmosféra (přítomnosti kyslíku, vodních par) i množství prekurzoru. Při dekompozici šřavelanu železnatého v oxidační atmosféře byla různými autory prokázána přítomnost hematitu, maghemitu a amorfního Fe_2O_3 . [7, 24]

Poměr hematitu a maghemitu do značné míry závisí na tloušťce vrstvy prekurzoru. Za dané teploty existuje kritická tloušťka, pod kterou má prášek v celém objemu vzorku přístup ke vzdušnému kyslíku a reakce probíhá za konstantní teploty. Za těchto podmínek je výsledným produktem reakce hematit. Při větším množství vzorku o větší tloušťce nemá spodní vrstva prášku dostatečný přísun kyslíku po celou dobu reakce. Po rozkladu horní vrstvy vzorku dochází k difuzi vzdušného kyslíku

do spodní vrstvy a prudkému nárůstu teploty, tzv. exoejektu. Mezi produkty dekompozice se objevuje zvýšené množství maghemitu. [7, 24]

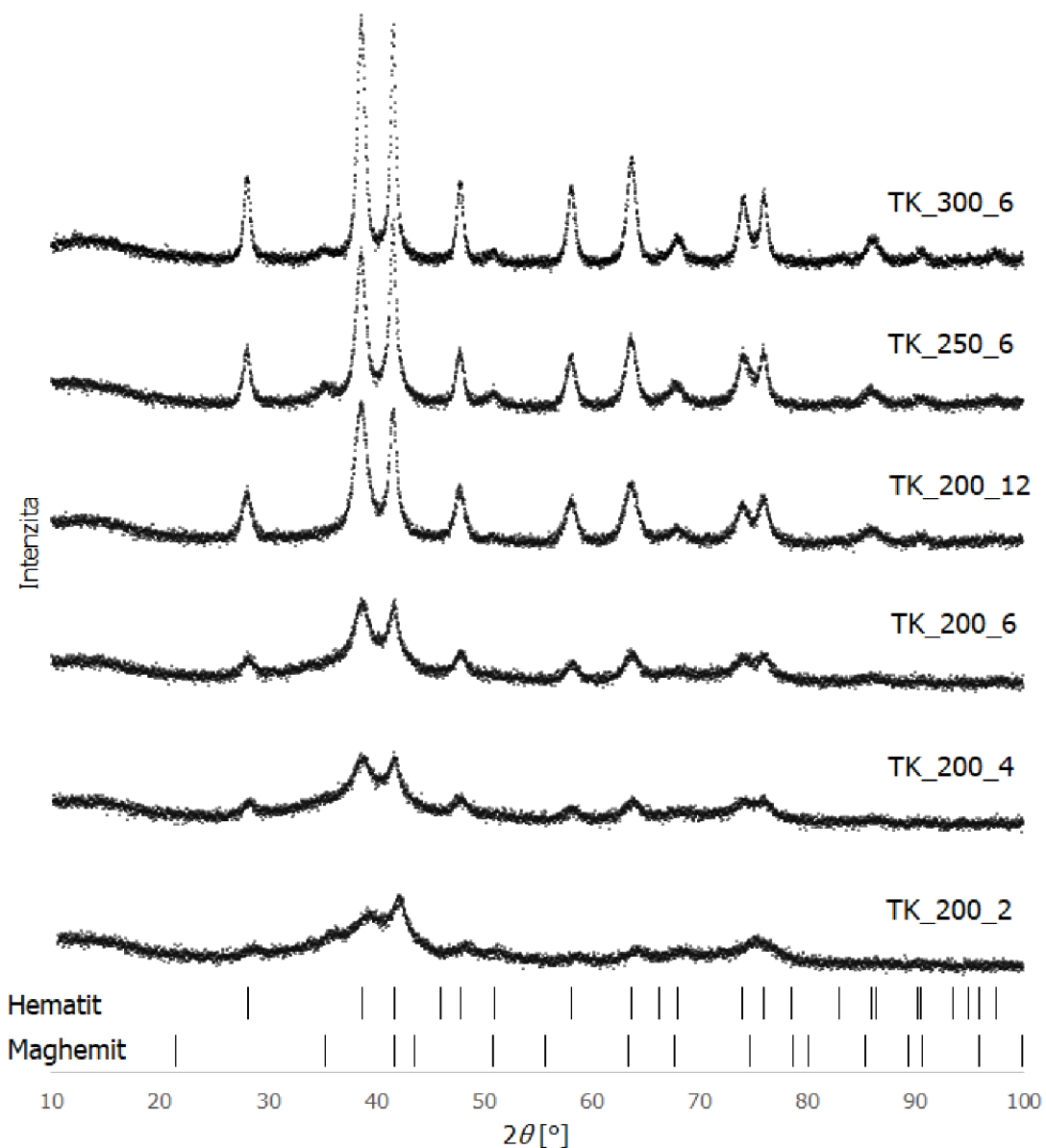
Termickou dekompozicí šřavelanu železnatého (Sigma Aldreich) za různých podmínek byla připravena šestice vzorků. Pro každý vzorek bylo naváženo cca. 900 miligramů prekursoru, který byl následně homogenizován v achátové misce, nasypán do dvou keramických vaniček ve vrstvě o tloušťce 2 mm a žihán v peci (LAC LE 05/11). Doba a teplota žihání pro každý vzorek jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Tabulka 2: Čas a teplota žihání vzorků Fe_2O_3 .

Vzorek	Doba žihání [h]	Teplota [°C]
TK_200_2	2	200
TK_200_4	4	200
TK_200_6	6	200
TK_200_12	12	200
TK_250_6	6	250
TK_300_6	6	300

2.3. XRD vzorků Fe_2O_3

Pro ověření, že vzorky obsahují pouze oxidy železité, byla využita rentgenová prášková difrakce. Na obrázku 5 jsou vykresleny experimentálně získané difraktogramy. Pozice čar odpovídají známým pozicím píků hematitu a maghemitu. Na difraktogramech vzorků TK_200_2, TK_250_6 a TK_300_6 jsou rozeznatelné nízké píky pro $2\theta = 35^\circ$ a $2\theta = 50,5^\circ$ specifické pro maghemit. Přítomnost maghemitu u všech vzorků naznačuje vzájemný vztah výšek píků pro $2\theta = 38,5^\circ$ a $2\theta = 41,5^\circ$. Z tvaru difraktogramů, respektive z šířky píků, která se s narůstající dobou a teplotou žihání vzorku snižuje, lze odhadnout, že se s teplotou a časem žihání zvyšuje střední velikost koherentních domén vzorků. U vzorků žiháných za nižší teploty a po kratší dobu lze očekávat menší velikost částic, případně vyšší podíl amorfni fáze Fe_2O_3 , a tedy vyšší specifickou plochu povrchu. U vzorku TK_200_2 s nejširšími difrakčními čarami bylo také změřeno Mössbaurovské spektrum.

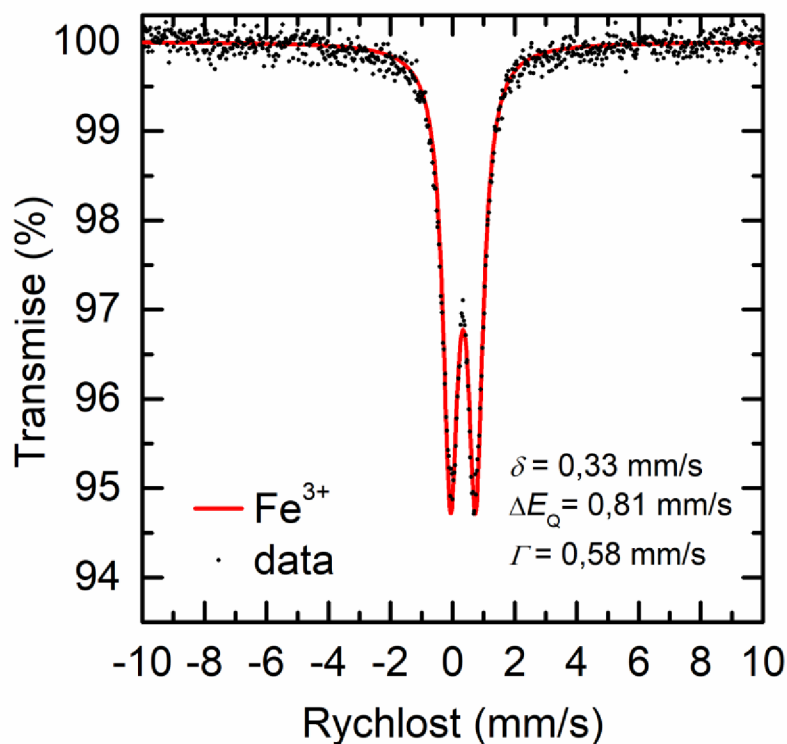


Obrázek 5: Difraktogramy vzorků Fe₂O₃.

2.4. Mössbauerova spektroskopie

Na obrázku 6 je vykresleno Mössbauerovské spektrum vzorku TK_200_2. Ve spektru je fitován jeden dublet odpovídající vysokospinovému Fe³⁺ v oktaedrických pozicích, což značí, že všechny prekursor je již po dvou hodinách žihání při teplotě 200 °C rozložen. Uveden je izomerní posun δ a kvadrupólové štěpení ΔE_Q dubletu. Nepřítomnost magnetických sub spekter (sextetů) společně s uvedenými parametry dubletu ukazuje na přítomnost amorfního Fe₂O₃ nebo superparamagnetických nanočástic hematitu a maghemitu. Pro přesnější určení fázového složení, respektive určení obsahu amorfni a krystalické fáze Fe₂O₃ by bylo nutné využití nízkoteplotní

Mössbauerovy spektroskopie v externím magnetickém poli. Nicméně, důkladná fázová analýza není předmětem této práce.



Obrázek 6: Mössbauerovské spektrum vzorku TK_200_2

2.5. Příprava vzorků na adsorpční měření

Vzorky byly váženy před odplyněním a po odplynění na analytické váze RADWAG AS 310.34. Před měřením sorpčních izoterm byly odplyněny na odplyňovací stanici sorpčního analyzátoru Autosorb iQ, parametry odplynění pro oba typy vzorků jsou uvedeny v tabulce 3. Cely byly vakuovány v módu FinePowder, aby se zabránilo případné elutriaci.

Tabulka 3: Parametry odplynění vzorků.

SARM 2005			Fe ₂ O ₃		
Cíl. teplota [°C]	Rychlost [°C·min ⁻¹]	Čas [min]	Cíl. teplota [°C]	Rychlost [°C·min ⁻¹]	Čas [min]
300,00	2,00	180	120,00	3,00	120
25,00	10,00	1200	25,00	5,00	720

2.6. Využití příslušenství CryoSync

Příslušenství CryoSync bylo použito na pracovišti Katedry experimentální fyziky poprvé, tudíž je zde uveden podrobnější popis a návod k obsluze. CryoSync je kryostatické příslušenství k sorpčním analyzátorům Autosorb iQ, které umožňuje měření izotermické sorpce v širokém rozsahu kryogenních teplot s použitím snadno dostupného kapalného dusíku jako kryogenu. Zařízení umožňuje provádět dlouhodobá měření (s trváním více než 50 hodin při teplotě 87,3 K bez volitelného doplnění kryogenu) za přesně regulované teploty s teplotní stabilitou $\pm 0,005$ K. Výrobce uvádí vysokou stabilitu teploty v zařízení jako jednu z hlavních výhod, stabilní teplota je důležitá mimo jiné kvůli teplotní závislosti tlaku nasycení p_0 . Zejména argon je vůči změnám teploty velmi citlivý, zajištěná konstantní teplota tedy může zabránit chybám nebo nutnosti kontinuálního měření p_0 . Přístroj je určen zejména pro sorpční měření při teplotě varu argonu (87,3 K), software umožňuje nastavení teploty v rozsahu 82 K až 115 K. Přístroj tvoří alternativu k nákladnému a hůře dostupnému kapalnému argonu a ke konvenčním kompresorovým kryostatům o vysoké pořizovací ceně. [24]

CryoSync reguluje teplotu vysoce stabilního izolovaného termostatického bloku umístěného v Dewarově nádobě naplněné tekutým dusíkem. Uvnitř kovového termostatického bloku s ohřivačem je umístěna cela se vzorkem. Teplota termostatického bloku je nepřetržitě monitorována čidlem a zpracovávána softwarem, který ovládá přívod energie k ohřivači a zajišťuje konstantní teplotu. [24]

2.6.1. Příprava k měření s CryoSync

Stejně jako při běžném měření adsorpční izotermy na přístroji Autosorb iQ bez dalšího příslušenství, měřicí cela bez vzorku a se vzorkem musí být zvážena a vzorek odplyněn. CryoSync využívá vlastní měřicí cely s širší, tvarovanou baňkou, do nichž je vhodné umístit větší množství vzorku oproti běžným celám. K dispozici jsou cely o vnějším průměru 6 mm a 9 mm. Po odplynění je cela se vzorkem zvážena, do cely je vložena skleněná tyčinka. CryoSync je složen následujícím způsobem:

1. Na stolec pro Dewarovu nádobu v přístroji Autosorb iQ je umístěna prázdná, čistá Dewarova nádoba. Na dno nádoby je pomalu zasunut chladič. Kabel k chladiči je určen pro držení při zasouvání.

2. Na celu se vzorkem je nasunuta kovová krytka o průměru otvoru odpovídajícím průměru cely tak, aby část krytky o menším průměru směřovala dolů. Cela s krytkou je vložena do dutiny chladiče a na celu je nasunuto izolační víko s otvorem určeným pro daný průměr cely.
3. Na celu je připojen adaptér určený pro daný průměr cely. Na adaptér je připojena kovová hadička, jejíž druhý konec je připojen ke stanici 1 přístroje Autosorb iQ.
4. Kabel chladiče je připojen ke kontrolní stanici CryoSync. Kontrolní stanice je připojena přes port USB k PC.

[25]

CryoSync využívá také vlastní program, CryoSyncWin. Po připojení stanice CryoSync k PC musí být v programu CryoSyncWin tlačítkem *Connect* stanice připojena k softwaru. Samotné měření adsorpční izotermy je ovládáno přes program ASiQwin. CryoSync V programu ASiQwin je při využití příslušenství CryoSync nutné specifikovat následující parametry:

- *External Equipment*: Cryostat/CryoSync.
- *Adsorbate Gas*: Argon87.
- *Temp*: Cílovou teplotu analýzy (87,3 K) je nutné nastavit ručně.
- *P0 Options*: UserEntered.
- *P0 Value*: Saturační tlak p_0 tlaku za měřící teploty. Hodnota může být vypočtena v programu CryoSyncWin v záložce Vapor Pressure Calculator.
- *Stations*: Stanice 1.

Obrázek 7: Parametry měření s CryoSync v rozhraní ASiQwin, záložka Common.

- *Void Volume Mode*: Helium Measure
- *He Removal Time*: 30–120 min. Pro mikroporézní vzorky je vhodný delší čas, nejméně 90 min.
- *Analysis Mode*: Standard

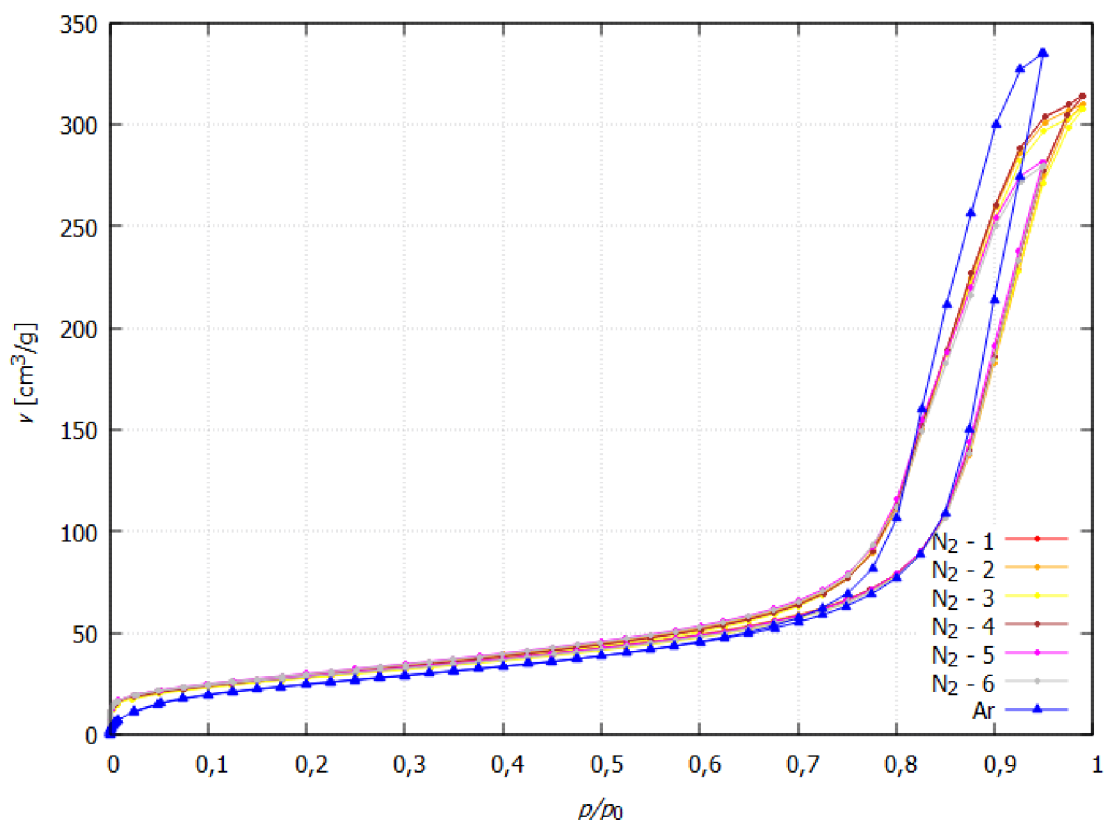
Obrázek 8: Parametry měření s CryoSync v rozhraní ASiQwin, záložka Station 1/Analysis.

Přibližně 30 minut po potvrzení startu analýzy, tj. po změření prázdného (mrtvého) objemu měřicí cely při pokojové teplotě se zobrazí programové okno. Zde je nutné zadání doby, kterou bude systém čekat, než se stabilizuje teplota chladiče. Je doporučeno 60 až 90 minut. Po potvrzení je Dewarova nádoba pomocí nálevky naplněna kapalným dusíkem. Plastová nálevka je nasunuta do nástavce. Nástavec je umístěn mezi izolační víko a Dewarovu nádobu tak, aby směřovala proti kabelu od chladiče. Během doby chlazení klesne teplota termostatického bloku v Dewarově nádobě a díky zpětné vazbě poskytované čidlem teploty se ustálí na požadované hodnotě. Po uplynutí zadané doby proběhne měření prázdného objemu za snížené teploty a sorpční izotermy běžným způsobem. [25]

3. Výsledky a diskuse

3.1. BET plocha povrchu standardních referenčních vzorků

Za podmínek uvedených výrobcem bylo provedeno šest měření adsorpční izotermy a specifické plochy povrchu metodou BET standardních referenčních vzorků SARM2005. Těmito měřeními byla ověřena správnost, přesnost a opakovatelnost měření na námi užívaném přístroji. Dále bylo provedeno jedno měření, při kterém bylo jako adsorptivum použit argon za teploty 87 K. Naměřené izotermy jsou vykresleny na obrázku č. 9.



Obrázek 9: Adsorpční izotermy vzorků SARM 2005.

Dle očekávání mají sorpční izotermy měřené dusíkem téměř identický tvar, což ukazuje na dobrou reprodukovatelnost měření. Adsorpční izotermy u měření č. 5 a 6 jsou zakončeny za nižšího relativního tlaku oproti izotermám 1 až 4, ale v oblasti relativních tlaků používané pro výpočet BET plochy povrchu není znatelný žádný výrazný rozdíl v průběhu. Všechny sorpční izotermy včetně izoterm měřené argonem za teploty 87 K mohou být klasifikovány jako typ IV (a) s hysterezí typu H2 (b). V oblasti zaplňování mikropórů, za velmi nízkého relativního tlaku má adsorpční izoterma měřená pomocí argonu mírnější průběh oproti izotermám měřených pomocí N_2 , ukazující na menší interakci (hodnotu konstanty C) mezi Ar a povrchem.

Výsledky měření BET plochy povrchu a_s referenčního vzorku pomocí N_2 jsou uvedeny v tabulce č. 4. Hodnoty byly získány postupem popsaným v teoretické části. V tabulce jsou uvedeny naměřené hodnoty a_s , průměrná hodnota \bar{a}_s , nejistota typu A u_A určena jako výběrová směrodatná odchylka, nejistota korigovaná pro menší počet měření $u_{Ak68} \%$ a rozšířená nejistota $u_{Ak95} \%$.

Tabulka 4: Specifická plocha povrchu SARM2005.

Měření	a_s [m ² ·g ⁻¹]
1	102,095
2	103,021
3	100,268
4	101,969
5	103,065
6	101,799
<hr/>	
\bar{a}_s [m ² ·g ⁻¹]	102,0
u_A [m ² ·g ⁻¹]	0,5
u_{Ak68} % [m ² ·g ⁻¹]	0,6
u_{Ak95} % [m ² ·g ⁻¹]	1,1

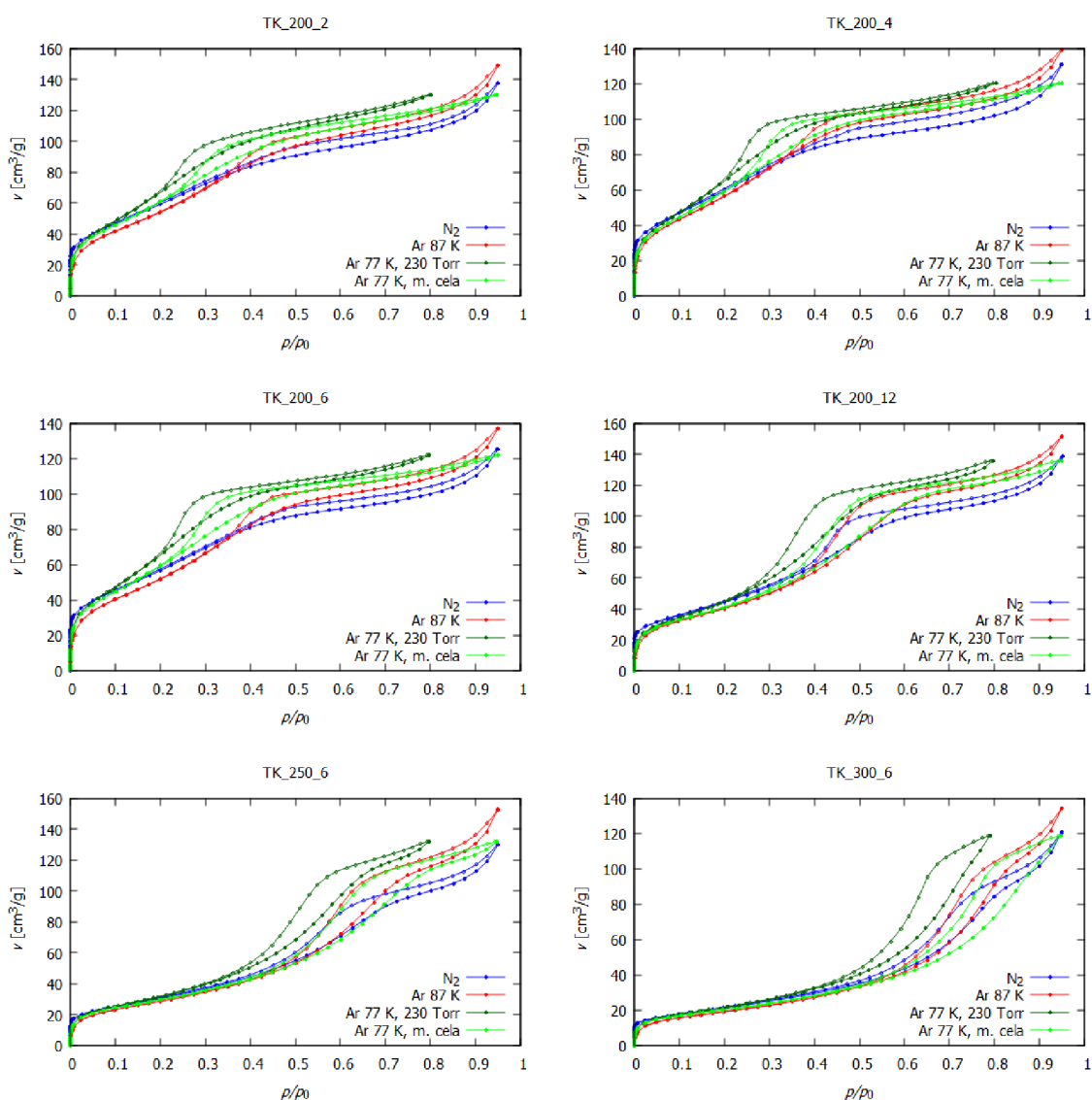
Naměřená specifická plocha povrchu SARM 2005 je $a_s = (102,0 \pm 1,1) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, což je hodnota v rámci limitu reprodukovatelnosti 95 % udávaného výrobcem $a_{sR} = (97,82 \pm 7,53) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Výsledkem měření s využitím argonu jako adsorptiva je hodnota BET plochy povrchu $a_{sAr} = 82,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, tedy o cca. 16 % nižší.

3.2. BET plocha povrchu Fe₂O₃

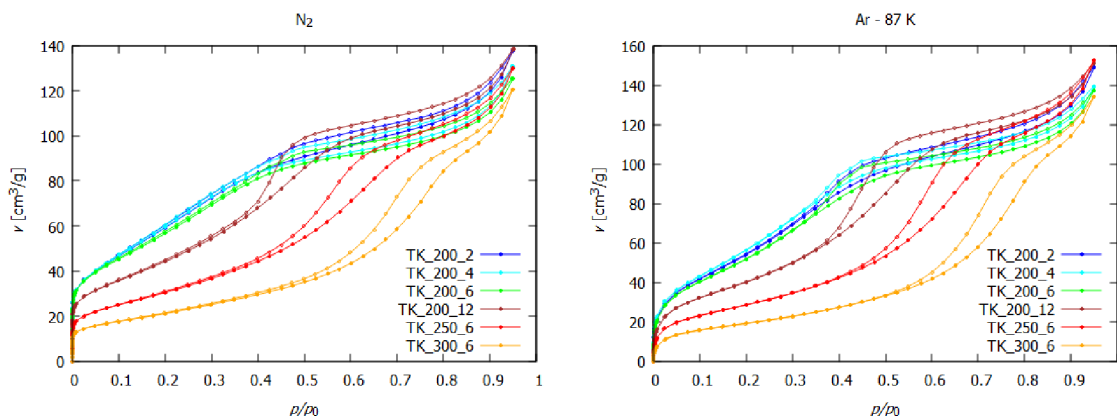
BET plochy povrchu pro všechny vzorky Fe₂O₃ byly měřeny čtyřmi způsoby: pomocí N₂ za teploty 77 K, Ar za teploty 87 K, Ar za teploty 77 K s měřicí celou pro stanovení tlaku p_0 a s Ar za teploty 77 K s nastavenou hodnotou $p_0 = 230$ Torr. Sorpční izotermny byly měřeny v maximálním rozsahu ($p/p_0 = 1 \cdot 10^{-5} - 0,95$), s 99 měřenými body. S využitím N₂ byla pro každý vzorek provedena tři měření, ostatními způsoby (s Ar za 87 K, 77 K s měřicí p_0 celou a 77 K bez p_0 měřicí cely) bylo z důvodu časové náročnosti měření provedeno pouze jedno měření. Naměřené sorpční izotermny pro všechny vzorky Fe₂O₃ jsou vykresleny na obrázku č. 10. Podobně jako u vzorku SARM 2005 byly se všemi adsorptivy naměřeny izotermny typu IV (a), i když prudký nárůst adsorbovaného objemu plynu za nízkého relativního tlaku u některých vzorků (např. TK_200_2) ukazuje také na možnou mikroporozitu. U všech argonových izoterm je tento nárůst mírně pomalejší, největší rozdíl oproti adsorpčním izotermám naměřených s N₂ vykazují izotermny měřené s argonem za teploty 87 K. Izotermny N₂ a Ar při 87 K mají podobný tvar, izotermny Ar 87 K mají znatelnější inflexní bod B a za vyšších relativních tlaků je na vzorek adsorbován větší objem plynu. Průběh izotermem Ar 77 K se odlišuje absencí zrychleného nárůstu množství adsorbovaného plynu při vysokém relativním tlaku.

Na obrázku č. 11 jsou do jednoho grafu vykresleny sorpční izotermy všech vzorků naměřené daným plynem. Sorpční izotermy N₂ a Ar 87 K vzorků TK_200_2, TK_200_4 a TK_200_6 jsou si tvarově velmi podobné, odlišné průběhy izoterem dalších vzorků ukazují na změny mezoporézní struktury, ke kterým začíná docházet po intenzivnějším žihání.

Hysterezní křivky izoterem lze u vzorků připravených žiháním po kratší dobu a za nižších teplot (TK_200_2, TK_200_4 a TK_200_6) klasifikovat jako typ H4, u ostatních vzorků tvar hysterezní křivky přechází spíše v typ H3 či H2(b).



Obrázek 10: Sorpční izotermy Fe₂O₃.

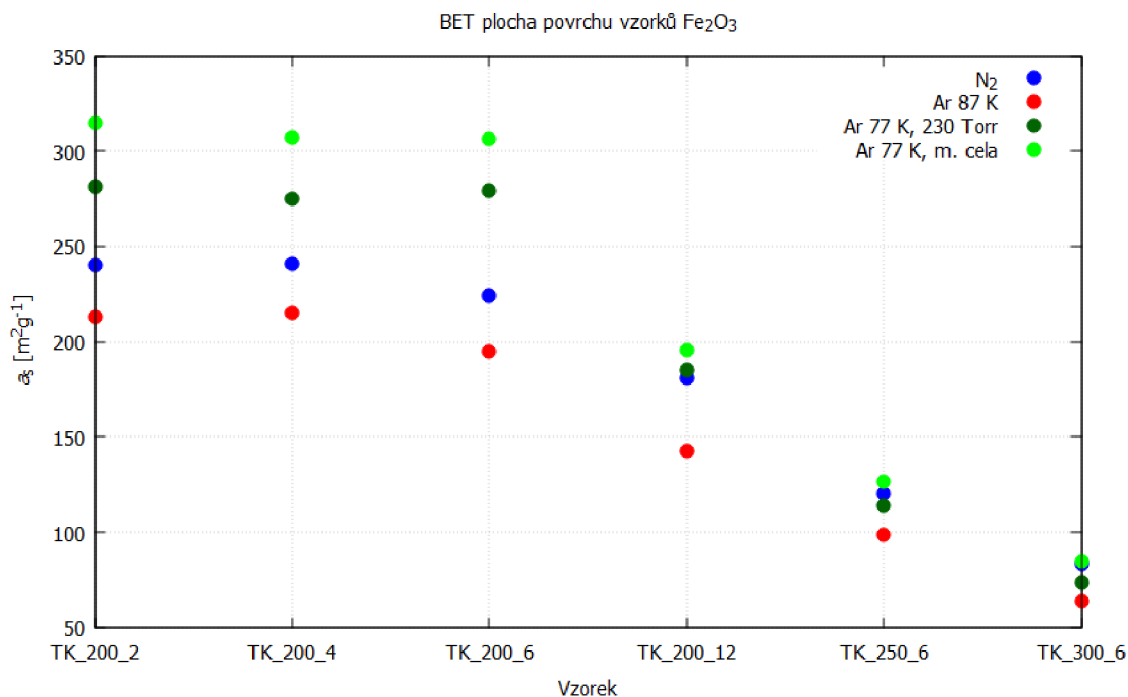


Obrázek 11: Porovnání sorpčních izoterem vzorků.

BET plochy povrchu byly vypočteny v programu ASiQwin v oblasti relativního tlaku zvolené automaticky softwarem v souladu s prvními dvěma kritérii konzistence navrženými Rouquerolem a kol. [9] BET grafy s fitovanou lineární funkcí na intervalu izotermy použitým pro výpočet BET plochy povrchu jsou pro každé měření vykresleny v příloze 1. V tabulce č. 5 jsou shrnuty naměřené hodnoty BET plochy povrchu jednotlivých vzorků pro všechna adsorptiva. Číslo v závorce u měření s dusíkem značí číslo měření, P označuje průměr z těchto tří měření. Vzorky TK_200_2, TK_200_4 a TK_200_6 vykazují podobné hodnoty BET plochy povrchu, což společně se vzájemnou podobností jejich sorpčních izoterem naznačuje podobnou porézní strukturu. U dalších vzorků se specifická plocha povrchu v souladu s předchozími výsledky v literatuře vlivem žíhání snižuje. [23] Graficky jsou hodnoty znázorněny na obrázku 12. Graf na obrázku 12 neobsahuje chybové úsečky. Jelikož jednotlivá měření jsou velmi časově náročná, nebylo možné nasbírat dostatečný statistický soubor v rámci této práce. Lze přihlídnout k reprodukovatelnosti měření referenčního vzorku, kde zjištěná chyba měření je $1,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Takto stanovené chybové úsečky jsou menší než symboly bodů grafu.

Tabulka 5: Výsledky měření BET plochy povrchu Fe_2O_3 .

Vzorek	$a_{\text{sN}_2(1)}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$a_{\text{sN}_2(2)}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$a_{\text{sN}_2(3)}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$a_{\text{sN}_2(P)}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$a_{\text{sAr}87}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$a_{\text{sAr}77\text{set}}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	$a_{\text{sAr}77\text{cela}}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
TK_200_2	241,3	238,7	240,1	240,0	213,3	281,3	315,0
TK_200_4	242,4	237,5	242,1	240,6	215,1	275,4	307,1
TK_200_6	228,0	223,3	222,0	224,4	194,8	279,1	306,5
TK_200_12	181,2	180,4	181,1	180,9	142,4	184,8	195,4
TK_250_6	118,0	122,1	121,7	120,6	98,7	114,1	126,5
TK_300_6	80,6	84,6	84,1	83,1	63,9	73,5	84,5



Obrázek 12: BET plocha povrchů vzorků pro různá adsorptiva.

Zbývající dvě kritéria konzistence byla ověřena po provedení všech měření. Splnění třetího kritéria konzistence bylo ověřeno následujícím způsobem. Statistickou monovrstvu n_m lze z naměřených hodnot BET plochy povrchu vypočítat pomocí rovnice (4). Adsorbovaný objem plynu lze následně vyjádřit jako součin statistické monovrstvy a molárního objemu plynu za standardních podmínek V_m , platí tedy

$$v = \frac{a_s V_m}{a_m N_A}. \quad (7)$$

Třetí kritérium je splněno, pakliže relativní tlak odpovídající dané hodnotě BET plochy povrchu spadá do intervalu relativního tlaku použitého pro výpočet. Díky monotónnosti izotermy na zkoumaném intervalu lze porovnat přímo adsorbovaný objem v odpovídající dané hodnotě BET plochy povrchu s adsorbovaným objemem plynu v krajních bodech intervalu. Hodnoty v vypočítané pomocí vztahu (7) a splnění třetího kritéria při jednotlivých měřeních jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6: Třetí kritérium konzistence.

Vzorek	N ₂ (měření 1)		N ₂ (měření 2)		N ₂ (měření 3)	
	v [cm ² ·g ⁻¹]	splněno	v [cm ² ·g ⁻¹]	splněno	v [cm ² ·g ⁻¹]	splněno
TK_200_2	55,4	ANO	54,8	ANO	55,2	ANO
TK_200_4	55,7	ANO	54,6	ANO	55,6	ANO
TK_200_6	52,4	ANO	51,3	ANO	51,0	ANO
TK_200_12	41,6	ANO	41,4	ANO	41,6	ANO
TK_250_6	27,1	ANO	28,1	ANO	28,0	ANO
TK_300_6	18,5	NE	19,4	NE	19,3	ANO
Vzorek	Ar 87 K		Ar 77 K (set)		Ar 77 K (cela)	
	v [cm ² ·g ⁻¹]	splněno	v [cm ² ·g ⁻¹]	splněno	v [cm ² ·g ⁻¹]	splněno
TK_200_2	55,9	ANO	75,6	ANO	64,4	ANO
TK_200_4	56,4	ANO	74,0	ANO	62,8	ANO
TK_200_6	51,1	ANO	75,0	ANO	62,7	ANO
TK_200_12	37,3	ANO	49,7	ANO	40,0	ANO
TK_250_6	25,9	NE	30,7	ANO	25,9	ANO
TK_300_6	16,7	NE	19,8	NE	17,3	NE

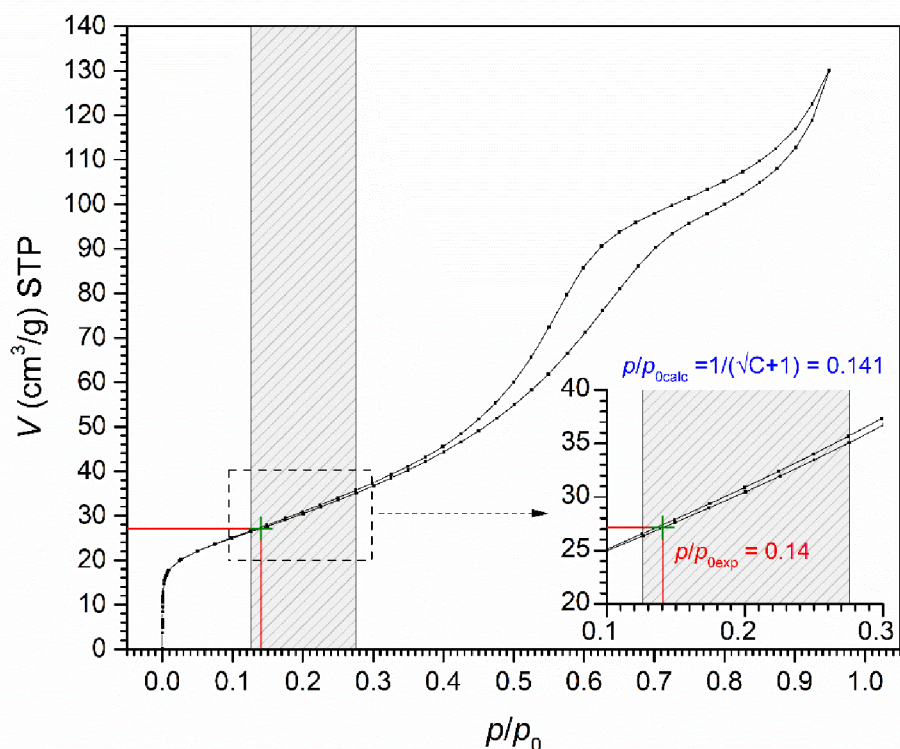
Třetí kritérium konzistence bylo splněno u všech měření vzorků TK_200_2, TK_200_4, TK_200_6 a TK_200_12. Pro vzorek TK_250_6 bylo kritérium splněno ve všech případech s výjimkou měření s argonem při 87 K, pro vzorek TK_300_6 bylo splněno pouze u měření č. 3 s dusíkem.

Čtvrté kritérium konzistence je splněno, je-li hodnota relativního tlaku odpovídající dané hodnotě BET plochy povrchu shodná s hodnotou relativního tlaku vypočtenou z hodnoty konstanty C dle rovnice (7). Konstanty C pro jednotlivá měření, z nich vypočítané hodnoty relativního tlaku p/p_{0calc} a očekávané hodnoty relativního tlaku odhadnuté z adsorpční izotermy p/p_{0exp} jsou uvedeny v tabulce 7. Pro ilustraci je metoda ověření třetího a čtvrtého kritéria konzistence znázorněna na obrázku 13, pro první měření adsorpční izotermy vzorku TK_250_6 s pomocí dusíku za teploty 77 K.

Tabulka 7: Konstanta C a čtvrté kritérium konzistence.

Vzorek	N ₂ (měření 1)			N ₂ (měření 2)			N ₂ (měření 3)		
	C [-]	p/p _{0calc} [-]	p/p _{0exp} [-]	C [-]	p/p _{0calc} [-]	p/p _{0exp} [-]	C [-]	p/p _{0calc} [-]	p/p _{0exp} [-]
TK_200_2	24,003	0,170	0,16	23,646	0,171	0,17	23,602	0,171	0,17
TK_200_4	24,099	0,169	0,16	24,115	0,169	0,17	21,412	0,178	0,17
TK_200_6	26,409	0,163	0,16	25,087	0,166	0,16	25,147	0,166	0,16
TK_200_12	23,245	0,172	0,16	21,468	0,178	0,17	21,264	0,178	0,17
TK_250_6	36,954	0,141	0,14	35,788	0,143	0,14	36,826	0,141	0,14
TK_300_6	42,744	0,133	0,12	33,197	0,148	0,15	39,158	0,138	0,13

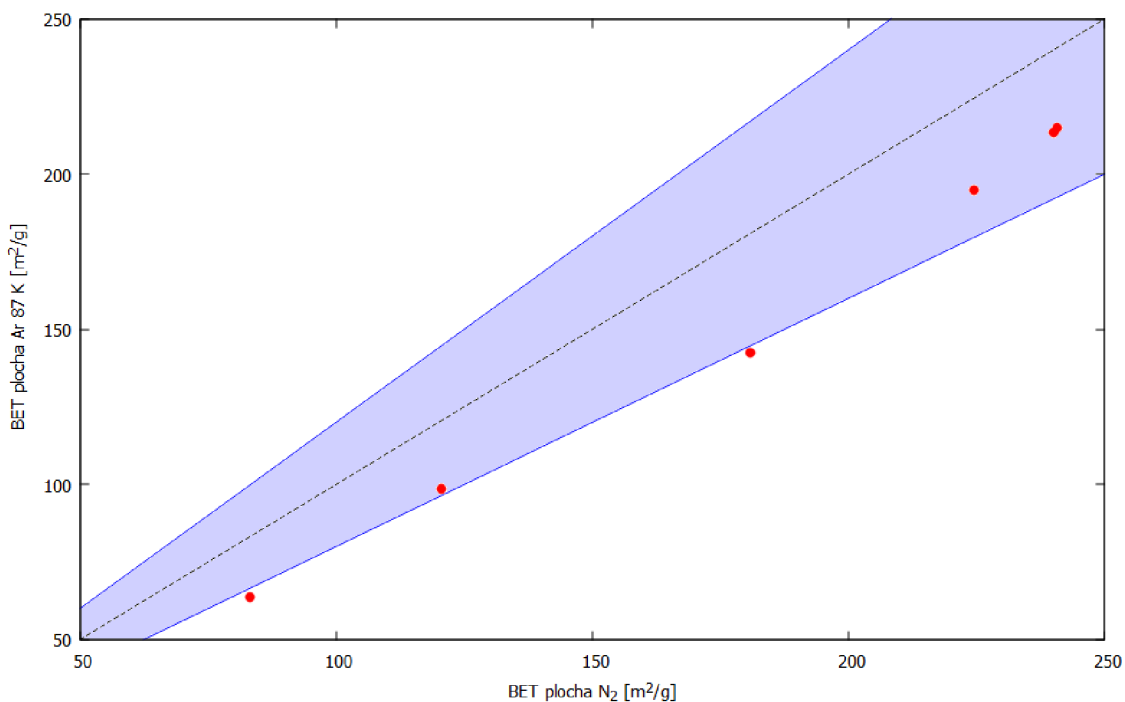
Vzorek	Ar 87 K			Ar 77 K (set)			Ar 77 K (cela)		
	C [-]	p/p _{0calc} [-]	p/p _{0exp} [-]	C [-]	p/p _{0calc} [-]	p/p _{0exp} [-]	C [-]	p/p _{0calc} [-]	p/p _{0exp} [-]
TK_200_2	13,925	0,211	0,21	9,673	0,243	0,23	12,544	0,220	0,22
TK_200_4	16,534	0,197	0,20	9,432	0,246	0,23	12,365	0,221	0,22
TK_200_6	18,058	0,190	0,19	9,244	0,248	0,23	12,554	0,220	0,22
TK_200_12	25,830	0,164	0,17	10,478	0,236	0,24	19,236	0,186	0,19
TK_250_6	31,247	0,152	0,15	19,229	0,186	0,18	43,502	0,132	0,13
TK_300_6	47,463	0,127	0,12	27,618	0,160	0,15	60,693	0,114	0,11



Obrázek 13: Ověření 3. a 4. kritéria konzistence pro vzorek TK_250_6, N₂, 1. měření.

Hodnoty $p/p_{0\text{calc}}$ a $p/p_{0\text{exp}}$ jsou ve všech případech téměř shodné. Čtvrté kritérium konzistence bylo splněno u všech měření.

Relativní rozdíly mezi hodnotami pro argon při 87 K a dusík jsou vyšší u vzorků s nižší plochou povrchu. U vzorku TK_200_4 je hodnota pro argon o 10,6 % nižší oproti hodnotě pro dusík, u vzorků s podobnou porézní strukturou je rozdíl podobný (11,1 % a 13,2 % pro TK_200_2 a TK_200_6). Nejvyšší relativní rozdíl mezi hodnotami vykazuje vzorek s nejnižší plochou povrchu (23,1 % oproti dusíku pro TK_300_6). Tyto rozdíly jsou souladu s předchozími výsledky v literatuře (Lopéz/Pérez a kol.) [14]. Absolutní rozdíl se pohybuje u většiny vzorků mezi $19,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $29,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, přičemž u dvou vzorků s nejnižší plochou povrchu, TK_250_6 a TK_300_6, je nejnižší i absolutní rozdíl hodnot ($21,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $19,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). U vzorku TK_200_12 je tato hodnota vyšší ($38,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ačkoli se sorpční izoterma (ani difraktogram) tohoto vzorku nijak nevyvíká z řady ostatních vzorků. Podobný rozdíl ($15,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) mezi vypočítanými hodnotami se vyskytnul i při měření plochy povrchu referenčního vzorku. Na obrázku 14 je vyznačeno srovnání hodnot BET plochy povrchu určené pomocí N_2 a Ar při 87 K. Za BET plochu povrchu určenou pomocí N_2 je zde považován průměr hodnot ze tří měření. Vybarvená plocha označuje oblast $\pm 20 \%$. Mezi vzorky, které splnily kritéria konzistence pro všechna měření (TK_200_2, TK_200_4, TK_200_6 a TK_200_12) a vzorky, které je pro všechna měření nesplnily (TK_250_6 a TK_300_6) zde není znatelná odlišnost: například relativní rozdíl mezi hodnotami BET plochy povrchu vzorku TK_200_12, který splňuje všechna kritéria konzistence pro všechna měření i vzorku TK_300_6, který tato kritéria splnil pouze při jednom ze tří měření s N_2 přesahují 20 % (relativní rozdíl 21 % pro TK_200_12, 23 % pro TK_300_6 vůči hodnotě pro N_2). Tento výsledek je odlišný od výsledků Datara a kol. [10], které se ale zabývají výlučně materiály s vyšší plochou povrchu, než je plocha povrchu vzorků TK_200_12 a TK_300_6.



Obrázek 14: Relativní rozdíl BET plochy povrchu N₂ a Ar 87 K.

Vypočítané hodnoty BET plochy povrchu při použití argonu za teploty 77 K jsou značně vyšší oproti hodnotám naměřeným ostatními adsorptivy (tj. Ar 87 K a N₂ 77 K) u vzorků s vyšší plochou povrchu: TK_200_2, TK_200_4 a TK_200_6. U vzorku TK_200_6 jsou vyšší oproti hodnotám pro N₂ až o 24,4 % s nastaveným p_0 a o 36,6 % s měřicí celou. U vzorků s nižší plochou povrchu se naměřené hodnoty oproti hodnotám pro N₂ neliší tak výrazně, s nastaveným p_0 se relativní rozdíl hodnot oproti hodnotám naměřeným pro N₂ pohybuje od -11,6 % do 2,2 %, s měřicí celou od 1,7 % do 8,0 %. Hodnoty naměřené s relativním tlakem pevně nastaveným v přístroji jsou obecně blíže hodnotám naměřeným pomocí N₂ i Ar za teploty 87 K než hodnoty naměřené s použitím měřicí cely pro stanovení p_0 .

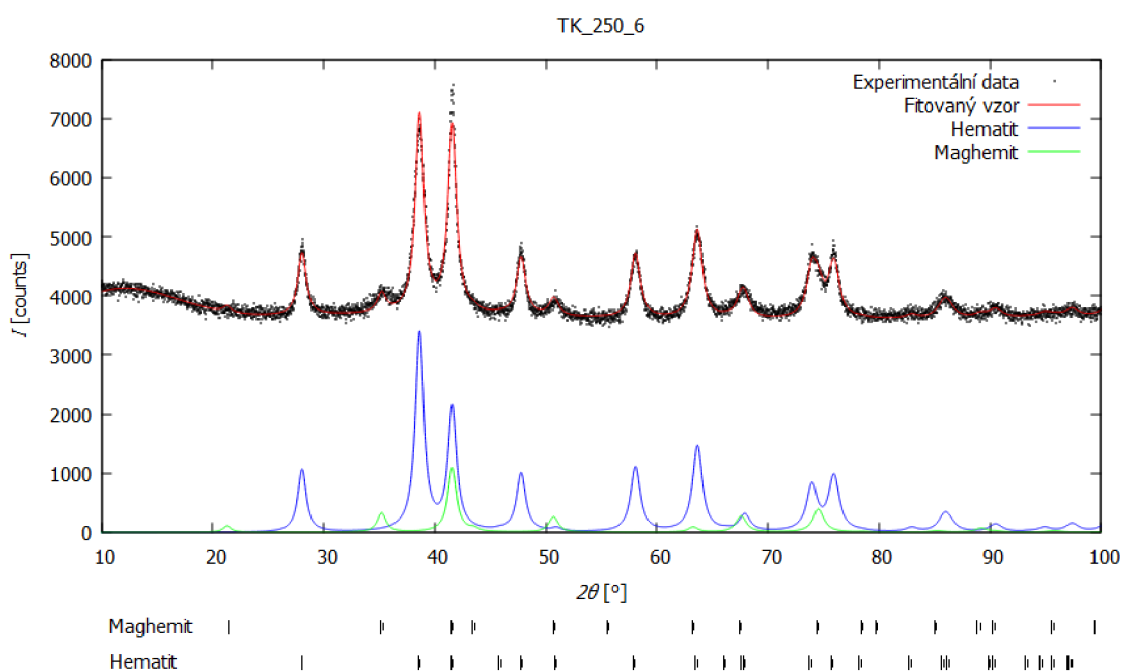
U vzorků Fe₂O₃ mohou mít na rozdíly v naměřených hodnotách BET plochy povrchu vliv jak kvadrupólová interakce N₂ s povrchem, tak menší velikost molekul argonu a s tím spojená lepší přístupnost k užším mikropórům. Jistý konzistentnější rozdíl mezi hodnotami lze připsat volbě hodnot molekulového průřezu plochy, které byly použity při výpočtu. Mezi jednotlivými vzorky, které mají odlišné porézní struktury a fázové složení, se ale relativní rozdíly mezi hodnotami BET plochy povrchu pro dusík a argon ale liší.

3.3. Ověření dosažitelnosti hodnot BET plochy povrchu pomocí Rietveldovy analýzy

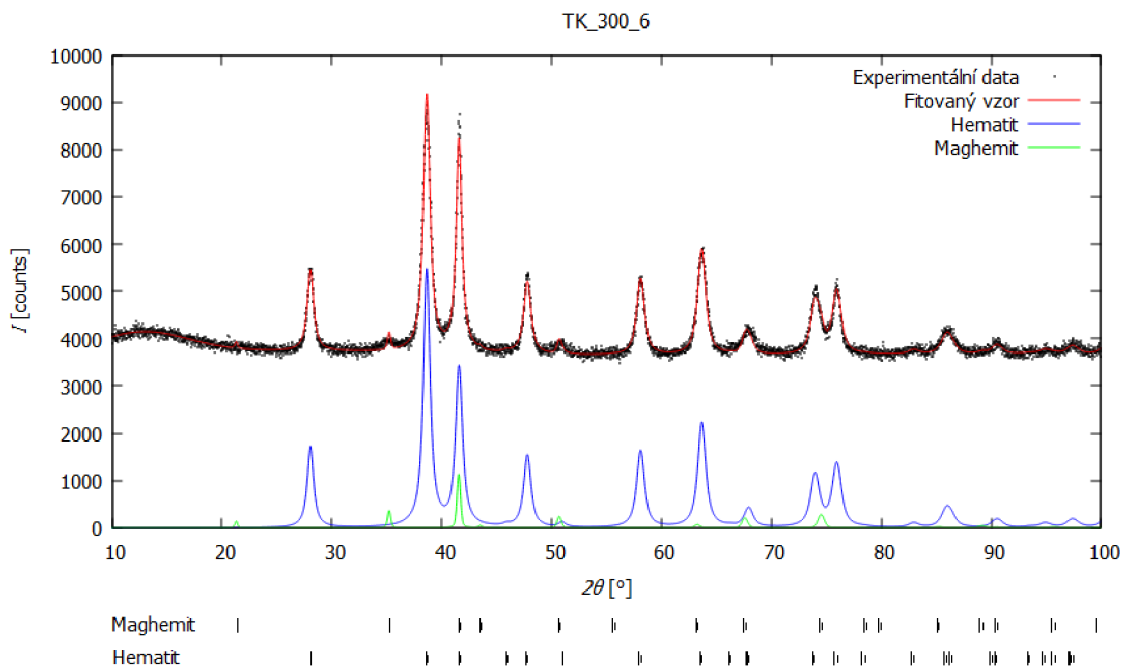
K ověření, nakolik jsou získané hodnoty BET plochy povrchu reálně dosažitelné byl použit následující odhad. Pomocí Rietveldovy analýzy byl určen hmotnostní obsah fázi maghemitu a hematitu, jakožto i velikost koherentních domén hematitu u vzorků TK_250_6 a TK_300_6. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 8. Difraktogramy těchto vzorků s fitovanou funkcí jsou vykresleny na obrázcích č. 14 a 15. Z důvodu nízké krystalinity by Rietveldova analýza u ostatních vzorků byla velmi obtížná, proto jsme se jí rozhodli neprovádět. Dále, průměrná velikost koherentních domén je v tabulce uvedena pouze pro hematit, a to vzhledem k malému obsahu fáze maghemitu ve vzorcích. Rietveldova analýza byla provedena v programu MAUD (Material Analysis Using Diffraction).

Tabulka 8: Výsledky Rietveldovy analýzy vzorků Fe₂O₃.

Vzorek	MCL _{hem} [Å]	w _{hem} [%]	w _{mag} [%]	a _{hem} [Å]	c _{hem} [Å]
TK_250_6	126	92,1	7,9	5,04	13,77
TK_300_6	189	94,6	5,4	5,04	13,77



Obrázek 15: Difraktogram vzorku TK_250_6



Obrázek 16: Difraktogram vzorku TK_300_6

Uvažujeme-li uniformní sférické a neporézní částice, lze vypočítat teoretickou hodnotu specifické plochy povrchu $a_{s(T)}$ jako

$$a_{s(T)} = \frac{6}{\rho D}, \quad (6)$$

kde D je průměr částic a ρ je hustota látky. Obdobně lze při znalosti BET plochy povrchu odhadnout teoretickou velikost uniformních sférických částic $D_{(T)}$:

$$D_{(T)} = \frac{6}{\rho a_s}. \quad (7)$$

Hustotu lze pro romboedrickou krystalovou mřížku hematitu vypočítat pomocí vztahu

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^2 c}, \quad (8)$$

kde $Z = 7$ je počet molekul v základní buňce, M je molární hmotnost látky, N_A je Avogadrova konstanta, a a c jsou mřížkové parametry. Pro vzorky TK_250_6 a TK_300_6 byly pomocí XRD zjištěny mřížkové parametry $a = 5,04 \text{ \AA}$, $c = 13,77 \text{ \AA}$, po dosazení do vztahu (8) je hustota vzorku $\rho = 5,31 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Pomocí vztahu (7) lze nyní odhadnout průměr částic $D_{(T)}$. V tabulce 7 je uvedeno srovnání hodnot MCL určených Rietveldovou analýzou s hodnotami $D_{(T)}$ vypočítaných s využitím hodnot specifické plochy povrchu určených různými adsorptivy. Hodnoty D_{Ar87} využívající velikost specifické plochy povrchu měřené pomocí argonu za teploty $T = 87 \text{ K}$ dobře koreluje

s hodnotami průměrné velikosti koherentních domén určené pomocí XRD, hodnoty D_{N_2} využívající hodnoty plochy povrchu měřené dusíkem jsou již znatelně nižší než hodnoty MCL. Nicméně je důležité mít na paměti, že vzhledem k předpokladu sférických neporézních částic při výpočtu $D_{(T)}$ teoretický průměr částic bude nižší, než je velikost částic ve skutečnosti. Částice také pravděpodobně nejsou jednodomé. Řádově hodnoty $D_{(T)}$ odpovídají hodnotám průměrné velikosti koherentních domén naměřeným pomocí XRD a ukazují tak, že zjištěné hodnoty BET plochy povrchu jsou reálně dosažitelné. Lepším způsobem by bylo přímé srovnání s velikostí částic určenou pomocí snímků TEM, ty ale nebyly k dispozici.

Tabulka 9: Porovnání hodnot MCL s teoretickými hodnotami průměru částic D .

Vzorek	MCL_{hem} [Å]	$D_{(T)N_2}$ [Å]	$D_{(T)Ar87}$ [Å]	$D_{(T)Ar77set}$ [Å]	$D_{(T)Ar77cel}$ [Å]
TK_250_6	128	94	114	99,0	89,3
TK_300_6	189	136	177	154	134

Závěr

V rámci této práce byla připravena série vzorků nanočásticového oxidu železitého termickou dekompozicí dihydrátu šťavelanu železnatého. Vzorky byly žihány za rozdílných teplotních podmínek za účelem dosažení lišících se porézních struktur.

Šestice vzorků byla následně charakterizována pomocí XRD a Mössbauerovy spektroskopie. Měření potvrdila, že výsledné vzorky se skládají výhradně z různých polymorfů Fe_2O_3 : hematitu, maghemitu a pravděpodobně i amorfního Fe_2O_3 . Vyšší obsah amorfní fáze byl pravděpodobně u vzorků žihaných po kratší dobu a za nižší teploty. U dvou vzorků byl Rietveldovou analýzou určen poměr obsahu hematitu a maghemitu v krystalické fázi a střední velikost koherentních domén. V obou případech fáze hematitu silně převažovala nad fází maghemitu.

Měření všech sorpčních izoterem statickou volumetrickou metodou byla provedena na přístroji Autosorb iQ. Za účelem ověření opakovatelnosti měření a stanovení chyby měření na používaném přístroji Autosorb iQ bylo nejprve provedeno šest měření BET plochy povrchu standardního referenčního vzorku SARM2005. Chyba měření přístroje je $u_{Ak95\%} = 1,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Pokud k ní přihlédneme při zhodnocení výsledků měření BET plochy povrchu vzorků Fe_2O_3 , jde vůči rozdílům mezi hodnotami pro jednotlivá adsorptiva o poměrně nízkou hodnotu.

Vzorky Fe_2O_3 byly změřeny za různých podmínek: jako adsorbát byl použit N_2 za teploty 77 K, Ar za teploty 87 K a Ar za teploty 77 K. Pro argon za teploty 77 K byly získány dvě sorpční izotermy dle způsobu určení p_0 . Pro měření za teploty 77 K byl jako kryogen použit kapalný N_2 , pro měření za teploty 87 K bylo využito kryostatické příslušenství CryoSync. Z tvarů sorpčních izoterem plyne, že struktura pórů jednotlivých vzorků se liší, a změny průběhů izoterem a tvarů hysterezních křivek ukazují na změny morfologie při intenzivnějším žihání. Tvary izoterem naměřených s pomocí dusíku za teploty 77 K a argonu za teploty 87 K jsou podobné.

BET plochy povrchu byly stanoveny v programu ASiQWin, přičemž interval relativního tlaku byl vybrán automaticky tak, aby splňoval 1. a 2. kritérium konzistence. Hodnoty naměřené za použití argonu při teplotě 87 K jsou nižší než hodnoty naměřené pomocí dusíku (o 11 % až 23 % oproti N_2). Relativní rozdíly mezi hodnotami naměřené

těmito adsorptivy se pro jednotlivé vzorky mění, příčinou může být lepší přístup molekuly argonu k ultramikropórum, ale především vliv kvadrupólových interakcí mezi povrchem a molekulou dusíku. Při měření BET plochy povrchu pomocí argonu za teploty 77 K byly použity dvě metody stanovení saturačního tlaku: pomocí měřicí cely a nastavení pevné hodnoty v přístroji. Hodnotám naměřeným pomocí N₂ i argonu za teploty 87 K se více blíží hodnoty naměřené bez p_0 měřicí cely. V obou případech se relativní rozdíly značně zvyšují u vzorků s vyšší plochou povrchu. Argon při teplotě 77 K by tudíž mohl tvořit alternativu k N₂ pro vzorky s nižší plochou povrchu. Vzhledem k nejasné povaze adsorbátu při této teplotě, ale IUPAC použití argonu při 77 K nedoporučuje.

Obecně vyšší plochy povrchu pozorované při měření s pomocí N₂ jsou v souladu s literaturou. Měření provedená s argonem za teploty 87 K dle literatury vykazují nižší hodnoty (relativní rozdíl okolo 20 %, může se lišit pro různé materiály). Hodnoty BET plochy povrchu získané pomocí argonu za teploty 87 K jsou považovány za bližší geometrické (reálné) ploše povrchu, vzhledem k povaze vzorků a nedostatku TEM snímků nebylo možné provést přímé srovnání i v rámci této práce. Vzhledem k rozdílům mezi výsledky pro různé materiály v literatuře i odlišným rozdílům mezi hodnotami BET plochy povrchu určenými pomocí N₂ a Ar při 87 K lze považovat argon při teplotě 87 K za vhodnější pro adsorpční měření plochy povrchu, v souladu s doporučením IUPAC. Všechny vzorky splňují první, druhé a čtvrté kritérium konzistence. Mezi výsledky pro vzorky, které splnily 3. kritérium konzistence u všech měření a vzorky, které je nesplnily, není znatelný rozdíl. Porovnávání BET plochy povrchu mezi různými materiály může být problematické, zejména je-li přítomna mikroporozita. Při uvádění hodnot BET plochy povrchu materiálu je nutné specifikovat použité adsorptivum a interval relativního tlaku, či způsob určení intervalu relativního tlaku, z něhož byla BET plocha povrchu vypočtena. Specifickou plochu povrchu určenou pomocí BET teorie také nelze zaměňovat za „skutečnou“ plochu povrchu látky, ale je třeba ji uvádět jako BET plochu povrchu. Získané výsledky pomohou navázat měření na Katedře experimentální fyziky na výsledky uváděné v literatuře, a umožní lépe srovnávat výsledky adsorpčních měření prováděných různými adsorptivy.

Seznam použitých zdrojů

- [1] SCHNEIDER, Petr. Textura porézních látek – učební text pro doktorské studium. ÚCHP AV ČR, Praha, 2007.
- [2] Studijní materiál – prezentace k přednášce KEF/NBET
- [3] THOMMES, Matthias, Katsumi KANEKO, Alexander NEIMARK, James OLIVIER, Francisco RODRIGUEZ-REINOSO, Jean ROUQUEROL a Kenneth SING. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. 2015, 2015/01/02(87), 19. Dostupné z: doi:DOI 10.1515/pac-2014-111
- [4] LOWELL, S., Joan E. SHIELDS, Martin A. THOMAS a Matthias THOMMES. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Dordrecht: Springer, 2004. ISBN 978-904-8166-336.
- [5] PECHOUŠEK, Jiří. Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu. [online]. 2010, s. 19 [cit. 2022-04-22].
- [6] JUNCOSA, Elisabet Ciuró. Adsorption properties of synthetic iron oxides - as(V) adsorption on goethite (α -FeOOH). Luleå, 2008. Diplomová práce. Luleå University of Technology.
- [7] GREGOR, Čeněk. Vliv syntetických podmínek na katalytické vlastnosti oxidů železa, připravených reakcí v pevné fázi. Olomouc, 2012. Disertační práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální chemie.
- [8] ROUQUEROL, Françoise. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2014. ISBN 978-0-08-097035-6.
- [9] ROUQUEROL, J., P. LLEWELLYN a F. ROUQUEROL. Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 2007, 160, 49-56. ISSN 0167-2991.
- [10] DATAR, Archit, Sunghyun YOON, Li-Chiang LIN a Yongchul G. CHUNG. Brunauer–Emmett–Teller Areas from Nitrogen and Argon Isotherms Are Similar. *Langmuir*. 2022, **38**(38), 11631-11640.

- [11] TRENS, Philippe, Renaud DENOYEL a Jean Christophe GLEZ. Comparative adsorption of argon and nitrogen for the characterisation of hydrophobized surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004, 245, 93-98.
- [12] BAE, Youn-Sang, A. Özgür YAZAYDIN a Randall Q SNURR. Evaluation of the BET Method for Determining Surface Areas of MOFs and Zeolites that Contain Ultra-Micropores. *Langmuir*. 2010, **26**(8), 5475-5483.
- [13] DE LANGE, Martijn F., Li-Chiang LIN, Jorge GASCON, Thijs J. H. VLUGT a Freek KAPTEIJN. Assessing the Surface Area of Porous Solids: Limitations, Probe Molecules, and Methods. *Langmuir*. 2016, **32**(48), 12664-12675.
- [14] LÓPEZ-PÉREZ, Lidia, Valeriya ZARUBINA a Ignacio MELIÁN-CABRERA. The Brunauer–Emmett–Teller model on alumino-silicate mesoporous materials. How far is it from the true surface area?. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021, (319), 111065. ISSN 1387-1811.
- [15] ISLAMOGLU, Timur, Karam B. IDREES, Freek KAPTEIJN, Zhijie CHEN, Seung-Joon LEE, Peng LI a Omar K. FARHA. Are you using the right probe molecules for assessing the textural properties of metal–organic frameworks?. *Journal of Material Chemistry A*. 2022, **10**, 157-173.
- [16] QUANTACHROME INSTRUMENTS. Autosorb iQ/ASiQwin Operating Manual, I03IB001EN-B
- [17] ROUQUEROL, J., D. AVNIR, C. W. FAIRBRIDGE, D. H. EVERETT, J. H. HAYNES, N. PERNICONE, J. D. F. SING a K. K. UNGER. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*. 1994, 1994(66), 20.
- [18] Electron Microscopy | TEM vs SEM | Thermo Fisher Scientific - CZ. [online]. [cit. 06-01-2022] Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/materials-science/learning-center/applications/sem-tem-difference.html>
- [19] KRÁL, Robert. Vybrané metody studia povrchů pevných látek. Praha: Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i. Praha, 2010.
- [20] KACZMAREK, Katarzyna, Andrzej LENIART, Barbara LAPINSKA, Slawomira SKRZYPEK a Monika LUKOMSKA-SZYMANSKA. Selected Spectroscopic

Techniques for Surface Analysis of Dental Materials: A Narrative Review. *Materials*. 2021, 14(10). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14102624

[21] Surface Analysis | Surface Analysis Techniques | Thermo Fisher Scientific - CZ. [online]. [cit. 06-01-2022] Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/materials-science/xps-technology/multi-technique-workflow.html>

[22] Certifikát k referenčnímu vzorku SARM2005

[23] HERMANEK, Martin a Radek ZBORIL. Polymorphous Exhibitions of Iron(III) Oxide during Isothermal Oxidative Decompositions of Iron Salts: A Key Role of the Powder Layer Thickness. *Chem. Mater.* 2008, **20**, 5284-5295.

[24] QUANTACHROME INSTRUMENTS. CryoSync Cryostat Accessory for Autosorb-iQ. [online]. [cit. 20-12-2022] Dostupné z: <https://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=60994&L=0>

[25] QUANTACHROME INSTRUMENTS. CryoSync User Manual, I03IB005EN-A

Seznam použitých symbolů a zkratek

a_s	specifická plocha povrchu
V_p	specifický objem pórů
ε	porozita
r	poloměr
ρ	hustota
ρ_z	zdánlivá hustota
a, c	mřížkové parametry
T	termodynamická teplota
p	tlak
p_0	saturační tlak
E	interakční energie
ΔH_{ads}	rozdíl entalpie adsorpce
θ	stupeň pokrytí povrchu
n_a	látkové množství adsorbovaných částic plynu za rovn. stavu
n_{mc}	látkové množství adsorbátu potřebné k zaplnění všech adsorpčních center
n_m	statistická monovrstva
K_A	adsorpční koeficient
C	BET konstanta
a_m	molekulový průřez plochy
N_A	Avogadrova konstanta
u_A	nejistota typu A
D	průměr
Z	počet molekul v buňce
M	molární hmotnost
t	čas
δ	izomerní posuv
ΔE_Q	kvadrupólové štěpení
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
BET	Brunauer, Emmett, Teller
MOF	Metal-organic framework (metaloorganické struktury)
GCMC	Grand Canonical Monte Carlo
XRD	X-ray diffraction (rentgenová difrakce)
MCL	Mean coherent length (střední velikost koherentních domén)
SEM	Scanning electron microscopy (rastrovací elektronová mikroskopie)
TEM	Transmission electron microscopy (transmisní elektronová mikroskopie)
AES	Auger electron spectroscopy (Augerova elektronová spektroskopie)
LEED	Low energy electron diffraction (Nízkoenergetická elektronová difrakce)
UPS	Ultraviolet photoelectron spectroscopy (Ultrafialová fotoelektronová spektroskopie)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Rentgenová fotoelektronová spektroskopie)
ISS	Ion Scattering Spectroscopy (Spektroskopie odražených iontů)
SIMS	Secondary ion mass spectrometry (Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů)

Seznam obrázků

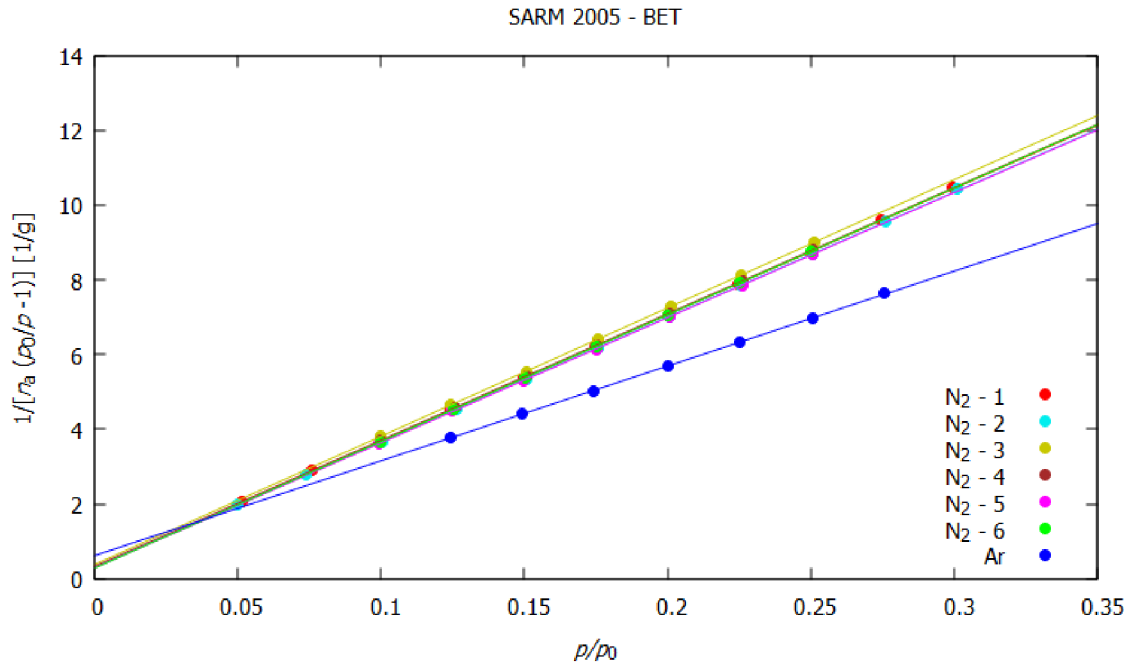
<i>Obrázek 1.</i> Schéma povrchu látky dle různých definic. 1: van der Waalsův povrch, 2: Connollyho povrch, 3: r-distance povrch, upraveno z [2]	10
<i>Obrázek 2.</i> Klasifikace sorpčních izoterm dle IUPAC, upraveno z [3].....	14
<i>Obrázek 3.</i> Klasifikace adsorpčních hysterezních křivek dle IUPAC, upraveno z [3]...	16
<i>Obrázek 4.</i> Zkreslení specifické plochy povrchu povrchovými strukturami.	24
<i>Obrázek 5:</i> Difraktogramy vzorků Fe ₂ O ₃	34
<i>Obrázek 6:</i> Mössbauerovské spektrum vzorku TK_200_2	35
<i>Obrázek 7:</i> Parametry měření s CryoSync v rozhraní ASiQwin, záložka Common.	38
<i>Obrázek 8:</i> Parametry měření s CryoSync v rozhraní ASiQwin, záložka Station 1/Analysis.	38
<i>Obrázek 9:</i> Adsorpční izotermy vzorků SARM 2005.	40
<i>Obrázek 10:</i> Sorpční izotermy Fe ₂ O ₃	42
<i>Obrázek 11:</i> Porovnání sorpčních izoterm vzorků.	43
<i>Obrázek 12:</i> BET plocha povrchů vzorků pro různá adsorptiva.	44
<i>Obrázek 14:</i> Relativní rozdíl BET plochy povrchu N ₂ a Ar 87 K.	48
<i>Obrázek 15:</i> Difraktogram vzorku TK_250_6	49
<i>Obrázek 16:</i> Difraktogram vzorku TK_300_6	50
<i>Obrázek P1:</i> BET grafy pro referenční vzorek SARM 2005	60
<i>Obrázek P2:</i> BET grafy pro vzorek TK_200_2.....	60
<i>Obrázek P3:</i> BET grafy pro vzorek TK_200_4.....	61
<i>Obrázek P4:</i> BET grafy pro vzorek TK_200_6.....	61
<i>Obrázek P5:</i> BET grafy pro vzorek TK_200_12.....	62
<i>Obrázek P6:</i> BET grafy pro vzorek TK_250_6.....	62
<i>Obrázek P7:</i> BET grafy pro vzorek TK_300_6.....	63

Seznam tabulek

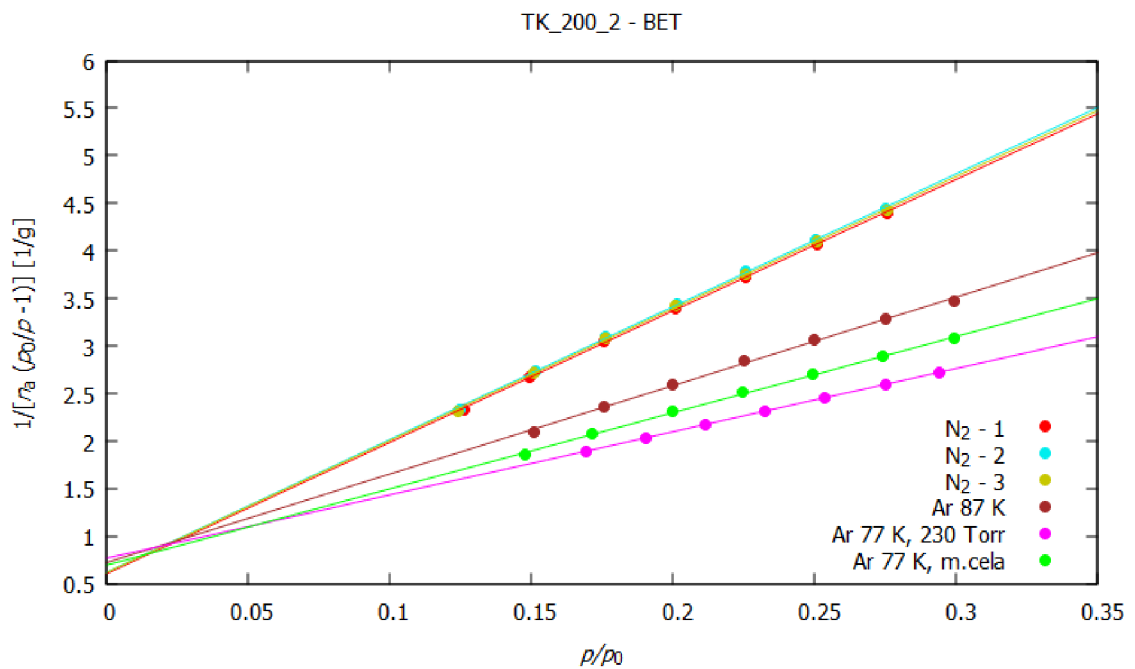
<i>Tabulka 1: Přehled vybraných spektroskopických metod analýzy povrchů. [19, 20, 21]</i>	28
<i>Tabulka 2: Čas a teplota žihání vzorků Fe₂O₃.</i>	33
<i>Tabulka 3: Parametry odplynění vzorků.</i>	35
<i>Tabulka 4: Specifická plocha povrchu SARM2005.</i>	41
<i>Tabulka 5: Výsledky měření BET plochy povrchu Fe₂O₃.</i>	43
<i>Tabulka 6: Třetí kritérium konzistence.</i>	45
<i>Tabulka 7: Konstanta C a čtvrté kritérium konzistence.</i>	46
<i>Tabulka 8: Výsledky Rietveldovy analýzy vzorků Fe₂O₃.</i>	49
<i>Tabulka 9: Porovnání hodnot MCL s teoretickými hodnotami průměru částic D.</i>	51

Přílohy

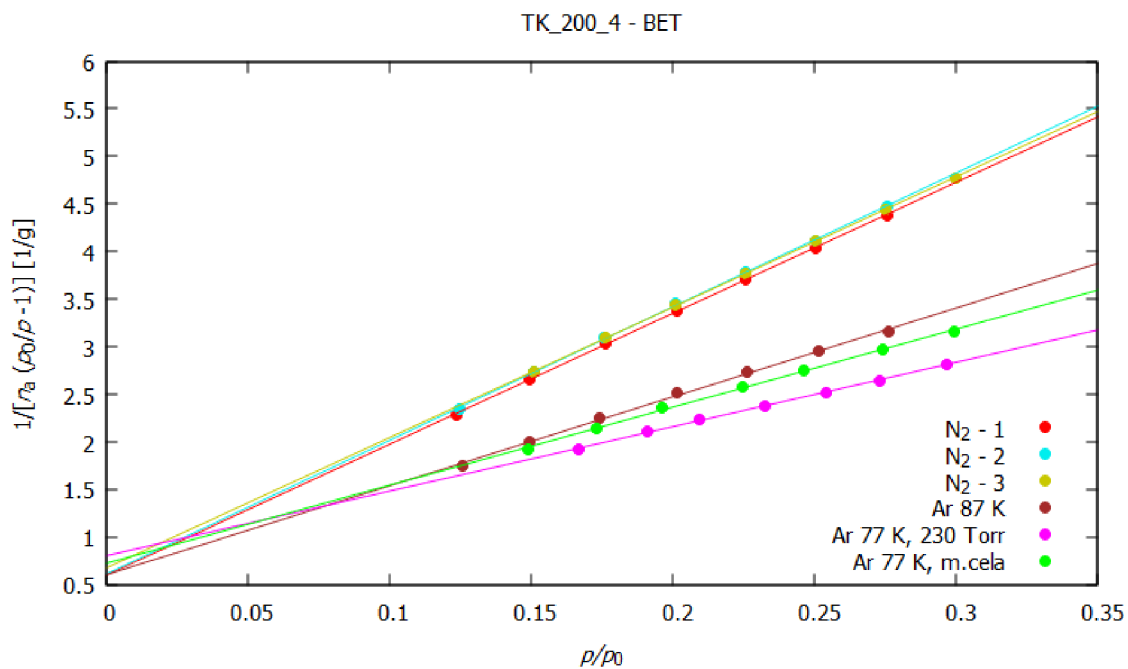
Příloha 1: BET grafy



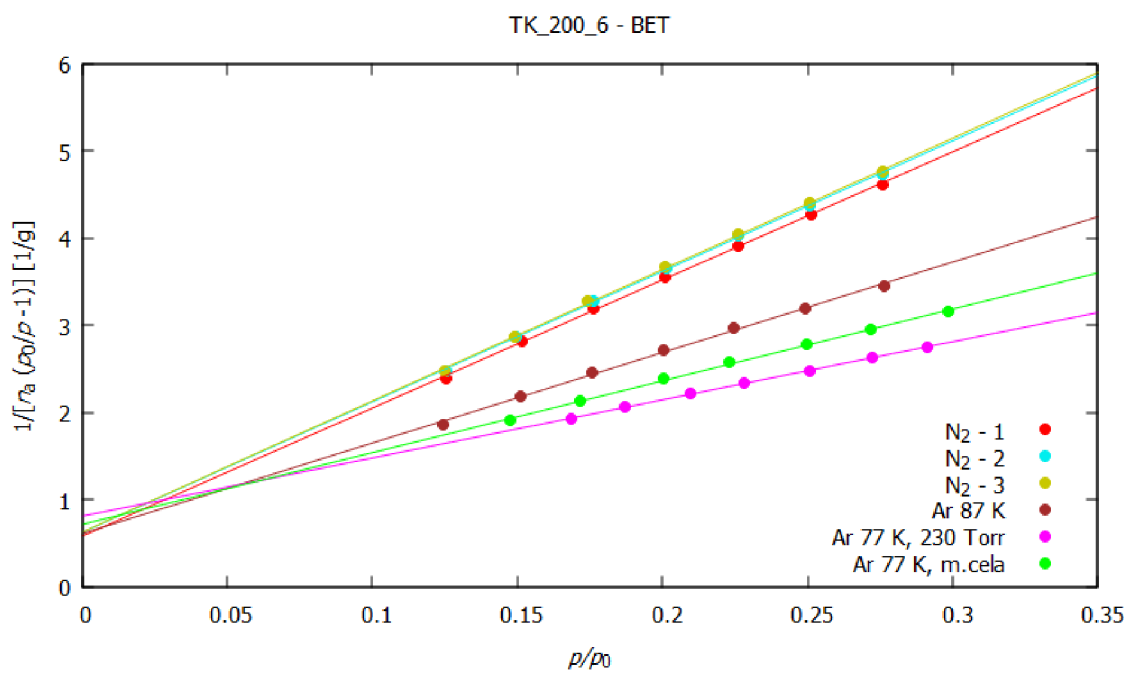
Obrázek P1: BET grafy pro referenční vzorek SARM 2005



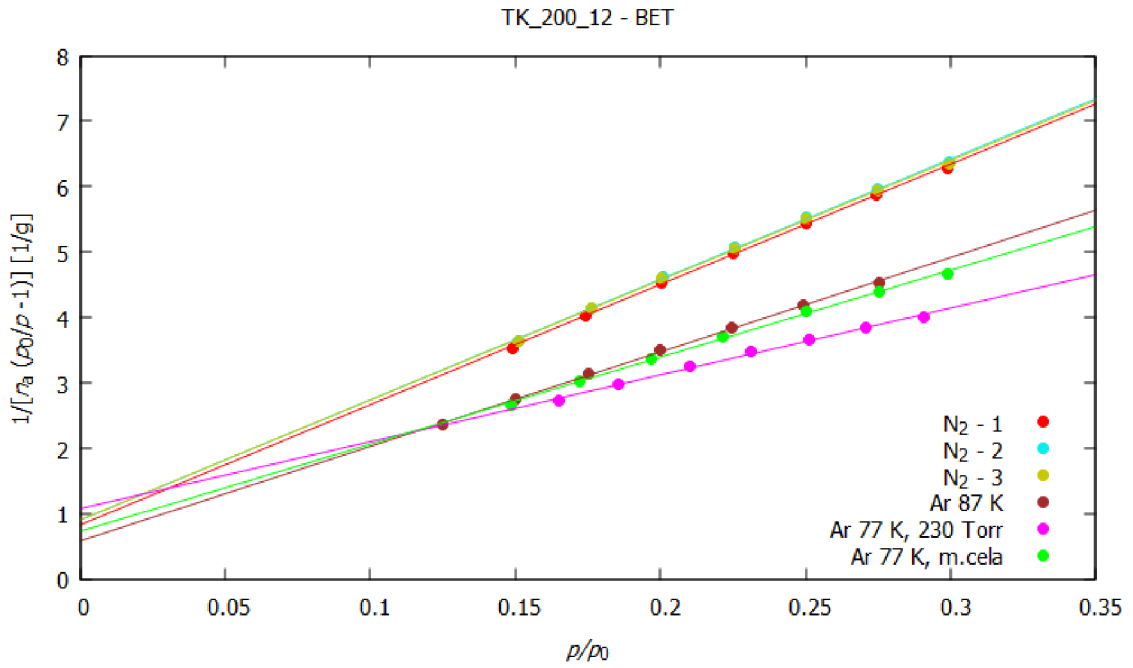
Obrázek P2: BET grafy pro vzorek TK_200_2



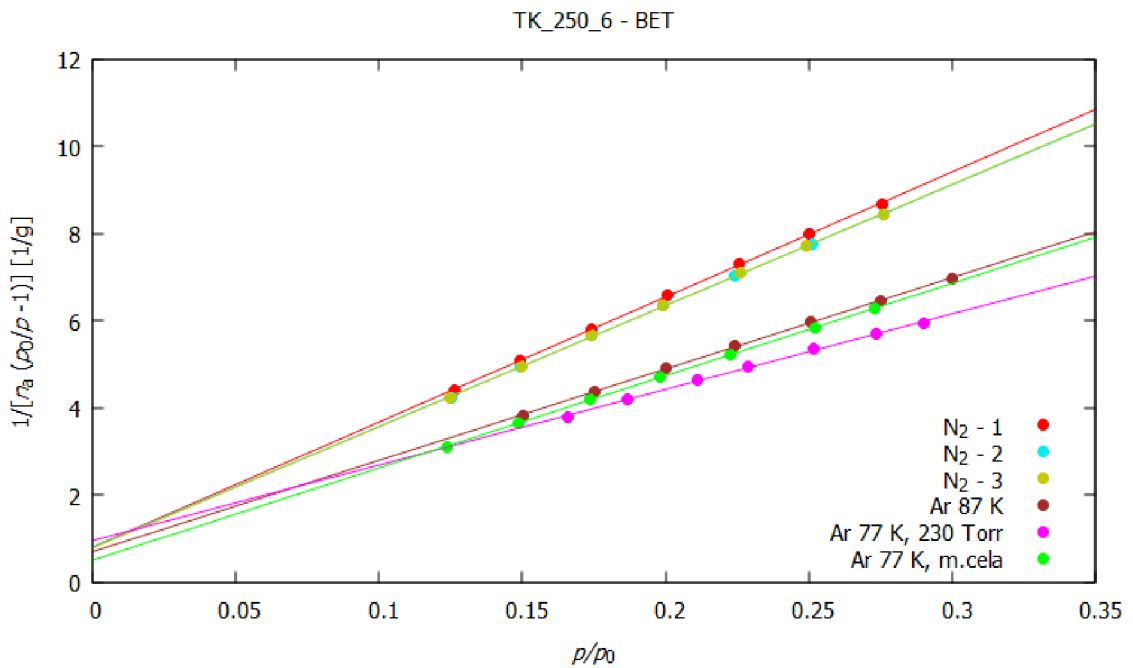
Obrázek P3: BET grafy pro vzorek TK_200_4



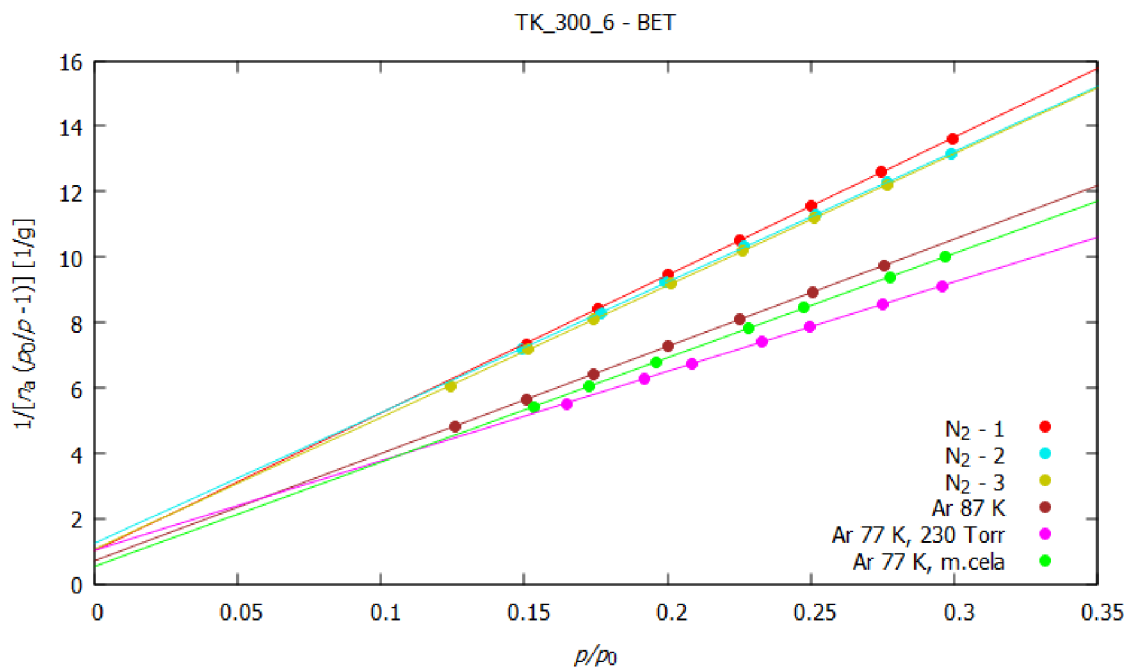
Obrázek P4: BET grafy pro vzorek TK_200_6



Obrázek P5: BET grafy pro vzorek TK_200_12



Obrázek P6: BET grafy pro vzorek TK_250_6



Obrázek P7: BET grafy pro vzorek TK_300_6