

NOVINKY V OBLASTI ANALÝZY PORÉZNÍCH MATERIÁLŮ SORPCÍ
PLYNŮ
s přehledem zajímavých příspěvků na 3P Adsorption week 2022 a
pozvánkou na další vzdělávací akce

Michal Dudák, ANAMET s.r.o.

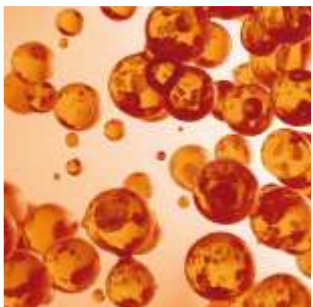
Dr. Dietmar Klank



Characterization of
particles • powders • pores



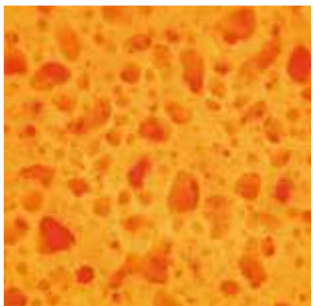
- I. 3P Instruments obecně + doporučení
- II. Nové studie a projekty v 3P Instruments
 - a) Kineticky inhibovaná sorpce v ultramikropórech
 - b) Odvození vlastností adsorbátu z izoterem při různých teplotách
 - c) Zpřesnění stanovení velmi malých povrchů BET s Kr (78K)
- III. Jednosložková izoterma měřená na průtočném systému mixSorb
- IV. Zajímavé příspěvky z 3P Adsorption week
- V. Závěr



Particles



Powders



Pores

- založena 1990 jako Quantachrome GmbH
- Obchodní a servisní společnost pro ucelenou charakterizace částic
- 2014 - Oddělení výzkumu a vývoje včetně placených analýz
- 2015 – vlastní výroba přístrojů – analyzátor průrazových křivek mixSorb
- 2018 – přejmenování na 3P Instruments
- První pasivní kryostat pro řízení teploty při adsorpčních experimentech (cryoTune 87) 2018, ucelená řada cryoTune od 2020

3P Instruments – přes 30 let zkušeností

- **Adsorpce plynů (měrný povrch BET a distribuce velikosti pórů)**

- statická manometrická metoda
- sorpce par



3P micro



3P meso



3P sync

- **Analyzátor průrazových křivek**
 - dynamická sorpce směsí plynů a par



mixSorb S a L



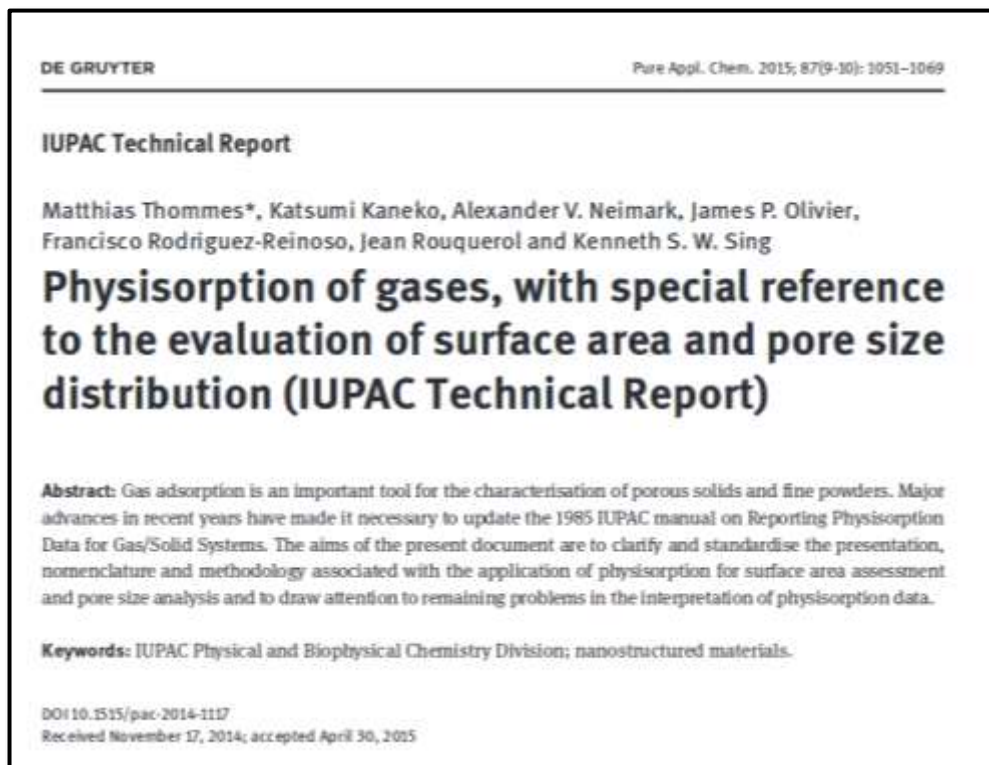
3P graviSorb

- **Analyzátor gravimetrické sorpce vodní páry**
 - dynamická metoda



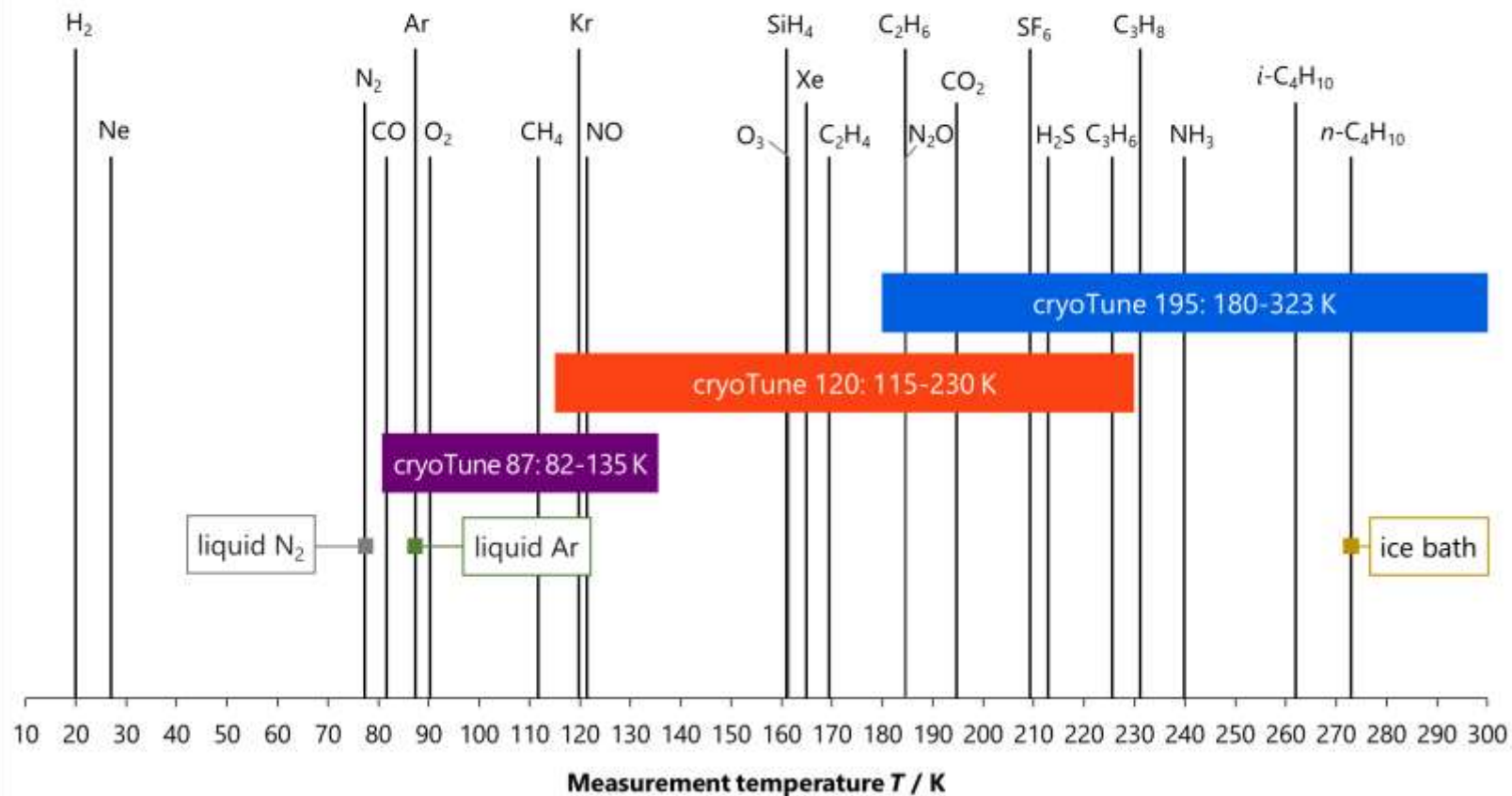
Řada AMI-300

- **Charakterizace katalyzátorů (chemisorpce)**
 - "active" surface area
 - Temperature programmed reactions (TPR/O/D)
 - Benchtop Reactor systems

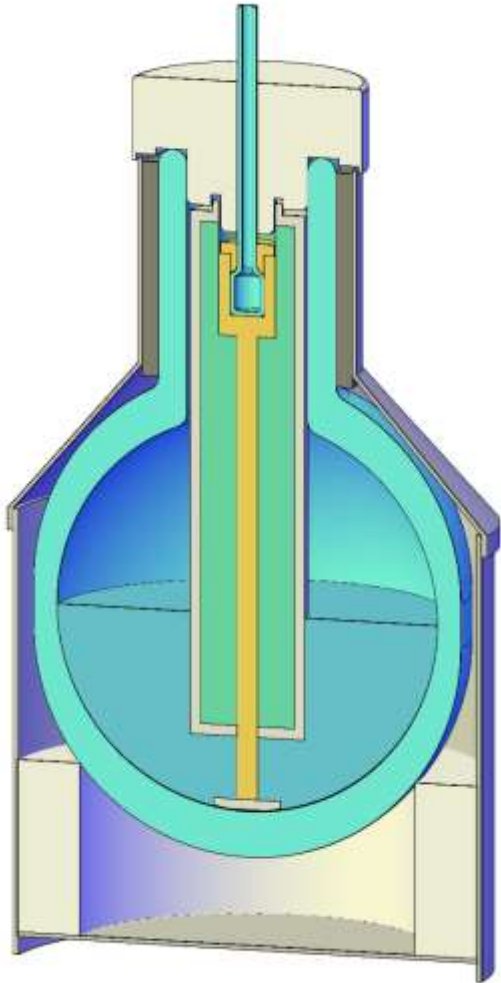


- Doporučení pro měření a vyhodnocení fyzisorpčních izoterm
- Výhody sorpce **argonu (87 K)** nad dusíkem (77 K)
 - ✓ Atomární vzácný plyn - kulová symetrie
 - ✓ Nemá kvadrupólový moment
 - ✓ přesnější vyhodnocení zaplňování pórů ve vztahu k velikosti a tvaru pórů
 - ✓ Zaplňuje mikropóry při významně vyšším tlaku
 - ✓ Urychluje ustalování rovnováhy
 - ✓ Snižuje chyby měření
- ✓ **Měrný povrch BET získaný pomocí argonu při 87 K je méně ovlivněný povrchovými skupinami adsorbentu**

Nové sorpční projekty na základě kryostatů cryoTune



Princip termostatu cryoTune



- Cela se vzorkem je uzavřena v bloku přivádějícím chlad
- CryoTune předává teplo z cely se vzorkem do kapalného dusíku (77 K)
- Přesné řízení elektrického ohřevu umožňuje analýzu při teplotách vyšších než 77 K
- To otevírá možnosti jinak obtížného dosažení teplot mezi **77 a 325 K**

Particle world 18, 31 – 34, <https://www.3p-instruments.com/en/particle-world/>
Particle world 19, 24 – 29, <https://www.3p-instruments.com/de/particle-world/>
Chem. Ing. Tech. 2019, 91, No. 7, 934-935
Chem. Ing. Tech. 2019, 91, No. 11, 1504–1505

Princip termostatu cryoTune



- A. Kineticky inhibovaná sorpce v ultramikropórech
- B. Odvození vlastností adsorbátu z izoterem při různých teplotách
- C. Zpřesnění stanovení velmi malých povrchů BET s Kr (78K)

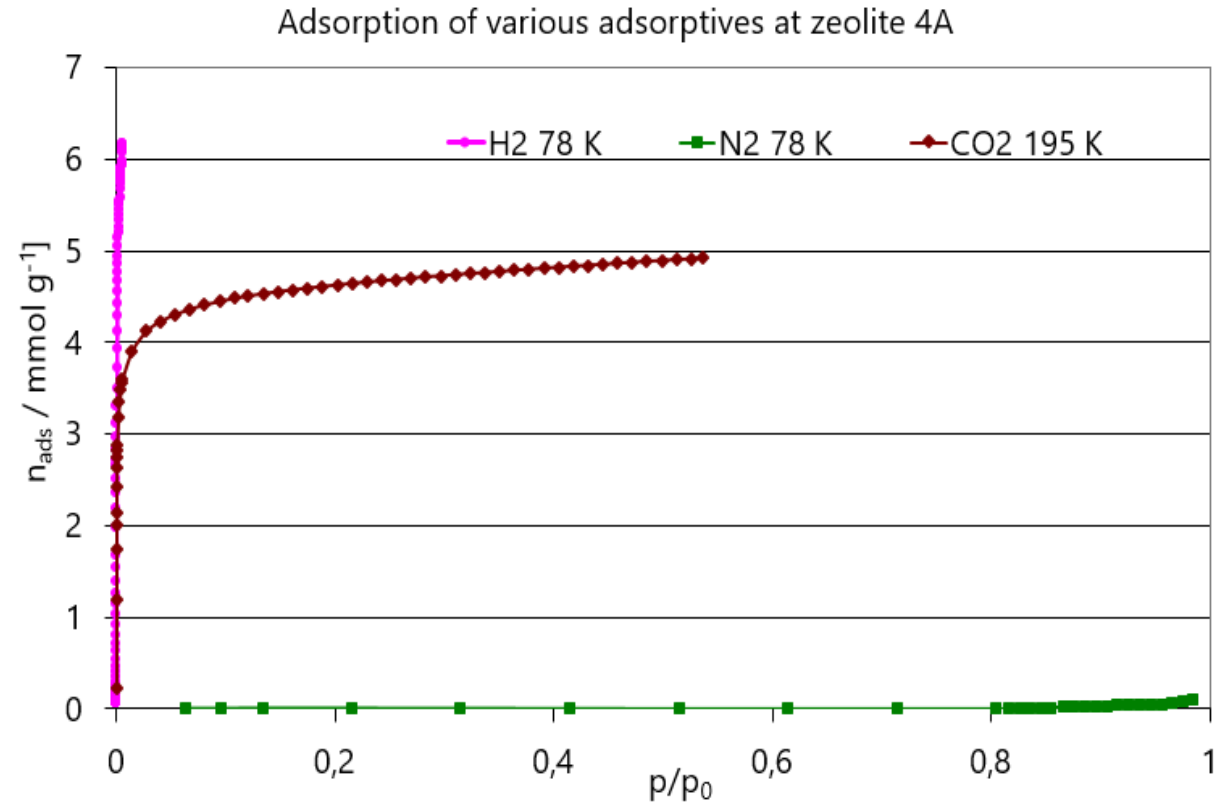
A. Kineticky inhibovaná sorpce v ultramikropórech

- **Difúzní efekty v ultramikropórech (<0,7 nm)** adsorbujících se molekul a následky pro délku měření:

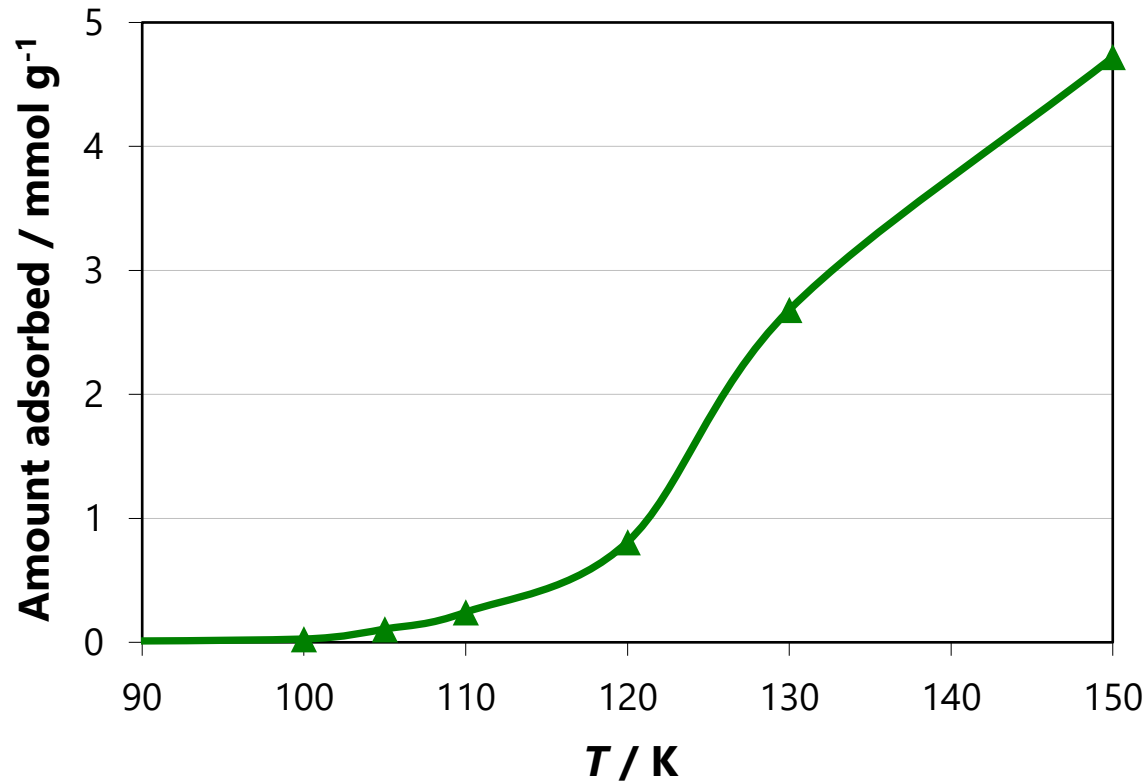
- volná difúze (normální délka)
- slabě bráněná difúze (velmi dlouhé)
- silně bráněná difúze (krátké)
- síťový efekt (nepoužitelné)

- Kritické průměry malých molekul z literatury (nm):

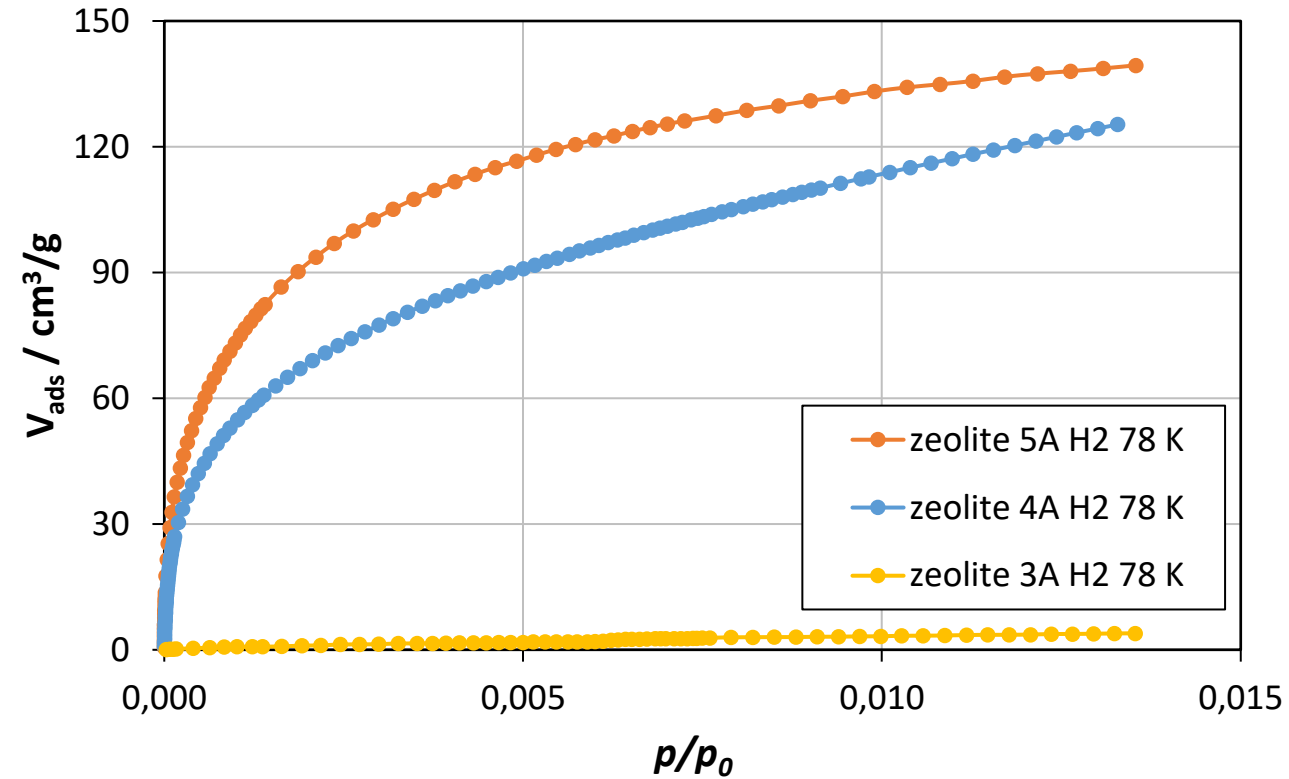
H₂	0.24	O₂	0.28	CO₂	0.28
N₂	0.30	Ar	0.38	Kr	0.39
Xe	0.44	C₂H₆	0.44	SF₆	0.67



A. Kineticky inhibovaná sorpce v ultramikropórech



Adsorbovaný objem N₂ při různých teplotách v pórech zeolitu 4A po 48 h ustalování pro každý změřený bod.



Adsorpční izotermy H₂ při 78 K v zeolitech 3A, 4A a 5A
→ H₂ s kritickým průměrem 0,24 nm nezaplňuje 0,3nm póry zeolitu 3A, ale zaplňuje 0,4nm póry zeolitu 4A

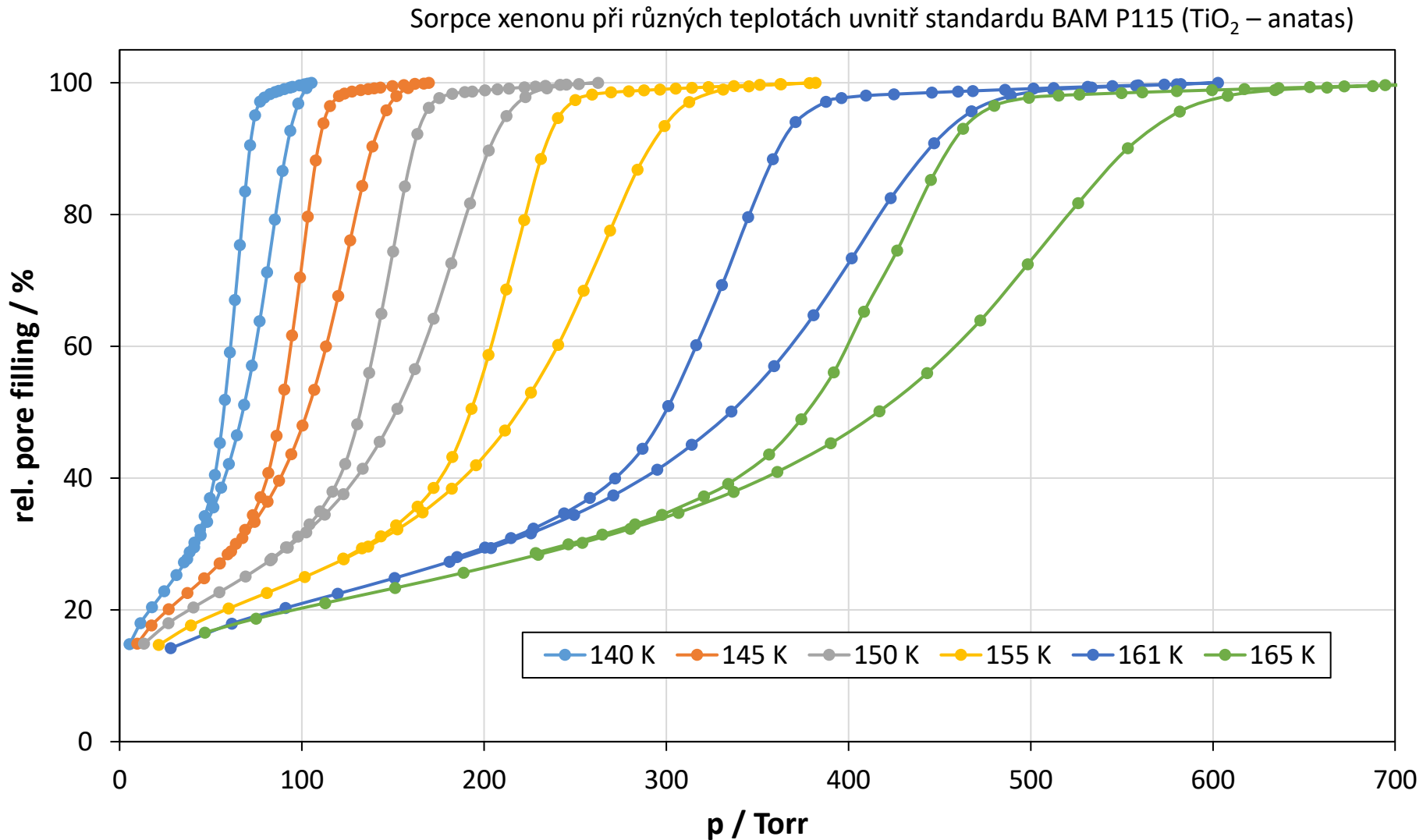
A. Kineticky inhibovaná sorpce v ultramikropórech – zkušenosti 3PI

- Kinetika adsorpce závisí na
 - Velikosti molekuly vs. velikosti vstupního okna
 - Teplotě měření
 - typu adsorptivu a stěny (nepolární, kvadrupól, dipól)
- Vlastní studie ukazují možné kinetické problémy u standardních analyzátorů (101 kPa) a ultramikropórů menších než
 - 0,48 nm pro N₂ 77 K
 - 0,45 nm pro Ar 87 K
 - 0,35 nm pro CO₂ 195 K a pro H₂ 77 K
 - 0,33 nm pro CO₂ 273 K (ale omezení 1,2 nm)
- Další studie jsou v plánu s
 - více adsorptivy
 - dalšími teplotami
 - více materiály s úzkými ultramikropóry v rozsahu 1-2 průměrů molekuly adsorptivu



- A. Kineticky inhibovaná sorpce v ultramikropórech
- B. Odvození vlastností adsorbátu z izoterem při různých teplotách
- C. Zpřesnění stanovení velmi malých povrchů BET s Kr (78K)

B. Odvození vlastností adsorbátu z izoterem při různých teplotách



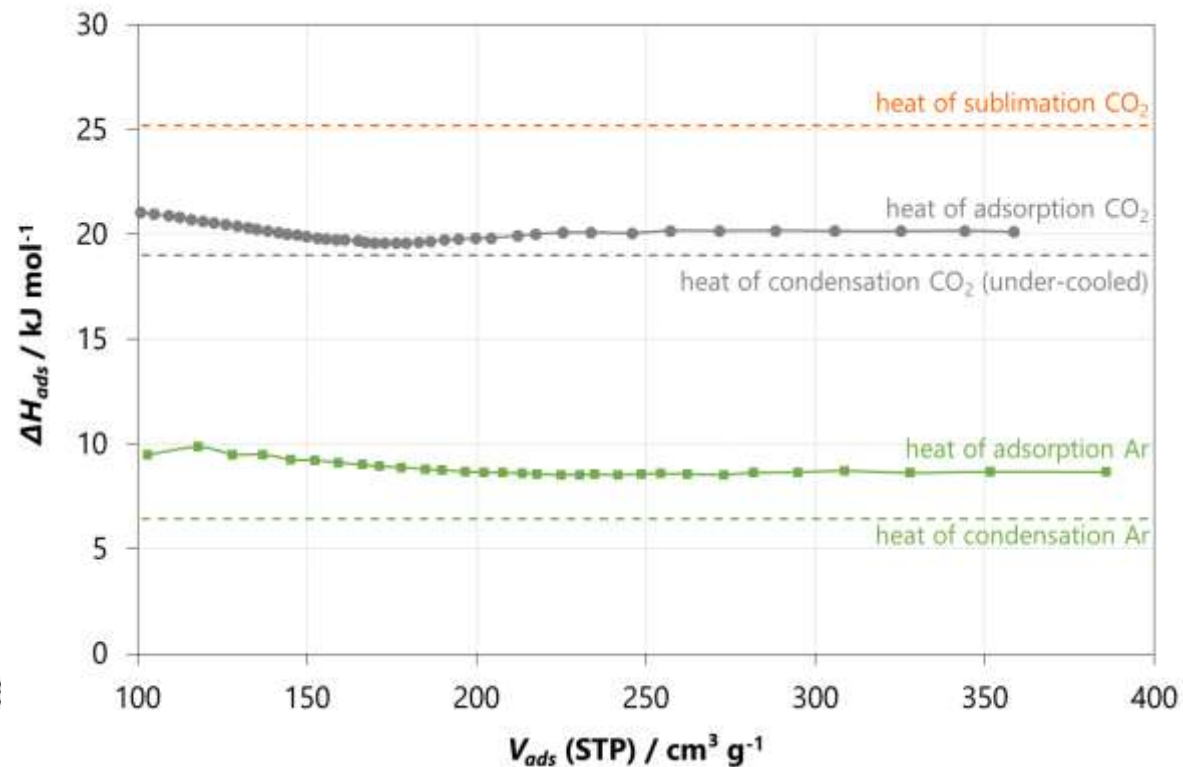
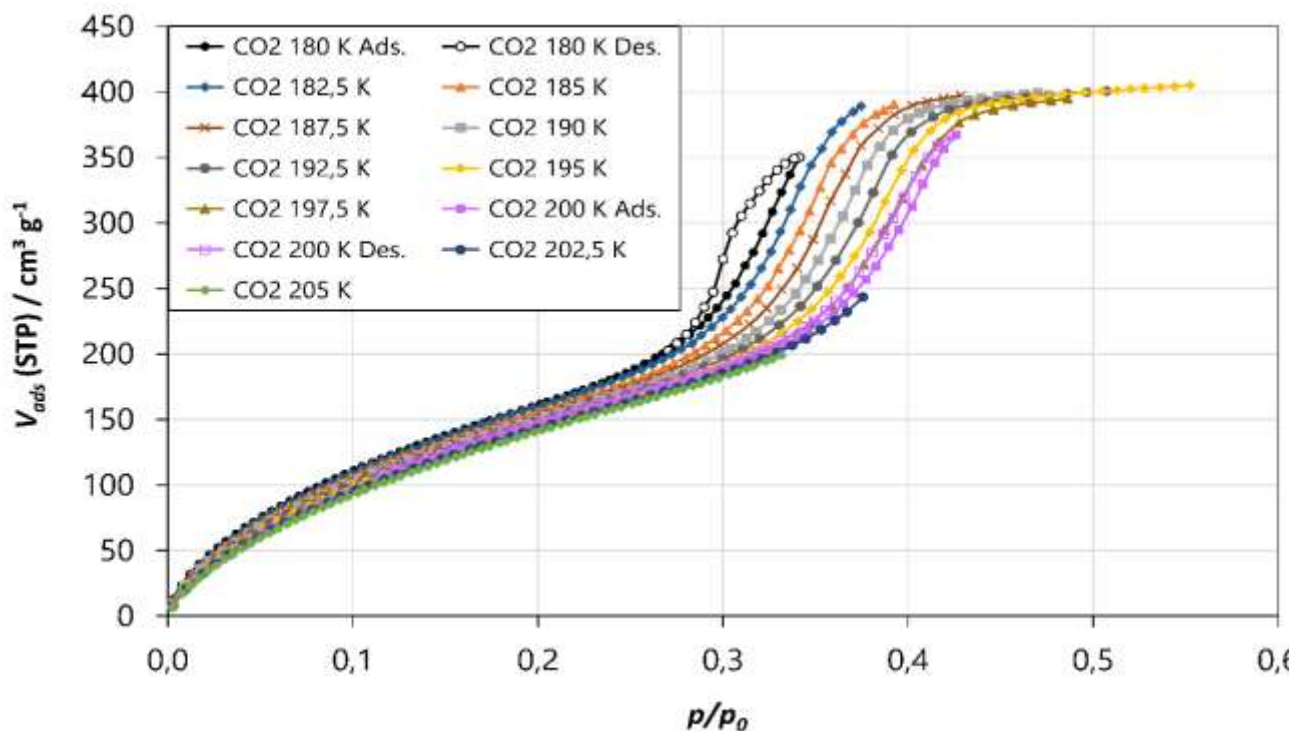
B. Odvození vlastností adsorbátu z izoterem při různých teplotách

- Postulát: všechny izotermy by měly poskytovat nezávisle na adsorptivu a T stejné výsledky
- S tímto postulátem můžeme nalézt více informací o vlastnostech adsorbátu v různých materiálech:
 - z povrchu BET → průřez molekuly
 - z celkového objemu pórů → hustota adsorbátu
 - z velikosti mezopórů → povrchové napětí
 - z izoterem CO₂ → správné tlaky nasyc. par



Kryostaty cryoTune uvnitř 3litrových dewarových nádob, s přívodní hadicí a řídicí jednotkou

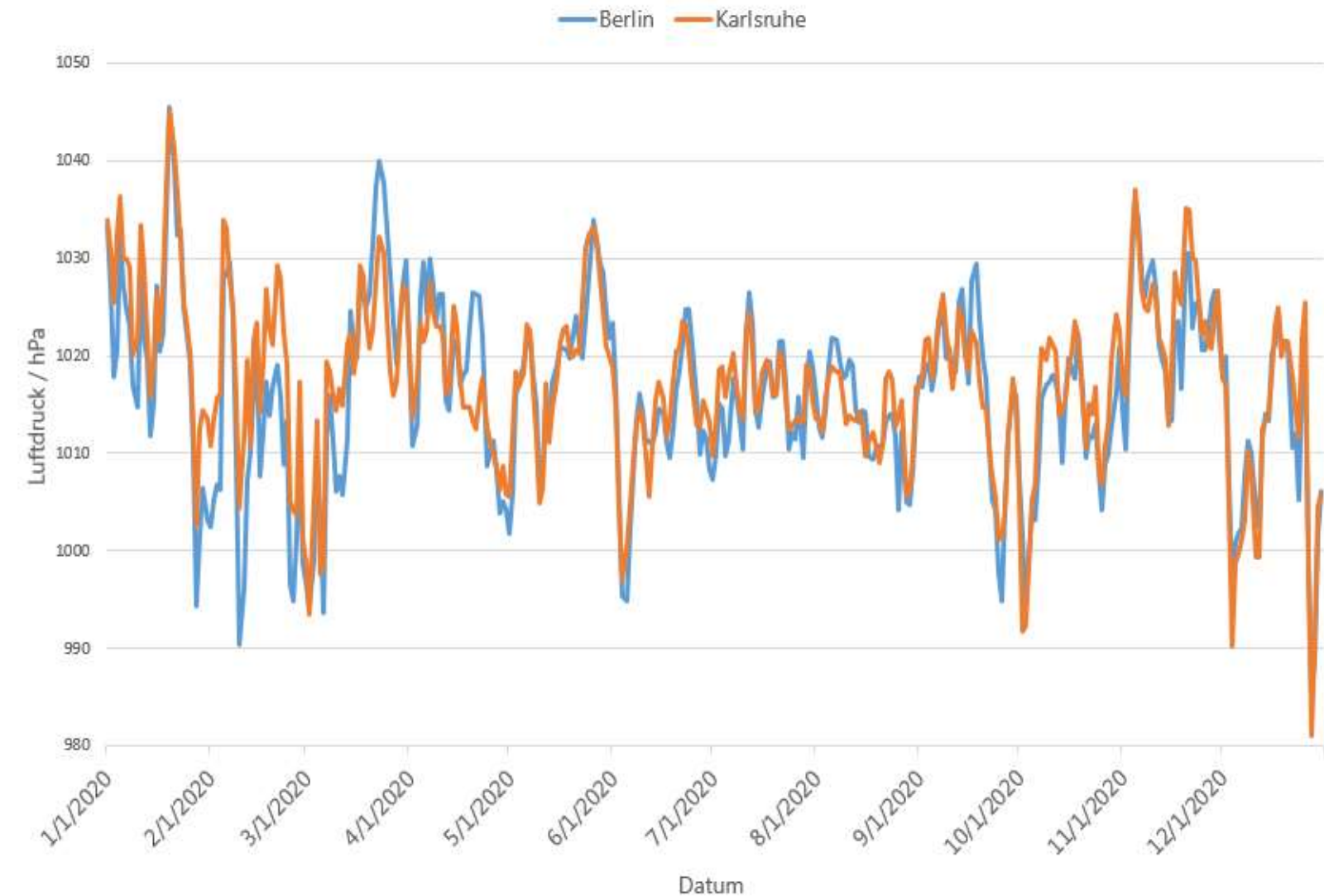
B. Odvození vlastností adsorbátu z izoterem při různých teplotách



- Pod trojným bodem CO₂ (5,2 bar, -56°C) má adsorbát stav jako kapalina uvnitř pórů MCM-41 (< 5 nm)
- Srovnání s izotermami Ar 87 K dává rozumné použití tlaku nasycených par a hustoty podchlazeného CO₂ pro popis izoterm CO₂

- A. Kineticky inhibovaná sorpce v ultramikropórech
- B. Odvození vlastností adsorbátu z izoterem při různých teplotách
- C. Zpřesnění stanovení velmi malých povrchů BET s Kr (78K)

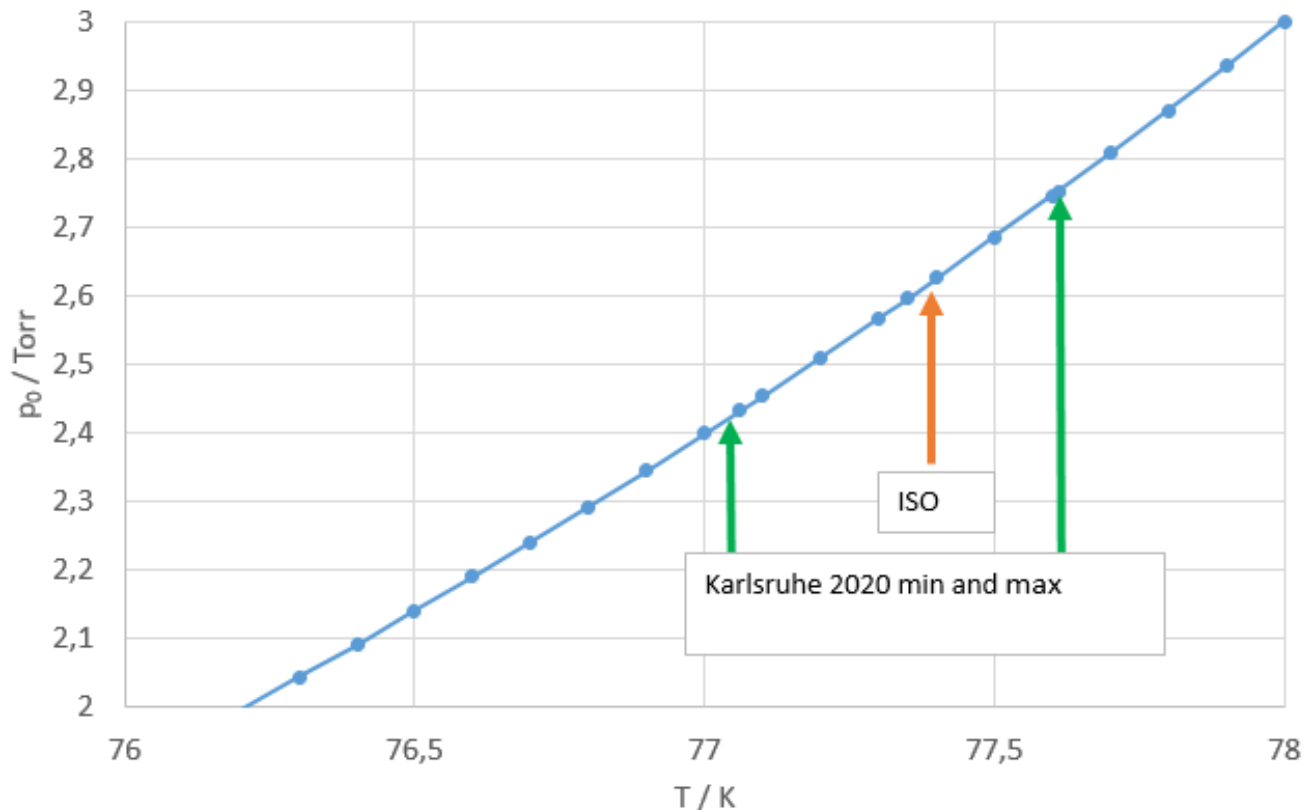
C. Zpřesnění stanovení velmi malých povrchů BET s Kr (77K)



- Problém: **teplota kapalného dusíku se mění s atmosférickým tlakem**
 - Křivka ukazuje změny atm. tlaku ve dvou městech v roce 2020
 - Pro standardní měření s N_2 se měří tlak nasycených par pro korekci změny teploty lázně
- Nicméně pro měření s Kr 77 K se používá pevná hodnota **$p_0 = 2.63$ Torr bez jakýchkoliv korekcí!**

C. Zpřesnění stanovení velmi malých povrchů BET s Kr (77K)

krypton undercooled liquid p_0 vs. T



- Teplota lázně během měření v 3P Lab (Odelzhausen)
- $T = 76.7 \text{ K} \dots 77.5 \text{ K}$

Měření s dusíkem:

- hustota = $0,80905 \dots 0,80543 \text{ g/cm}^3$
- Odhad chyby objemu pórů $\rightarrow 0,4 \%$
- $a_m = 16,2527 \dots 16,3013 \text{ nm}^2$
- Odhad chyby měrného povrchu BET $\rightarrow 0,3 \%$
- fluktuaace p_0 v Karlsruhe dává **nejistotu** plochy BET u BAM standardu P101 mezi **0,174 a 0,186 m^2/g** $\rightarrow 6 \%$

C. Zpřesnění stanovení velmi malých povrchů BET s Kr (78K)



Statistické studie právě probíhají:

Přesná teplota udržovaná pomocí cryoTune 78

Správné p_0 pro Kr 78 K (torr)

BET-SA

yes	78.00	0,4053	3,1940	0,1775
yes	78.00	0,4053	3,1940	0,1750
yes	78.00	0,4053	3,1940	0,1734
yes	78.00	0,4053	3,1940	0,1768
yes	78.00	0,4053	3,1940	0,1757
yes	78.00	0,4053	3,1940	0,1782
yes	78.00	0,4053	3,1940	0,1739
yes	78.00	0,4053	3,1940	0,1740
yes	78.00	0,4053	3,1940	0,1765
yes	78.00	0,4053	3,1940	0,1772
yes	78.00	0,4053	3,1940	0,1779
yes	78.00	0,4053	3,1940	0,1772

C. Zpřesnění stanovení velmi malých povrchů BET s Kr (78K)

- **Zcela nový cryoTune 78 umí udržovat teplotu velmi blízko teploty kapalného dusíku**
- Stabilita této teploty je lepší než 0,01 K
- Kryostat cryoTune 78 umožňuje měření vzorků s velmi malým povrchem při konstantním p_0
- Zvyšuje reprodukovatelnost měření vzorků s nízkým povrchem pomocí Kr 78 K a obzvláště srovnatelnost výsledků laboratoří

- I. 3P Instruments obecně
- II. Nové studie a projekty v 3P Instruments
 - a) Kineticky inhibovaná sorpce v ultramikropórech
 - b) Odvození vlastností adsorbátu z izoterem při různých teplotách
 - c) Zpřesnění stanovení velmi malých povrchů BET s Kr (78K)
- III. Jednosložková izoterma měřená na průtočném systému mixSorbu**
- IV. Zajímavé příspěvky z 3P Adsorption week
- V. Závěr

What is a mixSorb doing?

The mixSorb is a dynamic sorption analyzer to investigate adsorbent materials for gas mixture or gas/vapor mixture separation processes.

- investigations to technical relevant parameters (sorption capacity, selectivity, sorption kinetics, regenerability, cycle stability ...)
- technical processes in “Labscale”



mixSorb series

Jednosložková izoterma měřená na průtočném systému mixSorbu



release:
Dec, 2015

mixSorb L & LHP

**large amount of sample/granulate (~ 130 ml)
application-near measurements**

→ companies/producers and institutes for applied sciences



release:
Oct, 2018

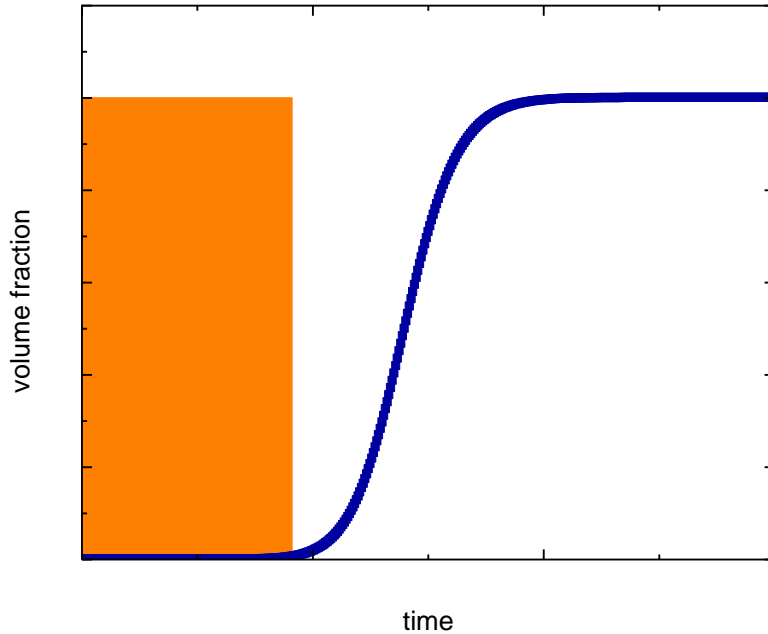
mixSorb S & mixSorb SHP

**small amount of sample/powder (~ 1 ml)
basic research**

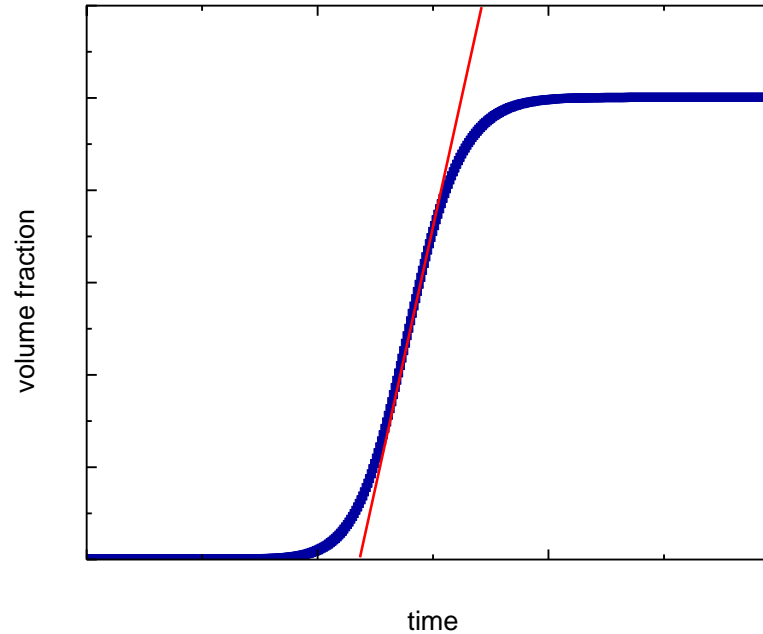
→ institutes for basic research and R&D for powders

Jednosložková izoterma měřená na průtočném systému mixSorbu

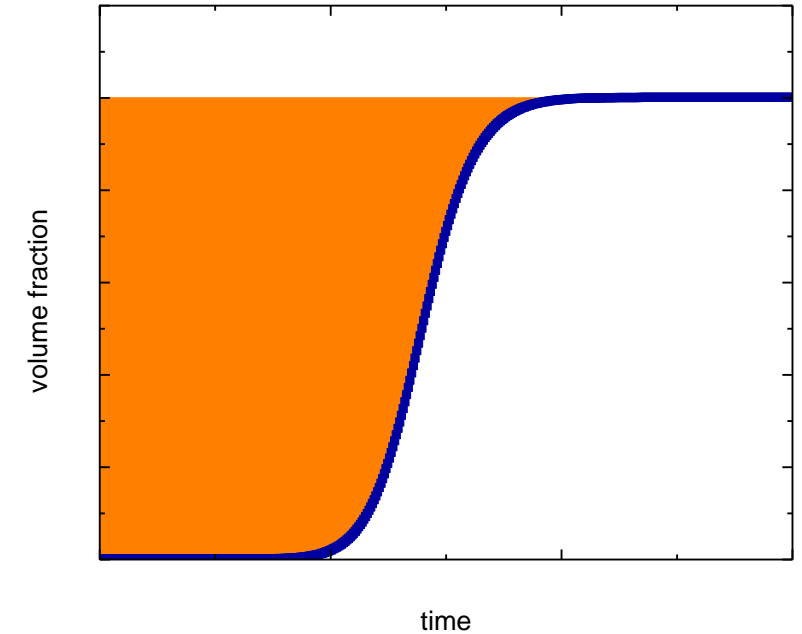
Different segments of a breakthrough curve



- Determination of technical usable sorption capacity
- Can be used as benchmark for separation performance of adsorbents



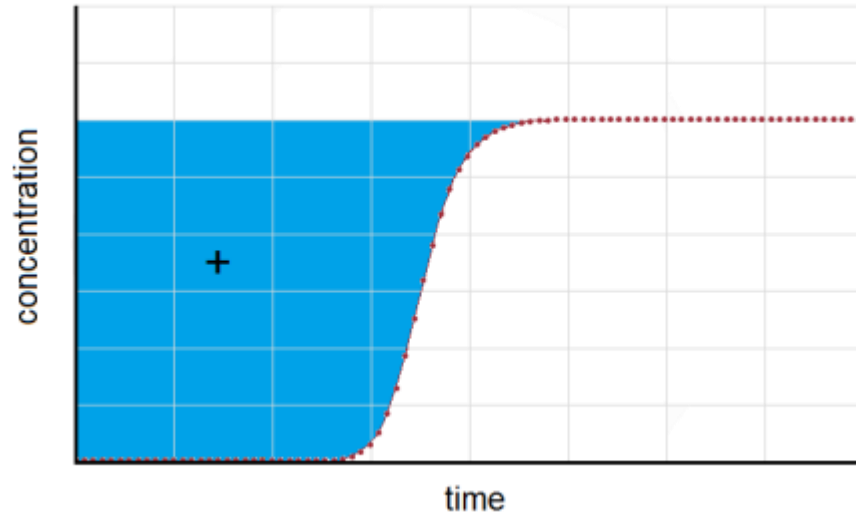
- Mass Transfer coefficient, axial dispersion, shape of isotherm
- Heat effects, heat dissipation
- The time interval of mass transfer zone has to be minimized



- Determination of saturation capacity
- By assuming of thermodynamic controlled system → Measurement of isotherms possible

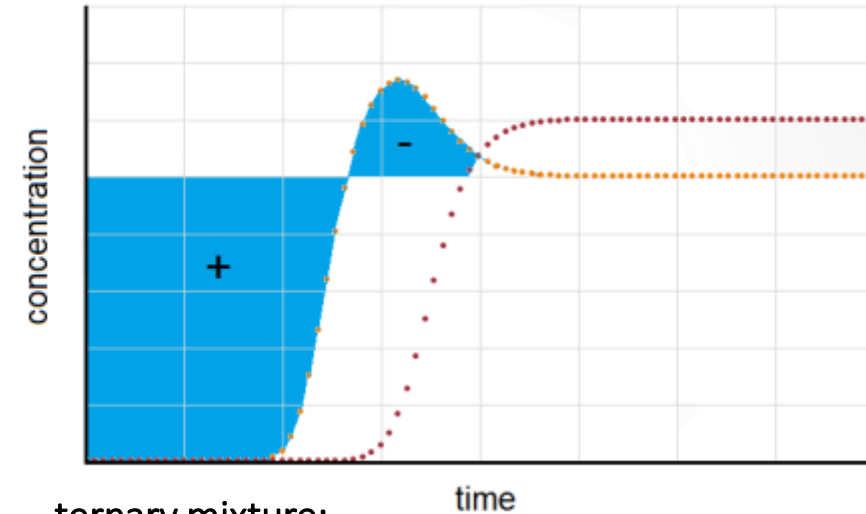
Jednosložková izoterma měřená na průtočném systému mixSorbu

simple breakthrough curve



- binary mixture:
 - CO₂/He (non-adsorbing carrier gas)
 - Pure component equilibria+ kinetic information
 - CO₂/CH₄ (adsorbing carrier gas)
 - Preloading of sample with pure CH₄
 - Incomplete Determination of the system (evaluation mostly simple)
 - Partial loading for CO₂ (mixture sorption data)

breakthrough curves with displacement

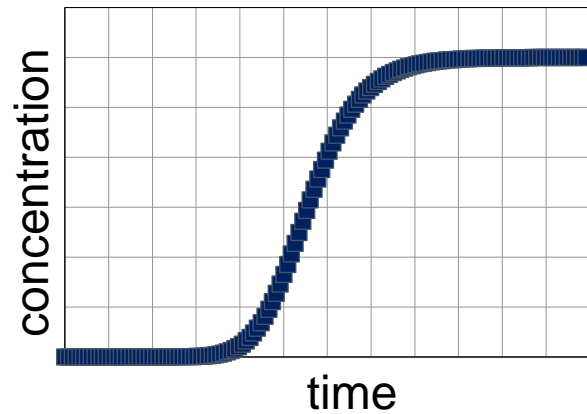


- ternary mixture:
 - CO₂/CH₄/He (non-adsorbing carrier gas)
 - Displacement of less adsorbed component
 - Partial Desorption, Role-Up Effects
 - Complete Determination (evaluation complex)
 - CO₂/CH₄/N₂ (adsorbing carrier gas)
 - Preloading of sample with pure N₂
 - Partial loading for CO₂ and CH₄
 - Incomplete ternary mixture data

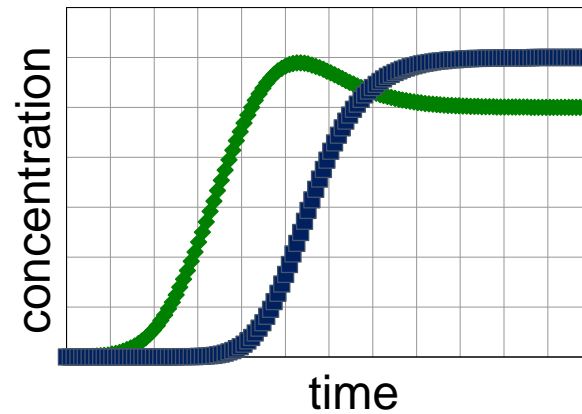
Jednosložková izoterma měřená na průtočném systému mixSorbu

Different experiments with mixSorb L and their results:

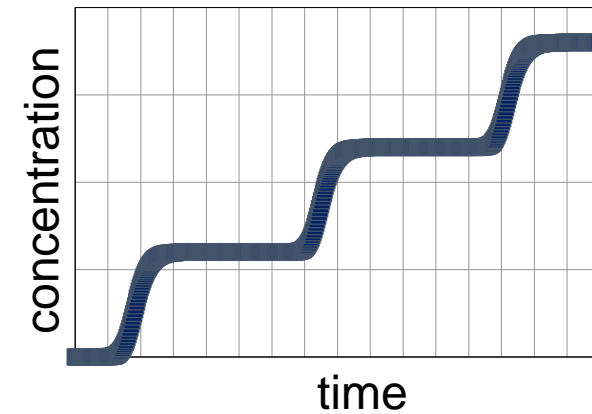
Breakthrough time, Mass Transfer



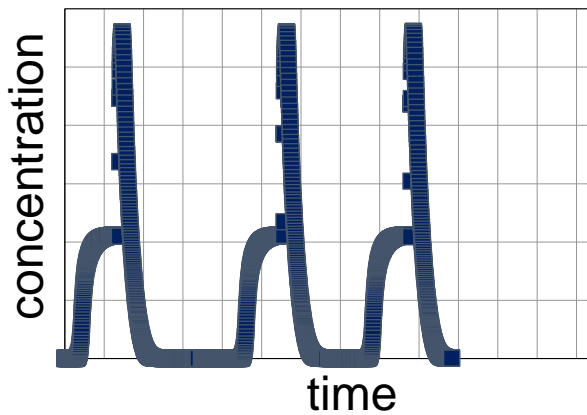
Competitive Adsorption, Displacement



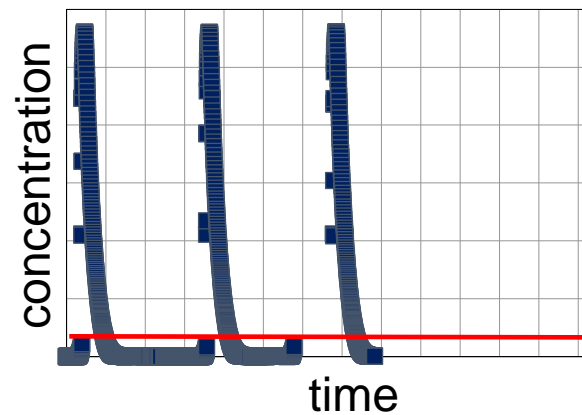
Equilibrium loading, isotherms



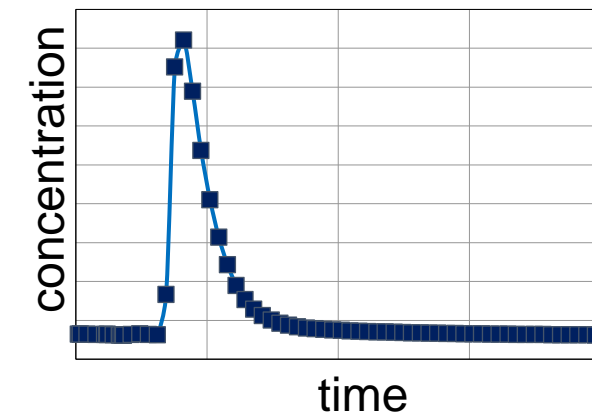
Regenerability, Cycle-Stability



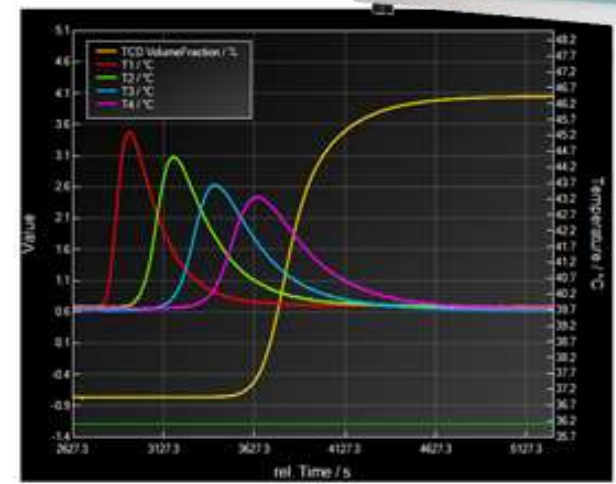
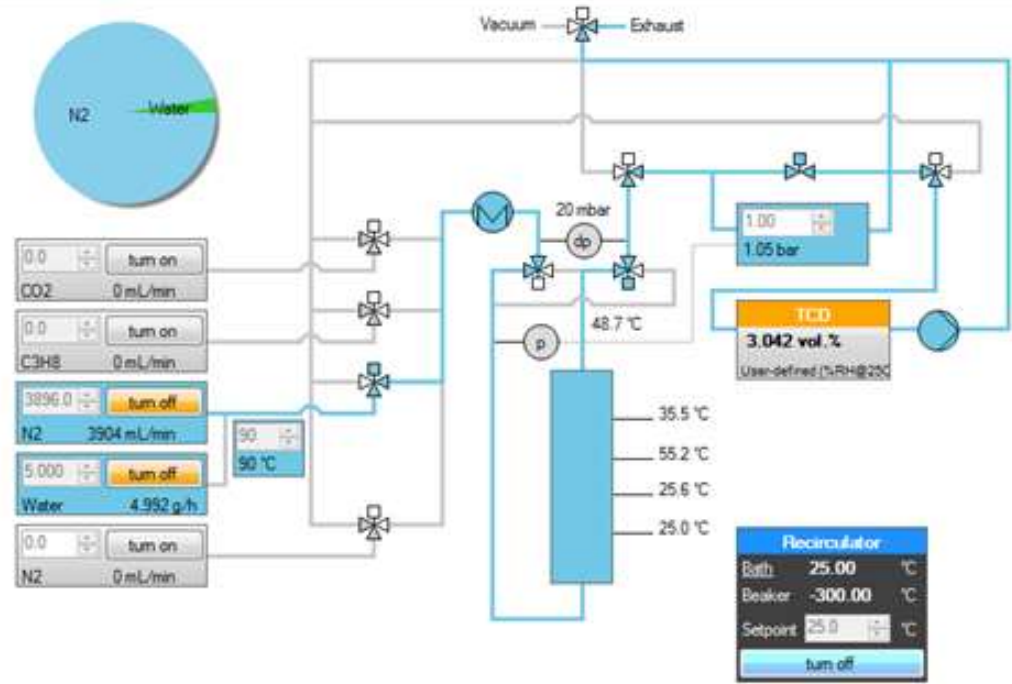
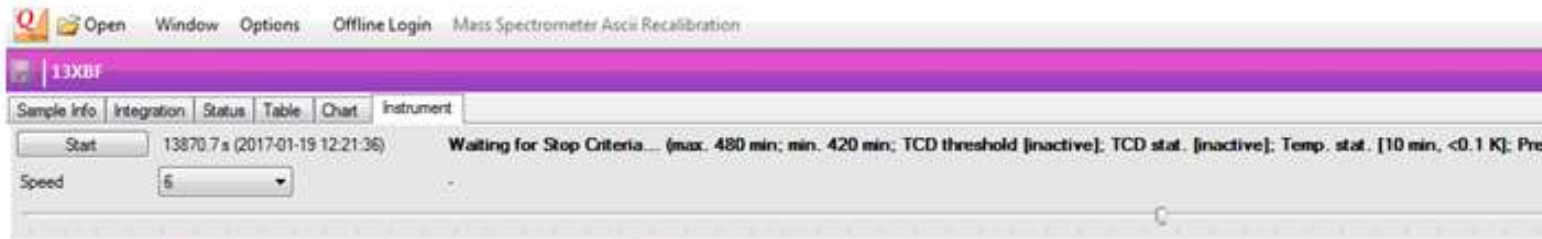
PSA- Process, down scaling



Chromatographic parameter



Jednosložková izoterma měřená na průtočném systému mixSorbu



- Flow through the sample with a predefined gas mixture
- Measurement of equilibrium data at a specified pressure and gas composition

➔ **Advantage over static volumetry, no precalculations necessary**

Jednosložková izoterma měřená na průtočném systému mixSorbu

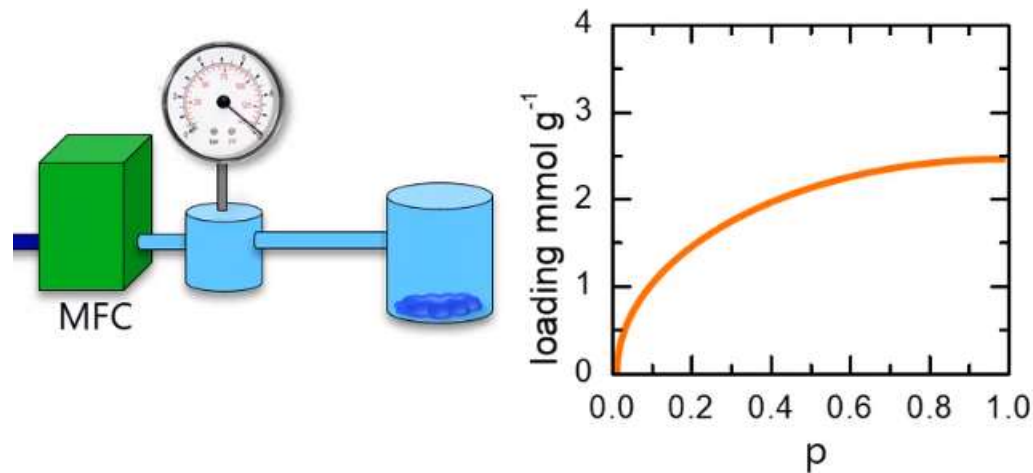
- V průmyslu se měří průrazové křivky při konstantním tlaku do 40 bar
- Žádoucí je mít izotermy v širokém rozsahu tlaků a vyhnout se tak potřebě měřit mnoho průrazových křivek při různých parciálních tlacích
- Pro potřeby měření jednosložkových izoterem je potřeba mixSorb S/SHP vybavit vakuovou vývěvou a musí proběhnout kratší kalibrace:
 1. Stanovení konverzních faktorů pro MFC, aby mohly pracovat s různými tlaky a plyny
 2. Kalibrace objemu manifoldu
 3. Následně se naplní kolona adsorbentem a určí se rychlost zvyšování tlaku He -> mrtvý objem v koloně
 4. určí se křivka zvyšování tlaku plynů (adsorptivů) – CO₂/CH₄

Table 1 Summary of all conducted calibration experiments

#	Adsorber Filling	Gas	T / °C	Flow rate / mL min ⁻¹	Purpose
1	empty	He	25	20	▪ Determination of calibration factor He ▪ Manifold volume
2	empty	He	50	20	
3	Cu beads	He	25	20	
4	empty	CH ₄	25	3	Conversion factor over the whole pressure range
5	empty	CO ₂	25	3	Conversion factor over the whole pressure range



Dynamic Manometric Physisorption: Principle



- **Continuous** pressure increase
- Possible with mixSorb S and SHP by default
- Flow slow enough to equilibrate → 5 mbar/s appears to be okay

$$\frac{\dot{V}}{V_{\text{free}}} \cdot 1000 \text{ mbar}$$

Calibrations

- \dot{V} : exact flow rates for Helium and the adsorptive
→ needs to be performed for each experimental setup
- $V_{\text{warm fs}}$ for Manifold
→ needs to determine once per instrument

Corrections

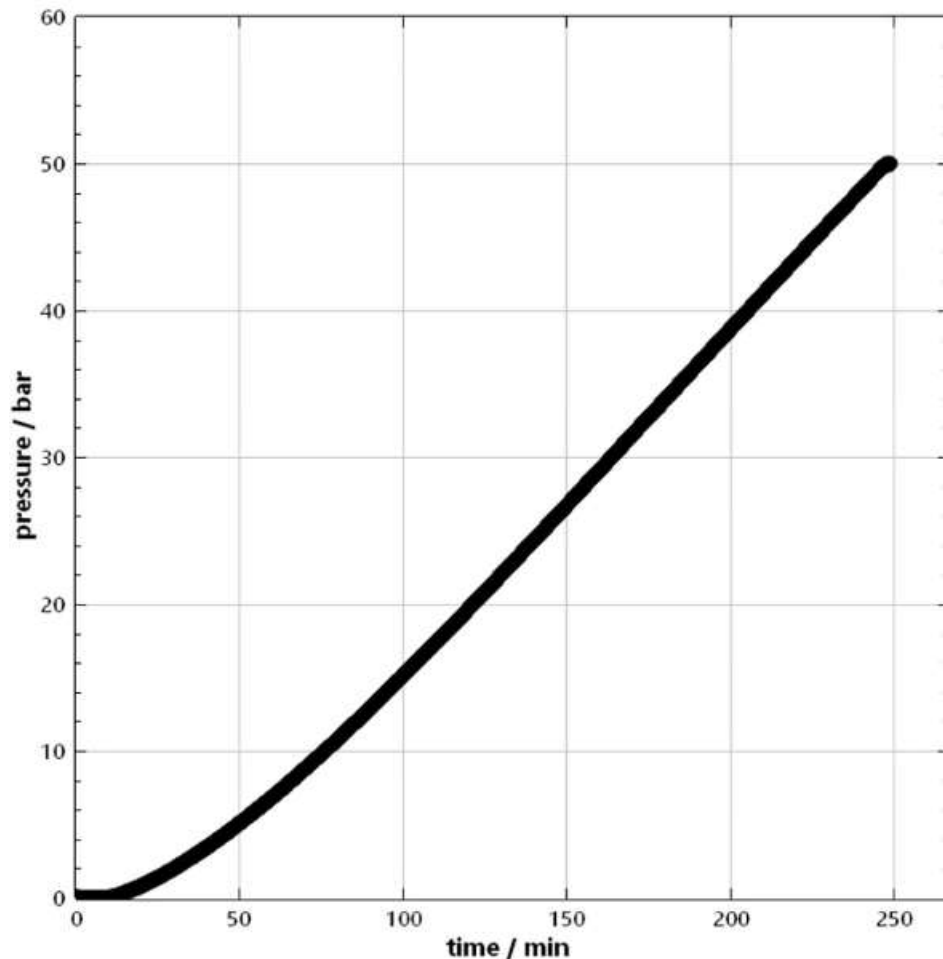
- Free space determination with Helium to correct free cold space $V_{\text{cold fs}}$

Considerations

- Apply good **EOS**



Dynamic Manometric Physisorption: Pressure Rise



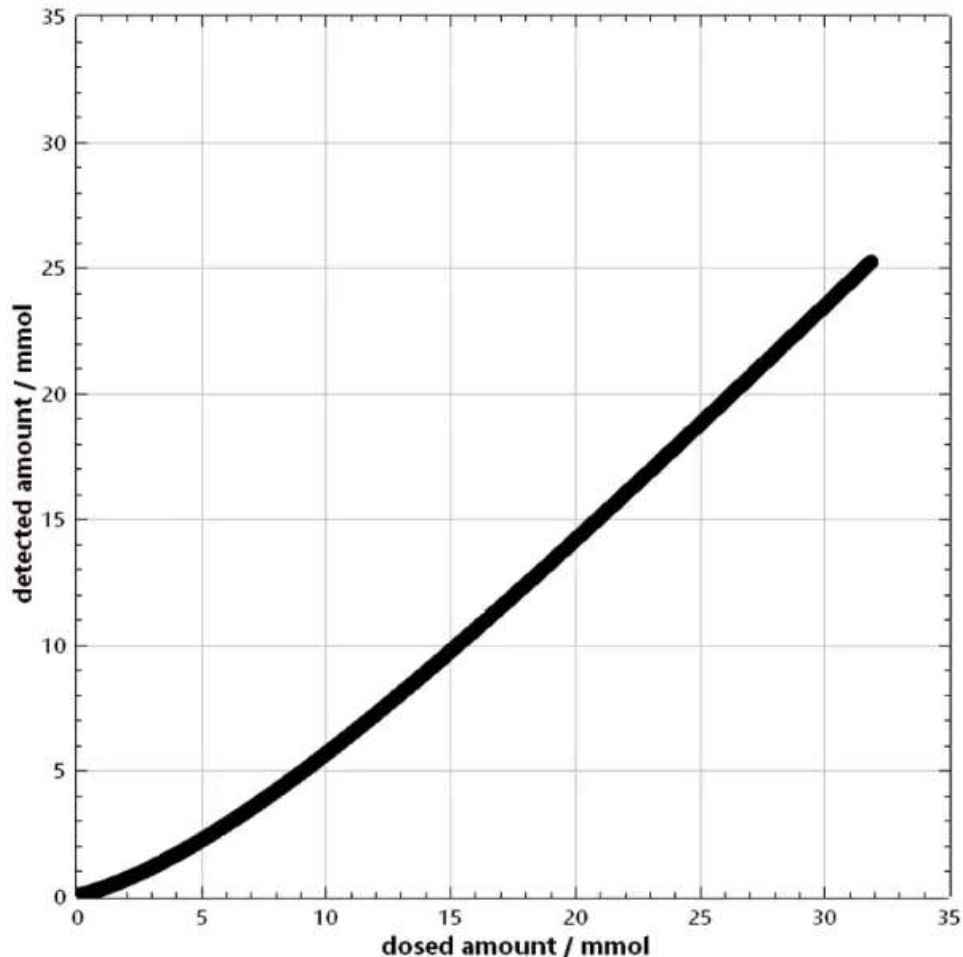
Example: CO₂ Isotherm

Step 1: Data recording

- For every datapoint:
 - Time
 - Pressure
 - Flow (@ STP)
 - Manifold temperature („warm“)
 - Sample temperature („cold“)
- Apply EOS to calculate densities
- $\rho_{p,warm} \cdot V_{free,warm} + \rho_{p,cold} \cdot V_{free,cold} = n_{detected}$
- $\int_0^t \dot{V}_t dt \cdot \rho_{STP} = n_{dosed}$



Dynamic Manometric Physisorption: Amount balance



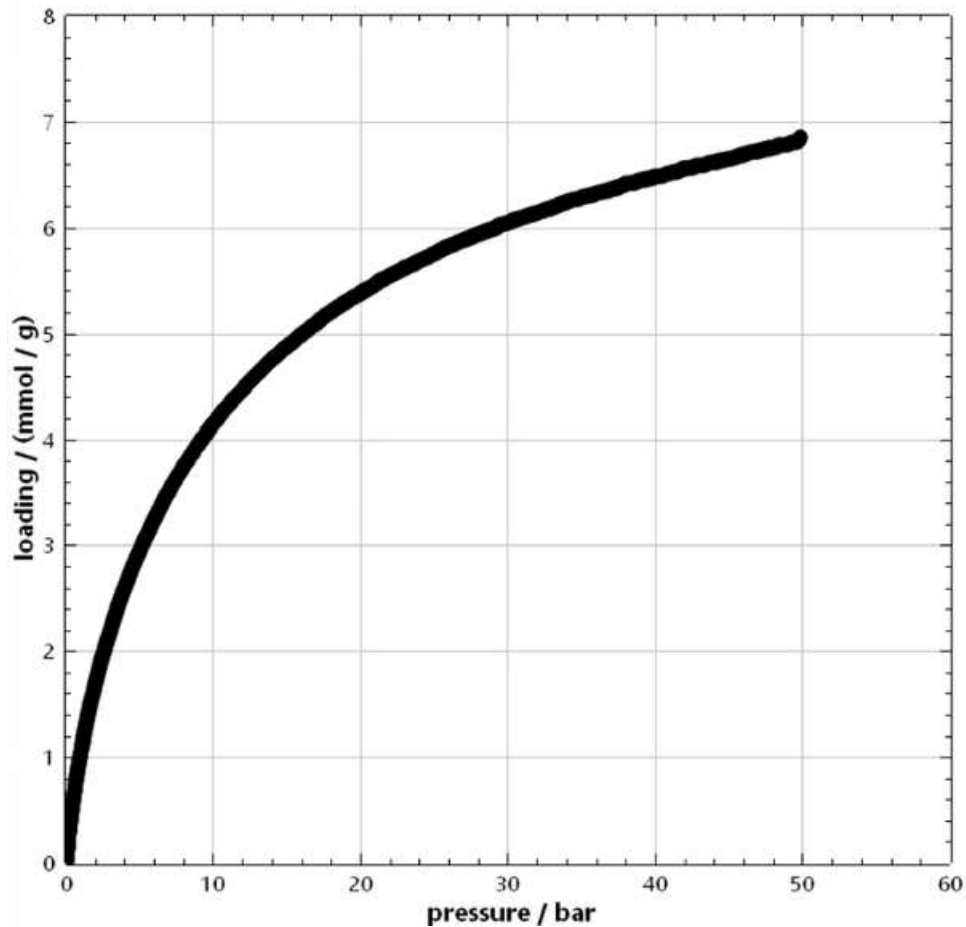
Example: CO₂ Isotherm

Step 2: calculate amounts

- For every datapoint we can now add:
 - Detected amount
 - Dosed amount up to time t
- Draw detected amount over dosed amount
- When **no adsorption** takes place: straight line with slope of „1” → correction of non-idealities



Dynamic Manometric Physisorption: Isotherm



Example: CO₂ Isotherm

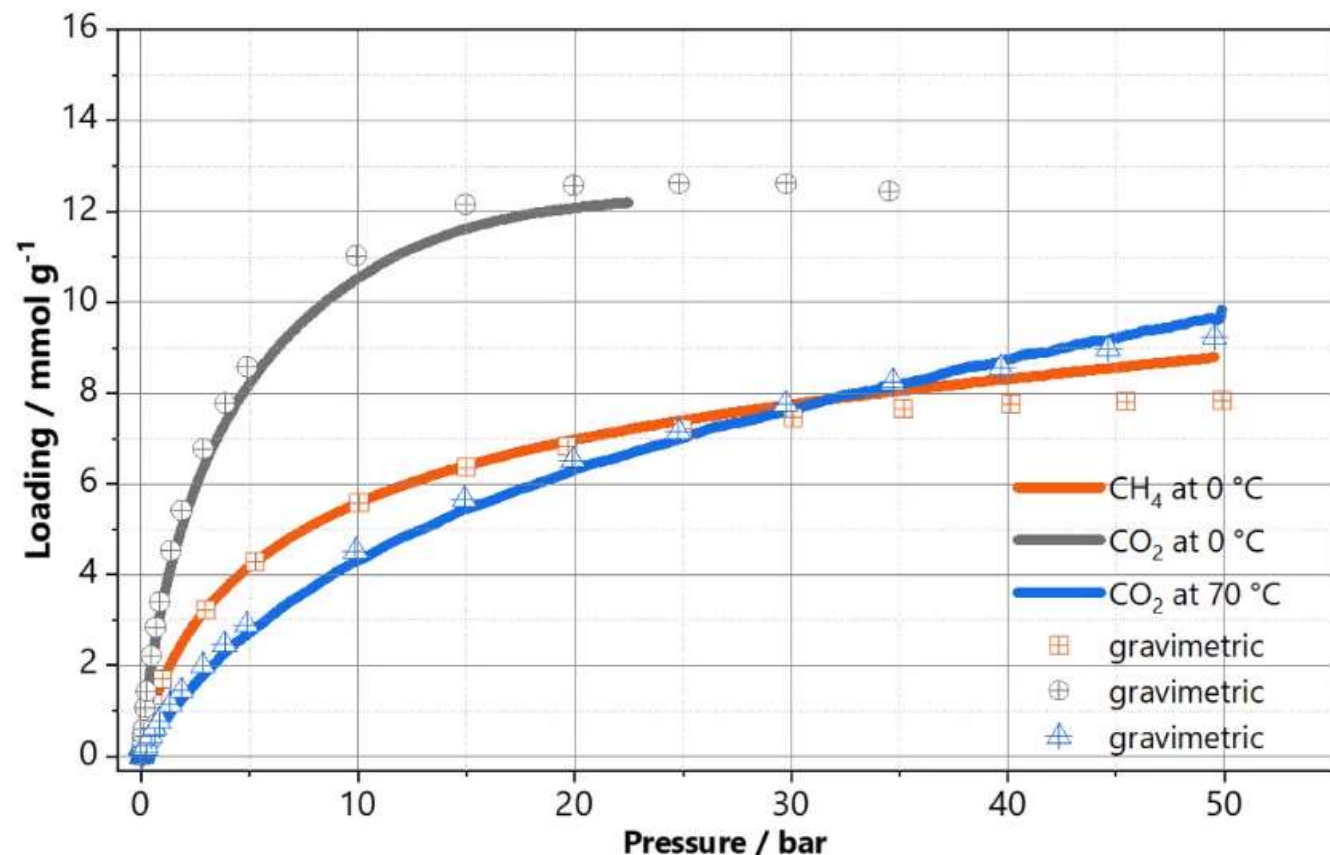
Step 3: Build isotherm

- $n_{\text{ads}} = n_{\text{dosed}} - n_{\text{detected}}$
- Divide by sample mass
- Reduction of cold free space by adsorbate can also be incorporated

Jednosložková izoterma měřená na průtočném systému mixSorbu



Dynamic Manometric Physisorption: Comparison



Comparison to gravimetric sorption isotherms:

- Promising
- Very good agreement between 1 and 10 bar
- Measurement time **5 h** vs. 20 h with gravimetry

Jak se zjistí rovnováha? Změnou průtoku a sledováním celkové adsorpce či srovnáním s jinou metodou. Nejlepší pro již známé materiály, kde změření distribuce velikosti pórů může být kratší

Jednosložková izoterma měřená na průtočném systému mixSorbu

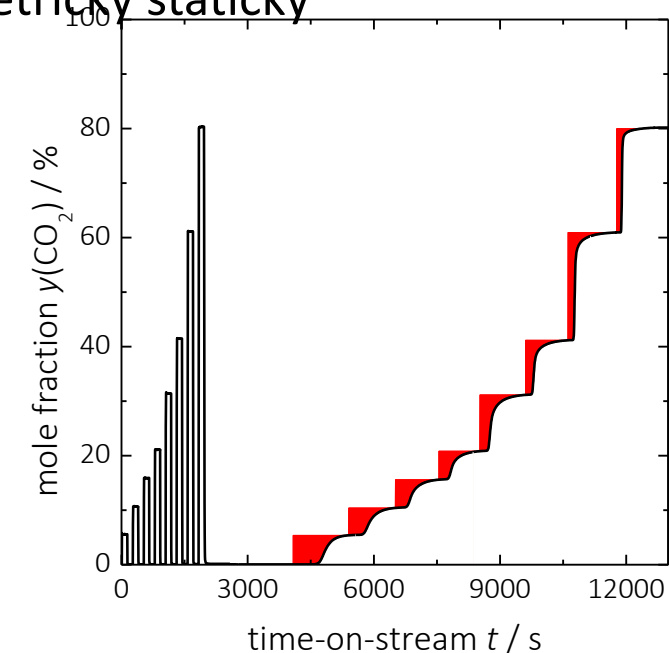
Dobrá shoda do 10 bar je dostatečná, protože průmyslový proces PSA probíhá při tlacích 10-40 bar, ale záleží na parciálních tlacích plynů

Dynamická manometrická metoda:

- je rychlá (5 vs 20 hodin)
- je jednoduchá metoda pro předvýběr vhodných adsorbentů v potřebném rozsahu tlaků
- odstraňuje potřebu dalších přístrojů (vysokotlaký gravimetrický či manometrický statický analyzátor)
- poskytuje velké množství bodů

Druhým zavedeným postupem měření izotermy je krokové zvýšení parc.tlaku

- výhoda – každý krok je skutečně ustálený
- Nevýhody – časově náročný proces s vyšší spotřebou plynů



Zajímavé příspěvky z 3P Adsorption week



17. – 19. May 2022

Leipzig

Adsorption Week

Adsorption and Characterization of porous solids



Keynote Speaker:
Stefan Kaskel (University
Dresden, Germany)

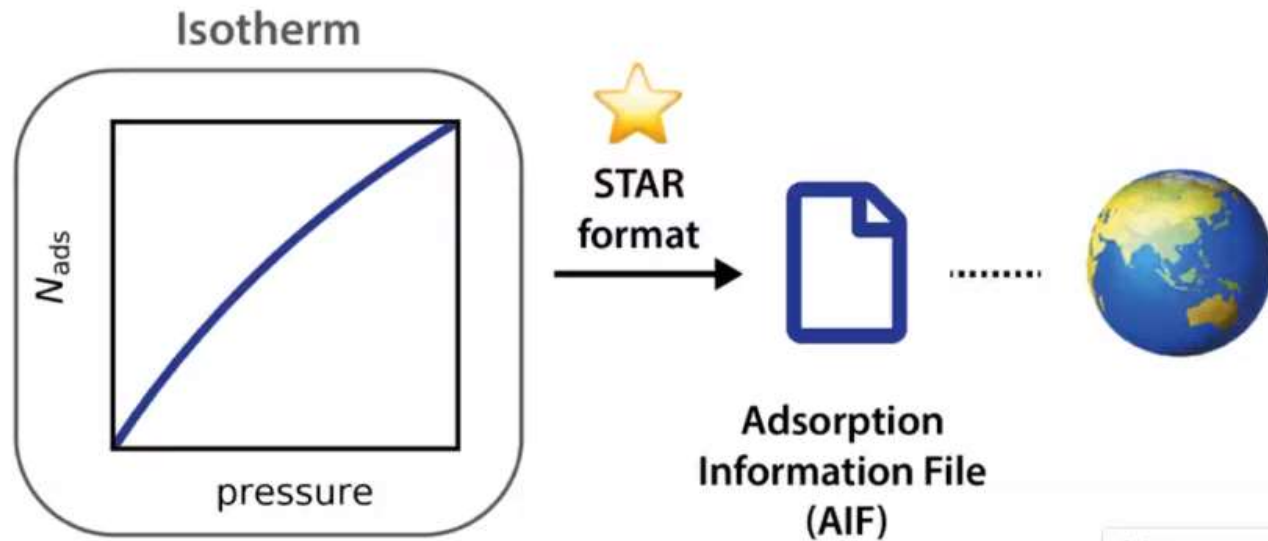


- Standardizace: Adsorption information file
- Daniel W. Siderius (NIST) – NIST Data Resources for Adsorption
- Stefan Kaskel (TU Dresden)
 - Paralelní charakterizace adsorpce s XRD, NMR, XAS, EPR, UV/Vis/Raman
 - Negativní adsorpce (kontrakce struktury)
- Jean Rouquerol (Aix Marseille Université, Lab Madirel)
 - Constant rate thermal analysis – thermal treatment

Adsorption Information File - AIF (Stefan Kaskel)

<https://adsorptioninformationformat.com/>

Adsorption information can be shared using the STAR format, which is used by the crystallographic information file (CIF).



```
# comment goes here                                     comment
data_raw2aifv003                                         experimental
_exptl_operator 'Nicole'
_exptl_date 2009-09-17T19:56:00
_exptl_instrument 'Autosorb Station 1'
_exptl_adsorptive Nitrogen
_exptl_temperature 77.3
_exptl_sample_mass 0.0339
_sample_id 'nk_DUT-6_LP_N2_114pkt'                       sample
_sample_material_id 'DUT-6'
_units_temperature K                                     units
_units_pressure Pa
_units_mass g
_units_loading mmol/g
loop_                                                     adsorption
  _adsorp_pressure
  _adsorp_p0
  _adsorp_amount
0.269367243408 101860.98004799998 0.006484305926579284
0.27275763204 101860.98004799998 0.008217577878132952
0.273485572344 101860.98004799998 0.009928476539499517
loop_                                                     desorption
  _desorp_pressure
  _desorp_p0
  _desorp_amount
97113.50270639999 101860.98004799998 57.919842028778376
90734.559156 101860.98004799998 57.83008565285129
85586.58132479999 101860.98004799998 57.74993663094573
```



[Adsorption Information File - Metal-Organic Frameworks - International Commission \(mof-international.org\)](https://www.mof-international.org/)

Daniel W. Siderius (NIST): NIST Data Resources for Adsorption

- Databáze NIST:
 - Izoterem (obsahuje 35507 izoterem z 4129 článků
 - 434 adsorptivů (plynů/par), 2720 vícesložkových
 - Adsorbentů (7386)
- Nástroje pro správu dat
 - Formát souborů izoterem JSON (ekvivalent AIF) – chtějí spustit aplikaci pro převod dat na standardizovaný formát AIF, vývoj formátu v rámci IUPAC pracovní skupiny
 - Přenos dat z článků do databáze
 - Hlavní zaměření na vícesložkové izotermy a adsorpce v kapalně fázi

[HTTPS://ADSORPTION.NIST.GOV](https://adsorption.nist.gov)

Doporučení pro autory článků se zájmem o vložení dat do databáze

- Do příloh článků zahrňte adsorpční izotermu v podobě tabulky
 - Nejlépe ve formátu AIF / JSON
- Kompletně popište měření
 - Plyn, mobilní fáze, složení, zdali absolutní data či excess (vysokotlaká měření), význam p_0
- Přesný popis adsorbentu – CCDC, CAS, SMILES či jiný identifikátor
- Používejte soustavy dat/metadat InChI, Units Schema (např. QUDT)

[HTTPS://ADSORPTION.NIST.GOV](https://adsorption.nist.gov)

Daniel W. Siderius (NIST): NIST Data Resources for Adsorption

Further Reading

Park, Howe, Sholl: **“How Reproducible Are Isotherm Measurements in Metal–Organic Frameworks?”**

Chem Mater, 2017 (10.1021/acs.chemmater.7b04287)

Bingel, Chen, Agrawal, Sholl: **“Experimentally Verified Alcohol Adsorption Isotherms in Nanoporous Materials from Literature Meta-Analysis”**

J Chem Eng Data, 2020 (10.1021/acs.jced.0c00598)

Iacomi and Llewellyn: **“pyGAPS: a Python-based framework for adsorption isotherm processing and material characterization”**

Adsorption, 2019 (10.1007/s10450-019-00168-5)

Evans et al. **“A Universal Standard Archive File for Adsorption Data”**

Langmuir 2021 (10.1021/acs.langmuir.1c00122)

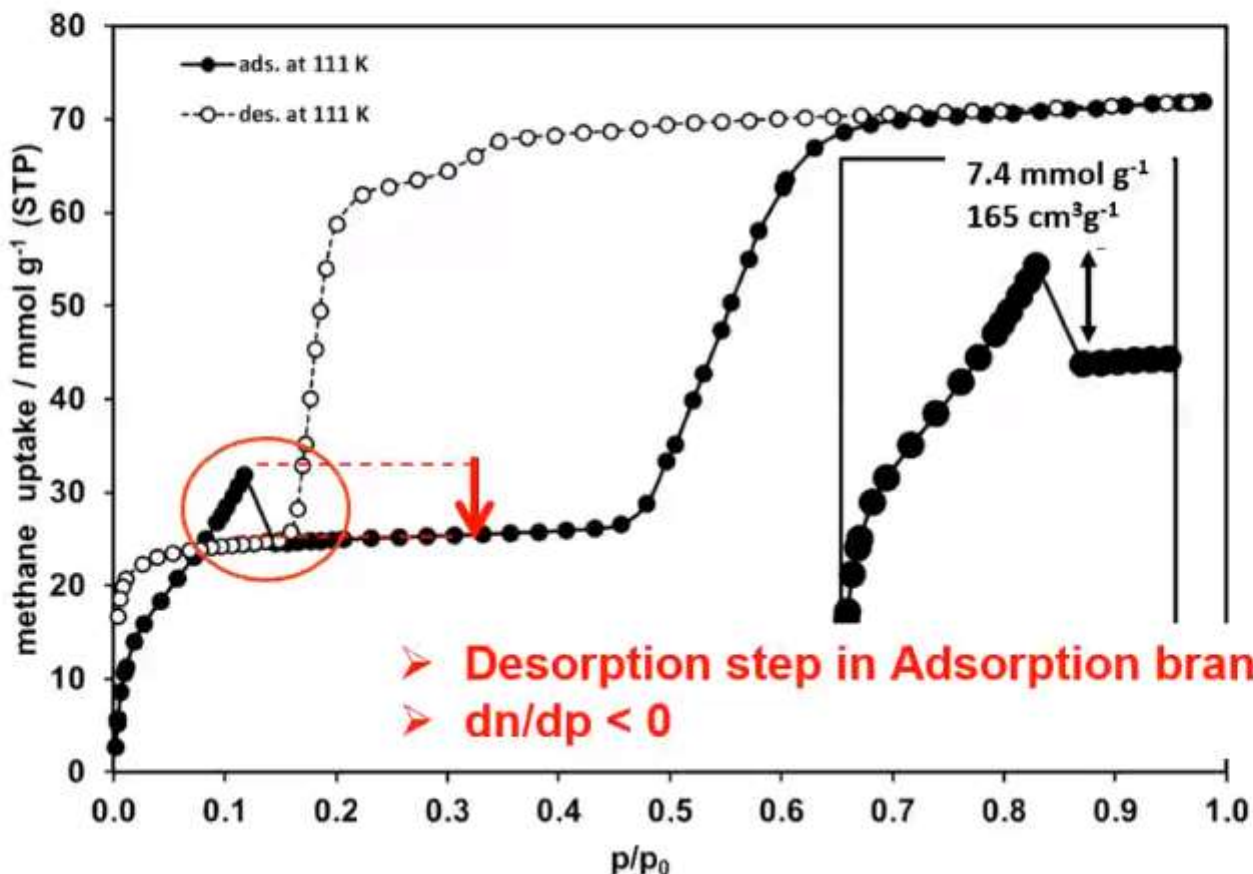
Bucior et al. **“Identification schemes for metal–organic frameworks to enable rapid search and cheminformatics analysis”**

Cryst Growth Des, 2019 (10.1021/acs.cgd.9b01050)

[HTTPS://ADSORPTION.NIST.GOV](https://adsorption.nist.gov)

Negative Gas Adsorption (CH_4 , 111 K)

- Stefan Kaskel (TU Dresden) – motivace – opakované pozorování negativní adsorpce
 - Paralelní charakterizace adsorpce s XRD, NMR, XAS, EPR, UV/Vis/Raman



111 K,
boiling point of CH_4

- Desorption step in Adsorption branch (163 cm³/g!)
- $dn/dp < 0$

S. Krause, V. Bon, F.-X. Coudert, G. Maurin, S. Kaskel et. al. *Nature* **2016**, 532, 348–352.

- Stefan Kaskel (TU Dresden) – motivace – opakované pozorování negativní adsorpce
 - Paralelní charakterizace adsorpce s Powder XRD, NMR, XAS, EPR, UV/Vis/Raman
 - Inovativní metody charakterizace v průběhu adsorpce plynů popsány v článku:

V. Bon, E. Brunner, A. Pöpl, S. Kaskel,
“Unraveling Structure and Dynamics in Porous Frameworks via Advanced In Situ Characterization Techniques”.
Adv. Funct. Mater. **2020**, 1907847. <https://doi.org/10.1002/adfm.201907847>

- Práškové XRD (DYNADIFF, TU Dresden)

V. Bon, I. Senkovska, D. Wallacher, S. Kaskel et al *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**, 188, 190-195.

- Adsorpce Xe při 200 K v NMR Schaber, Kaskel, Brunner, et al., *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 5195.
- Elektronová paramagnetická resonance (EPR) v průběhu adsorpce

M. Mendt, S. Ehrling, S. Kaskel A. Pöpl et al. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 26, 14246–14259

Problémy standardního teplotně-vakuového způsobu přípravy vzorků

- Nejsou zjevné, mnoho vědců si je neuvědomuje
- Heterogenitu získaného vzorku nelze pozorovat při adsorpční analýze celého vzorku
- Teplotní rozdíly ve vakuu pro 1g montmorillonitu při 10 °C/min dosahuje až 170 °C

Atlas of Thermoanalytical curves », G.Liptay ed., Akademiai Kiado, Budapest, 1973

- Parciální tlaky ve vzorku, které se předpokládají stejné jako v senzoru tlaku, se běžně ve vakuu liší 10x i mnohem více, pokud vzorek odlétá
 - Vložením frity nebo křemenné vaty pro zabránění úletu částic => tlak ve vzorku může být až 1000x vyšší než v senzoru!

- Pro teplotně citlivé vzorky ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, MCM-41, montmorillonit
- Heterogenita vzorku způsobená teplotním gradientem ve vzorku (až $150\text{ }^\circ\text{C}$ při $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ve vakuu) => lze omezit na $30\text{ }^\circ\text{C}$ při konstantním odplynování (držení konstantního tlaku => konstantní průtok par regulováním teploty)
- Může vznikat dodatečná hysterezní křivka v důsledku praskání MCM-41
- Přídavkem malého množství plynu se drasticky zvýší tepelná vodivost (otestoval s He pro nemikroporézní materiály)
- Během průtočného odplynění jsou gradienty teploty minimální, leč reprodukovatelnost odplynění je zhoršená

ROUQUEROL J. « *Thermal Analysis : Sample-Controlled Techniques* ” In: Encyclopedia of Analytical Science (3rd Ed.), Worsfold, P., Poole, C., Townshend, A., Miró, M., (Eds.), Elsevier, 2019, vol 10, pp 17-32

ROUQUEROL F., ROUQUEROL J., SING K.S.W., LLEWELLYN P., MAURIN G. « Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications” 2nd edition , Academic Press, 2014, 626 p.

SORENSEN T. O., ROUQUEROL J. Eds. « Sample Controlled Thermal Analysis (SCTA): principle, origins, goals, multiple forms, applications and future” Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003, 252 p

- I. Nové studie a projekty v 3P Instruments s využitím kryostatů cryoTune
 - a) Kineticky inhibovaná sorpce v ultramikropórech
 - b) Odvození vlastností adsorbátu z izoterem při různých teplotách
 - c) Zpřesnění stanovení velmi malých povrchů BET s Kr (78K)
- II. Jednosložková izoterma měřená na průtočném systému mixSorb
- III. Zajímavé příspěvky z 3P Adsorption week
 - Standardizace: Adsorption information file
 - Daniel W. Siderius (NIST) – NIST Data Resources for Adsorption
 - Stefan Kaskel (TU Dresden) - Paralelní charakterizace adsorpce s PXRD, NMR, EPR
 - Jean Rouquerol (Aix Marseille Université) - Constant rate thermal analysis – thermal treatment

**Děkuji za pozornost a chtěl bych vás pozvat
k našemu stánku**

a

V úterý 13. září online webinář zdarma na téma

Gas adsorption measurements: All the things that can go wrong...

<https://www.3p-instruments.com/free-webinars-gas-adsorption-measurements/>

Ing. Michal Dudák, Ph.D.

ANAMET s.r.o.

dudak@anamet.cz

