

Martin Tomáš; Fatemeh Gholami
Adsorpce na povrchu materiálů

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 65 (2020), No. 3, 175–182

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/148357>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 2020

Institute of Mathematics of the Czech Academy of Sciences provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This document has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library*
<http://dml.cz>

Adsorpce na povrchu materiálů

Martin Tomáš, Fatemeh Gholami

Abstrakt. Článek je zaměřen na popis teoretického a experimentálního zkoumání adsorpce. Teoretické přístupy jsou uvedeny z hlediska využití v praxi s důrazem na finální vztah pro pokrytí materiálu adsorbátem. V článku jsou diskutovány rozdíly mezi jednotlivými teoretickými modely, které určují možné aplikace tam, kde jsou jejich vlastnosti výhodné. Příkladem uvedených modelů je přístup Langmuirův, teorie Brunauerova, Emmettova a Tellerova či model Guggenheima, Andersona a de Boera. V závěru článku jsou zmíněny aplikační oblasti, ve kterých hrají principy adsorpce důležitou roli (automobilový průmysl, vodíkové palivové články).

1. Úvod

Povrchové vlastnosti materiálů hrají zásadní roli v materiálovém výzkumu. Vzhledem k intenzivnímu výzkumu v oblasti nanomateriálů nabývají metody zkoumání povrchových vlastností na významu. Důležitým procesem v mnoha aplikacích je adsorpce, během které dochází ke kumulaci adsorbátu na povrchu adsorbentu. Tento proces může být využit například pro filtraci či separaci plynů, nebo pro čištění kontaminované vody. V automobilovém průmyslu je adsorpce zavedenou technikou pro odstranění nežádoucích látek z výfukových plynů. Adsorpcí lze odstranit i biologické polutanty z odpadních vod citlivých provozů, jako jsou nemocnice. Typickým představitelem adsorbentu může být například aktivovaný uhlík, adsorbátem pak oxid uhelnatý. Molekuly adsorbátu se váží na povrch adsorbentu až do okamžiku, kdy dochází k saturaci adsorbentu. Pak je nutné adsorbent regenerovat, nebo nahradit adsorbentem čistým.

Počátky teoretického popisu adsorpce a první metody experimentálního zkoumání tohoto procesu můžeme sledovat už v druhé polovině 19. století. Moderní přístup je pak spojen s počátkem 20. století a za duchovního otce teoretického popisu je považován Irving Langmuir. Mnoho zjednodušujících předpokladů v původním Langmuirově přístupu vedlo k tvorbě pokročilých modelů, které obsahují více volných parametrů a konstant. To se obvykle negativně projevuje na interpretovatelnosti výsledků, nicméně v mnoha případech je takový postup obhajitelný.

2. Základní pojmy

Před hlubším proniknutím do problematiky je nutné zopakovat základní pojmy, s kterými se můžeme v oblasti výzkumu povrchu materiálů setkat. Každý materiál zaujímá konečnou část prostoru a od okolí je oddělen fázovým rozhraním, které označujeme jako povrch materiálu. V případě jednoduchých těles, jako je například krychle, můžeme povrch určit snadným výpočtem. Výrazně obtížnější je výpočet u složitých útvarů a v případě reálných materiálů je výhodnější povrch určit měřením.

PhDr. MARTIN TOMÁŠ, Ph.D., FATEMEH GHOLAMI, M.Sc., Ph.D., Nové technologie – výzkumné centrum, Západočeská univerzita v Plzni, Veleslavínova 42, 301 00 Plzeň, e-mail: mtomas@ntc.zcu.cz, gholami@ntc.zcu.cz

Měření povrchu materiálů je doménou adsorpčních technik. Je však třeba zmínit, že povrch materiálů lze též určit spektroskopickými metodami (malouhlový rozptyl – SAXS) či mikroskopii (transmisní elektronový mikroskop – TEM), nebo nukleární magnetickou rezonancí (NMR). V rámci tohoto článku se ovšem plně soustředíme na adsorpci, kterou můžeme definovat jako nárůst koncentrace adsorbované látky (adsorbátu) na fázovém rozhraní (povrchu adsorbentu). Připomeňme, že kromě adsorpce rozlišujeme také absorpci, což je nárůst koncentrace adsorbátu v objemu daného materiálu, kam adsorbát difunduje z fázového rozhraní. Souhrnně oba procesy označujeme jako sorpci, přičemž existuje i opačný proces – desorpce. Během desorpce se pak látka (adsorbát) uvolňuje do okolního prostředí. Termín adsorpce zavedl v roce 1881 Emil du Bois-Reymond, ale již v roce 1876 uvažuje o termodynamickém popisu adsorpce Josiah Willard Gibbs, který proces označuje jako „povrchový přebytek“. Povrch materiálu můžeme uvažovat jako homogenní, pak jsou aktivní centra dovolující adsorpci na povrchu materiálu rozmístěna rovnoměrně a se shodnou afinitou k molekule adsorbátu. Heterogenní povrchy obsahují více typů aktivních center a jejich afinita k molekule adsorbátu se liší.

Stanovení plochy povrchu materiálu spočívá v určení množství adsorbovaných molekul adsorbátu. Pokud známe plochu, kterou na povrchu materiálu zaujme molekula adsorbátu, můžeme následně určit plochu, kterou vyplní konkrétní množství adsorbátu za předpokladu, že jsou molekuly rozprostřeny homogenně v jedolité vrstvě. Takovou vrstvu označujeme jako jednovrstvu (z angl. *monolayer*). V nejjednodušším přiblížení neuvažujeme vzájemnou interakci molekul adsorbátu ani poruchy na povrchu materiálu, jako jsou otvory, štěrby či trhliny. Výsledkem měření je pak hodnota specifického povrchu, což je povrch materiálu vztažený k jednotce hmotnosti (obvykle $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Výhodou experimentální metody je možnost stanovení specifického povrchu u práškových či porézních materiálů. Významnou roli pak hraje tato experimentální metoda ve výzkumu nanomateriálů. Právě nanomateriály jsou známy svými velmi speciálními vlastnostmi. U běžných materiálů tvoří fázové rozhraní (povrch) jen malá část celkového počtu atomů, kterými je materiál tvořen. U nanočástic je situace opačná a povrchové atomy počtem převyšují atomy uvnitř materiálu – tedy atomy usazené v rámci krystalické mřížky. Protože se tyto povrchové atomy podílejí na chemických reakcích, nanomateriály dosahují zcela bezprecedentních účinností katalytických reakcí. Stanovení specifického povrchu nanočástic je pak cennou informací pro materiálový výzkum.

Ke stanovení specifického povrchu se využívají přístroje fungující na principu adsorpce dusíku za nízkých teplot, dále pak například inverzní plynová chromatografie, rtuťová porozimetrie či dynamická gravimetrická sorpce par. Všechny tyto přístroje používají testovací částici známých vlastností (například molekulu dusíku či vody) a z následného měření množství molekul zachycených na povrchu materiálu určí plochu, na které došlo k adsorpci. Mechanismus adsorpce se u různých materiálů liší, a proto bylo vytvořeno několik modelů, které je možné na konkrétní situaci aplikovat. Tyto modely budou diskutovány v dalších částech článku. Nejjednodušším z nich je Henryho model, který předpokládá přímou úměru mezi množstvím povrchového adsorbátu a parciálním tlakem adsorbátu (koncentrací), tedy

$$m_a = C_H C_e, \quad (1)$$

kde m_a je specifická hmotnost povrchového adsorbátu (mg g^{-1}), C_H je Henryho konstanta a C_e je rovnovážná koncentrace mezi adsorbentem a adsorbátem. Podobně jednoduchý a snadno použitelný je vztah Freundlichův, který ovšem trpí zásadními nedostatky a nemůže být použit pro přesný popis adsorpce za vyšších tlaků. Jako první přiblížení je tento přístup stále využíván, především pro heterogenní povrchy (obsahující více typů aktivních center). Model je založen na vztahu

$$\log m_a = \log C_F + \frac{1}{n} C_e, \quad (2)$$

kde C_F značí Freundlichovu konstantu a n je konstanta související s intenzitou adsorpce.

3. Langmuirova teorie

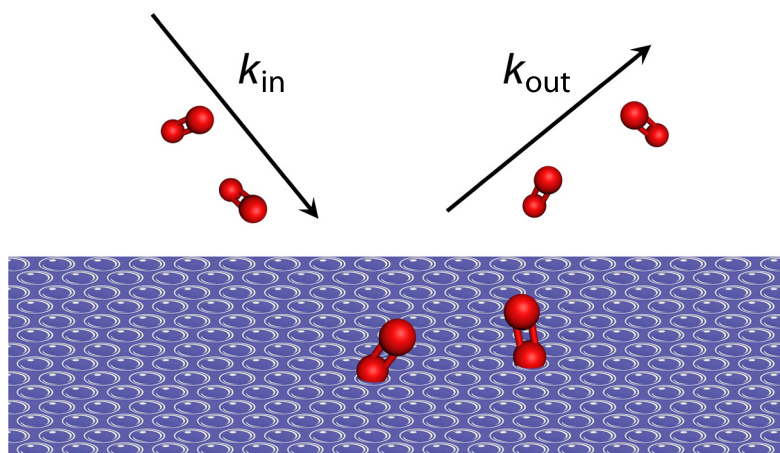
První ucelený teoretický popis adsorpce podal mezi lety 1916 a 1918 nositel Nobelovy ceny za chemii Irwing Langmuir, který v sérii článků publikoval výsledky výzkumu usazování atomů kovu na skleněné ploše [8], [9], [10]. Svá pozorování uskutečnil Langmuir v laboratoři firmy General Electric, kde byl prováděn vývoj žárovek. Během tohoto vývoje sledoval Langmuir tvorbu kovové vrstvy na vnitřní skleněné ploše žárovky, která zjevně souvisela s rozžhavením kovového vlákna uvnitř žárovky.

Langmuirův přístup je založen na kinetické teorii plynů. Popis předpokládá rovný povrch s pravidelně rozmístěnými aktivními centry. Tato centra umožňují adsorpci, mimo tato centra adsorpce neprobíhá. Určité množství molekul naráží na povrch a jen část těchto molekul se usazuje v aktivních centrech. Zároveň ovšem jisté množství molekul povrch materiálu opouští. Tím, jak jsou aktivní centra obsazena molekulami, se pravděpodobnost adsorpce dalších molekul snižuje, protože je méně volných aktivních center. Je zřejmé, že celý proces bude závislý na počtu molekul narážejících na povrch, tedy na tlaku. V rovnováze pak bude počet narážejících molekul a počet molekul opouštějících povrch stejný. Maximálně zaplněná aktivní centra zformují jednovrstvu, vícevrstvá adsorpce není do popisu zahrnuta. Popis dále předpokládá, že jsou jednotlivá aktivní centra identická, mohou být obsazena pouze jedinou molekulou a neexistuje mezimolekulární působení.

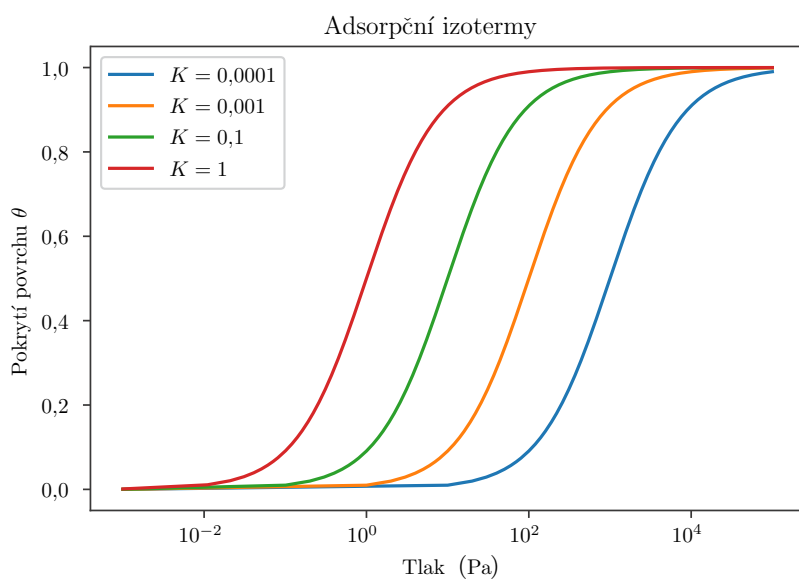
Langmuir přiřadil adsorpci a desorpci rychlostní konstanty, k_{in} a k_{out} , a pravděpodobnost usazení částice v aktivním centru označil jako a_{in} (obr. 1). Zavedl konstantu K (mg g^{-1}), která dnes nese jeho jméno a pro kterou platí $K = k_{\text{in}}/k_{\text{out}}$ (obr. 2). Výsledný vztah pro pokrytí povrchu θ v závislosti na rovnovážné koncentraci adsorbátu C_e pak zapíšeme jako

$$\theta = \frac{v_c}{v_m} = \frac{k_{\text{in}} a_{\text{in}}}{k_{\text{out}} + k_{\text{in}} a_{\text{in}}} = \frac{K C_e}{1 + K C_e}, \quad (3)$$

kde v_c (mg g^{-1}) představuje množství adsorbátu na povrchu adsorbentu a v_m (mg g^{-1}) je množství adsorbátu formujícího ideální jednovrstvu. Přes mnoho nerealistických předpokladů, jako je formace jednovrstvy a nulová vzájemná interakce molekul, je Langmuirův přístup jedním z nejpoužívanějších. Pro důkladnější analýzu materiálu se využívají i pokročilejší přístupy, k získání první informace o materiálu lze však uvedený



Obr. 1. Schematický popis adsorpce – adsorpce probíhá v aktivních centrech, která jsou naznačena elipsami na povrchu materiálu. Molekuly adsorbátu se do adsorpce zapojují s rychlostní konstantou k_{in} , nebo povrch opouštějí s rychlostní konstantou k_{out} . Část molekul zůstává zachycena v aktivních centrech. Proces musí záviset na zaplnění aktivních center, pravděpodobnost záchytu molekuly aktivním centrem je pak charakterizována pomocí a_{in} . Poznamenejme, že není uvažována tvorba další vrstvy na již adsorbovaných molekulách a dále není uvažován heterogenní povrch (zobrazena jsou identická aktivní centra)



Obr. 2. Adsorpční izotermy vykreslené dle vztahu (3). Jednotlivé křivky se liší hodnotou Langmuirovy konstanty K , hodnoty jsou uvedeny v legendě

přístup akceptovat. Adsorpci lze dále charakterizovat díky takzvanému separačnímu faktoru [2], což je bezrozměrná veličina daná vztahem

$$R_S = \frac{1}{1 + KC_0}, \quad (4)$$

kde C_0 označuje výchozí koncentraci adsorbátu (mg g^{-1}). Pomocí separačního faktoru určíme, zda adsorpce probíhá ($0 < R_S < 1$), nebo neprobíhá ($R_S > 1$). V případě, že $R_S = 1$, adsorpce probíhá lineárně. Pokud $R_S = 0$, jedná se o nevratnou (ireverzibilní) adsorpci.

Paralelně k Langmuirovu přístupu vznikla i takzvaná potenciálová teorie, kterou vytvořil Polanyi [11] a následně rozvinul London. Tento přístup je založen na vyšetření chemického potenciálu na povrchu materiálu a v místě od povrchu vzdáleného. V roce 1907 vznikla ještě empirická Freundlichova teorie [6], ale tento přístup je hodnocen jako nefyzikální a z termodynamického hlediska obtížně obhajitelný [12].

4. Teorie BET

Nevýhodou Langmuirova přístupu je popis adsorpce jako navázání jediné vrstvy molekul na povrch adsorbentu. V reálné situaci bychom očekávali možnost vícevrstvé adsorpce a tento přístup byl rozveden trojicí vědců, Stephenem Brunauerem, Paulem Emmettem a Edwardem Tellerem. Zkratka složená z prvních písmen jejich příjmení dala název celému přístupu – teorie BET. Odvození vztahu pro pokrytí adsorbentu více vrstvami je založeno na Langmuirově přístupu, po formaci jednovrstvy je ovšem uvažováno dipól-dipólové působení mezi molekulami, které umožní tvorbu dalších, navazujících vrstev [5]. Působení konkrétní vrstvy je dostatečné pro účinnou adsorpci další vrstvy, ale velmi rychle slábne se zvyšující se vzdáleností. Vrstva tak naváže maximálně jedinou další vrstvu, působení na případné další vrstvy je zanedbáno. Pro pokrytí adsorbentu pak lze získat vztah

$$\theta = \frac{v_c}{v_m} = \frac{C_{\text{BET}} \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 + [C_{\text{BET}} - 1] \frac{p}{p_0}\right)}, \quad (5)$$

kde C_{BET} označuje bezrozměrnou sorpční konstantu pro sorpci probíhající za stálé teploty a parciálním tlaku adsorbentu p/p_0 . Přístup dosahuje relativně dobré shody s experimentem především v oblasti nízkých parciálních tlaků, pro p/p_0 zhruba v intervalu 0,05 až 0,4. Za těchto podmínek určíme experimentálně kapacitu jednovrstvy, v_m , a následně můžeme využít vztahu pro výpočet specifického (měrného) povrchu

$$S_{\text{BET}} = v_m N_A s_c, \quad (6)$$

kde N_A označuje Avogadrovu konstantu a s_c je plocha, kterou zaujímá testovací částice na povrchu adsorbentu. V případě molekuly vody je tato plocha rovna $0,114 \text{ nm}^2$. Rozdíl mezi Langmuirovým přístupem a teorií BET se nejvíce projevuje v případě odlišného silového působení mezi adsorbentem a adsorbátem. Výrazné silové působení umožňuje zanedbat tvorbu dalších vrstev (Langmuir), zatímco v případě slabého působení začne hrát důležitou roli i interakce mezi vrstvami navzájem (BET). Oba přístupy jsou

tak úspěšným popisem v rámci své domény. Sám Langmuir se k rozšíření své teorie příliš nevyjadřoval, což bylo bráno, především ze strany Brunauera, jako jistý způsob odmítnutí [12].

5. Další přístupy

V letech po zveřejnění teorie BET došlo k významnému rozvoji teoretického popisu. Formace vrstev za jednovrstvou totiž neprobíhá naprosto shodně, ale liší se v závislosti na počtu předchozích vrstev. Tento předpoklad vedl k zpřesnění teorie BET a výsledkem je model GAB, pojmenovaný podle Edwarda Guggenheima, Roberta Andersona a Jana Hendrika de Boera. Model předpokládá rozdíl volné entalpie částic v jednovrstvě a ve vrstvách následujících [1], [3], [7]. Zavádí nové parametry α a β , které charakterizují rozdíly ve volné entalpii mezi jednovrstvou a dalšími vrstvami (α) a mezi vrstvami a adsorbátem v kapalném stavu (β) [4]. Parametr β tedy respektuje rozdíl mezi adsorbovaným stavem a stavem po kondenzaci. Výsledný vztah pro pokrytí adsorbentu můžeme zapsat jako

$$\theta = \frac{v_c}{v_m} = \frac{\alpha\beta \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \beta \frac{p}{p_0}\right)\left(1 + [\alpha - 1]\beta \frac{p}{p_0}\right)}, \quad (7)$$

přičemž obvykle pozorujeme vyšší hodnotu kapacity jednovrstvy, v_m , než v případě teorie BET. Tento přebytek bývá přibližně 15 % [13]. Zvyšující se parametr α vede k silněji vázané molekule jednovrstvy k povrchu. Podobně snižující se parametr β vede k slabší interakci mezi molekulami jednovrstvy a dalšími vrstvami. Povšimněme si, že při $\beta = 1$ se rovnice redukuje na vztah pro pokrytí dle teorie BET. Model je relativně přesný v širokém rozpětí pokrytí povrchu – pro p/p_0 přibližně v intervalu 0,05 až 0,8 – a využívá se k analýze povrchových vlastností potravin či dřeva [4].

Jedním z často využívaných přístupů je Floryho–Hugginsova teorie, která předpokládá, že jediné aktivní centrum může hostit více molekul adsorbátu. Pro pokrytí povrchu adsorbentu pak využívá vztahu

$$\ln \frac{\theta}{C_0} = \ln C_{\text{FH}} + n \ln(1 - \theta), \quad (8)$$

kde C_{FH} je Floryho–Hugginsova konstanta a n je počet molekul adsorbátu v jediném aktivním centru. Floryho–Hugginsova konstanta může být využita k výpočtu změny volné Gibbsovy energie podle vztahu

$$\Delta G^0 = RT \ln C_{\text{FH}}, \quad (9)$$

kde R představuje univerzální plynovou konstantu. Podle hodnoty změny volné Gibbsovy energie pak můžeme usuzovat, zda adsorpce probíhá samovolně, nebo je nutně k průběhu adsorpce dodat energii.

Pro heterogenní povrchy s různými typy aktivních center můžeme modifikovat Langmuirův vztah (3) tak, aby obsahoval parametr charakterizující počet typů aktivních center n . Výsledný vztah se označuje jako Tothův a obvykle je uváděn ve tvaru

$$\theta = \frac{v_c}{v_m} = \frac{KC_e}{\left[1 + (K_{\text{T}}C_e)^n\right]^{1/n}}, \quad (10)$$

kde K značí Langmuirovu konstantu a K_T pak konstantu Tothovu. Pokud $n = 1$, Tothova rovnice se redukuje na Langmuirovu rovnici.

6. Závěr

Adsorpce patří mezi klíčové procesy v průmyslové sféře. Výzkum a vývoj v této oblasti je poměrně intenzivní a je zaměřen především na odstranění polutantů z plynů, jako je vodík, či kapalin (například vody). Pro některé aplikace, typicky vodíkové palivové články, je přítomnost polutantů závažným problémem. Jen několik ppm (*parts per million*) oxidu uhelnatého ve vodíku způsobuje otravu katalytické vrstvy a významné snížení generovaného elektrického výkonu. Odstranění polutantů je tak kriticky důležitým procesem pro efektivní provoz těchto elektrochemických zařízení. Odstranění oxidů dusíku či uhlíku z výfukových plynů automobilů je aktuálně zásadním problémem, před kterým stojí výrobci automobilů. Pokud nejsou tyto polutanty z výfukových plynů odstraněny, výrobce je penalizován způsobem, který se odráží v ceně automobilu. Efektivní adsorpce polutantů může napomoci řešení tohoto problému.

Teoretický popis adsorpce je rozvíjen relativně dlouhou dobu. Od prvních řešení Freundlichových se teoretický aparát rozvíjí k uspokojivé míře přesnosti teorie a shody s experimentem. V současné době je využíváno velké množství modelů k popisu speciálních situací. Hlavním jádrem teorie ovšem nadále zůstávají výstupy teorie BET a modifikace Langmuirova přístupu. Příliš komplexní modely trpí obtížnou interpretací volných parametrů, jednoduché modely ovšem mohou zanedbat důležité procesy, které se na adsorpci podílejí. Různé oblasti materiálového výzkumu tak kombinují modely do podoby, která je jistým kompromisem mezi zmíněnými omezeními.

Poděkování. Tento výsledek vznikl v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI, a v jeho navazující fázi udržitelnosti je podpořen projektem CENTEM PLUS (LO1402) financovaným v rámci programu MŠMT NPU I.

L i t e r a t u r a

- [1] ANDERSON, R. B.: *Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation*. J. Am. Chem. Soc. 68 (1946), 686–691.
- [2] AYAWEI, N., EBELEGI, A. N., WANKASI, D.: *Modelling and interpretation of adsorption isotherms*. J. Chem. 2017 (2017), Article ID 3039817.
- [3] DE BOER, J. H.: *The dynamical character of adsorption*. Clarendon Press, Oxford, 1966.
- [4] BRATASZ, Ł., KOZŁOWSKA, A., KOZŁOWSKI, R.: *Analysis of water adsorption by wood using the Guggenheim-Anderson-de Boer equation*. Eur. J. Wood Wood Prod. 70 (2012), 445–451.
- [5] BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E.: *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc. 60 (1938), 309–319.
- [6] FREUNDLICH, H.: *Kolloidfällung und Adsorption*. Z. Angew. Chem. 20 (1917), 749–750.
- [7] GUGGENHEIM, E. A.: *Applications of statistical mechanics*. Clarendon Press, Oxford, 1966.

- [8] LANGMUIR, I.: *The constitution and fundamental properties of solids and liquids, Part I. Solids.* J. Am. Chem. Soc. 38 (1916), 2221–2295.
- [9] LANGMUIR, I.: *The constitution and fundamental properties of solids and liquids, Part II. Liquids.* J. Am. Chem. Soc. 39 (1917), 1848–1906.
- [10] LANGMUIR, I.: *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.* J. Am. Chem. Soc. 40 (1917), 1361–1403.
- [11] POLANYI, M.: *The potential theory of adsorption.* Science 141 (1963), 1010–1013.
- [12] SWENSON, H., STADIE, N.P.: *Langmuir's theory of adsorption: A centennial review.* Langmuir 35 (2019), 5409–5426.
- [13] TIMMERMANN, E. O.: *Multilayer sorption parameters: BET or GAB values?* Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 220 (2003), 235–260.