

KATEGORIZACE PÓRŮ V PORÉZNÍCH MATRICÍCH

**BORISLAV ZDRAVKOV, JIŘÍ J. ČERMÁK,
JOSEF JANKŮ, VERONIKA KUČEROVÁ
a MARTIN ŠEFARA**

Ústav chemie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-
technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
jjc@cermaks.com, jiri.cermak@vscht.cz

Došlo 23.8.07, přijato 22.11.07.

Klíčová slova: póry, klasifikace, velikost pórů

Obsah

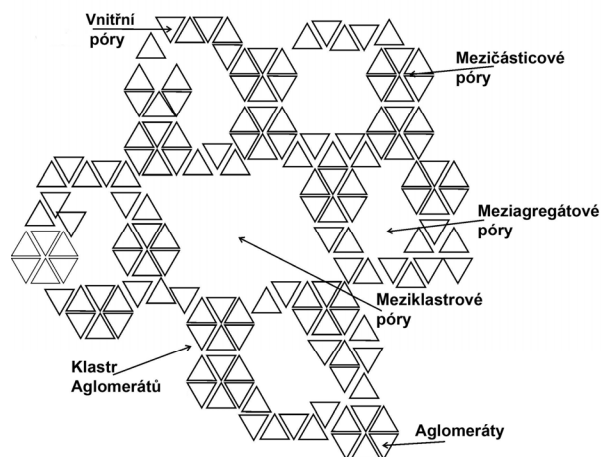
1. Úvod
2. Kategorie pórů v pevných maticích
3. Kategorie velikostí pórů
4. Diskuse a doporučení
5. Závěr

1. Úvod

Porézní materiály jsou používány od dávnověku, současné technické procesy používané v průmyslu a procesy související s ochranou životního prostředí kladou na charakterizaci porézních materiálů nové požadavky. Cílem hodnocení charakteristik porézních materiálů je daný materiál zařadit, klasifikovat, popsat a modelovat. Cílem je popsat dutiny existující v pevné matici, označované souhrnným názvem póry. Systémy klasifikace pórů v literatuře se často liší dle autora, adsorbované látky či typu porézního média. Účelem kategorizace je zatřídění pórů do skupin podle významných charakteristik, jako je struktura pórů, jejich velikost, dostupnost a tvar. Cílem tohoto článku je podat přehled běžně používaných klasifikací porézních materiálů a popsat rozdíly v definicích různých typů pórů. V závěru jsou navrženy změny klasifikací pro jejich sjednocení.

2. Kategorie pórů v pevných maticích

Kategorizaci pórů v pevných maticích bylo věnováno mnoho úsilí a řada studií^{1–5}. Jak zmínili např. Zdravkov a spol.⁶, je velmi obtížné vytvořit konzistentní klasifikaci porézních struktur v pevných maticích, která vyhoví všem. Přehlednou klasifikaci založenou na původu pórů, struktuře, velikosti a dostupnosti vzhledem k okolí publi-



Obr. 1. **Strukturální elementy a typy pórů** (modifikováno podle Kaneka⁵)

koval např. Kaneko⁵. S ohledem na jejich původ a strukturu jsou póry rozděleny do dvou hlavních kategorií (viz obr. 1).

Umístění v částici

Základním typem pórů jsou tzv. vnitřní póry (intraparticle pores), póry umístěné uvnitř jednotlivých částic. Jsou většinou považovány ze strukturálního hlediska za pravé (vnitřní) póry (intrinsic pores). Během některých procesů (vývin plynů, vyluhování, povrchové reakce) se může tvořit nově porézní materiál. V tomto případě lze nově vytvořené póry považovat za „přidané vnitřní póry“. Tzv. nevlastní – vnější čili zevní póry (extrinsic pores) se vytvářejí v případech, kdy je původní matrice impregnována cizí složkou a tato je následně odstraněna výše uvedenými postupy. V případě, že je cizí složka kompletně odstraněna, jsou nově vytvořené póry považovány za „čistý“ typ. Dalším typem zevních pórů je tzv. sloupkový typ, vzniklý např. použitím hydroxidů kovů, které vytvoří vrstvu na povrchu částic. V určitých případech lze zevní typy vnitřních pórů považovat za mezičásticové póry (interparticle pores).

Aglomerát

Pokud je materiál zpevněný, relativně tuhý a rozměry porézní matrice o mnoho řádů překračují rozměry pórů, lze tento materiál označit jako aglomerát. Agregáty nazýváme ostatní typy pórovitých materiálů, které jsou nezpevněné – nejsou pevné a jde více či méně o sestavy jednotlivých

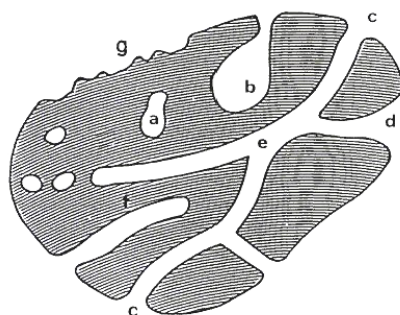
částic. Částice samy o sobě mohou být neporézní (např. zrna písku reprezentovaná představou hladké kuličky). V tomto případě jsou částice obklopeny sítí mezičásticových pórů. Vlastnosti těchto pórů závisejí na jejich velikosti, tvaru a způsobu uspořádání částic. Naopak, v jiných případech, např. u katalyzátorů sušených rozprášením, mohou být vlastní částice výrazně porézní. To je důvod, proč je účelné rozlišovat vnitřní a mezičásticové póry. Všeobecně vzato, jsou vnitřní póry ve srovnání s mezičásticovými póry menší jak rozměry, tak objemem, nicméně často je jejich příspěvek k měrnému povrchu pevné látky tím nejvýznamnějším příspěvkem.

Meziklastrové póry

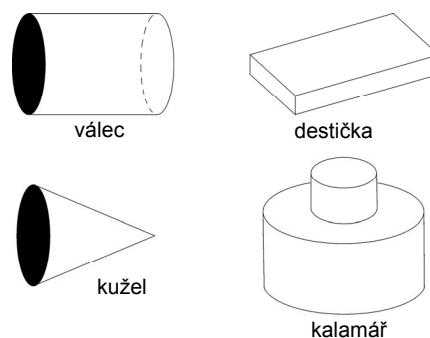
Jiným způsobem třídění, uspořádání částic a popisu pórů v rámci zemin je systém, který publikoval např. Kodikara⁷. Jedná se o uspořádání interagregace (póry uvnitř klastru) a meziklastrové póry. Póry lze třídít i podle dostupnosti vzhledem k okolí. Póry, které komunikují s okolním povrchem, nazýváme otevřené póry (viz Obr. 2b až 2f). Otevřené póry jsou dostupné pro molekuly či ionty z okolí. Některé jsou otevřené jen na jedné straně (Obr. 2b a 2f). Tyto lze nazývat jako slepé (slepý konec, sáčkové póry), ostatní jsou otevřené na obou koncích (průběžné póry (Obr. 2e). Dutiny nekomunikující s okolím nazýváme uzavřené póry (Obr. 2a), jsou produktem např. nedostatečného vývinu plynů (uzavřeniny v krystalech), mohou vzniknout kolapsem blízkého okolí póru při zahřívání atp. Uzavřené póry neovlivňují přímo adsorpci a průnik molekul, nicméně ovlivňují mechanické vlastnosti pevných matic.

Přístupnost póru

Vzhledem k tomu, že termín „uzavřený“ může být termínem relativním, lze např. definovat uzavřenost póru jako prostor, který není přístupný pro molekuly Helia ($d_{\text{krit}} = 0,2 \text{ nm}$). Jiná definice uzavřeného póru říká, že jde



Obr. 2. Schematické rozřídění pórů vzhledem k jejich dostupnosti, upraveno podle (IUPAC⁸), a – uzavřený pór, b, f – póry zavřené pouze na jednom konci, c, d, g – otevřené póry, e – póry otevřené na obou koncích, průběžné



Obr. 3. Klasifikace geometrie pórů (modifikováno dle Kaneko⁵)

o otevřený pór, jehož šířka je menší nežli velikost molekuly použitého média (tzv. ultrapóry). Takovéto účinně uzavřené póry a chemicky uzavřené póry by měly být označovány jako póry latentní.

Tvar póru

Na geometrii póru jsou založeny ještě jiné možné klasifikace, které zmínil Kaneko⁵ ve svém přehledu a jsou zároveň použity v publikaci IUPAC⁸ a potvrzeny např. Bindrou⁹. Póry jsou rozříděny podle podobnosti s následujícími geometrickými tvary (Obr. 3): válec, destička (štěrbina), kužel (IUPAC jej nazývá nálevka) a inkoustová lahvička (dva válce různých průměrů na sobě). V literatuře lze nalézt použití průměru mnoha jiných geometrických tvarů – kosočtverečný, eliptický či čtvercový. Pro zjednodušení a hlavně pro jejich nepravidelnou geometrii jsou tvary póru zařazovány dle modelových systémů. Jak je zřejmé, jsou modelové systémy s výhodou popisovány v termínech různých geometrických tvarů. Válec (aktivované oxidy, jako je oxid hlinitý či oxid hořečnatý), hranolovitý (některé vláknité zeolity), prohlubně a okénka (ostatní zeolity), štěrby (v jílech a aktivovaném uhlí) či kulovité, ačkoliv častěji bývají póry naopak tvořeny prostory mezi kulovitými částicemi, které se dotýkají (silikagel a určité formy oxidu zirkoničitého). Pro popis pórů se též využívá kombinace těchto forem, a to v závislosti na uspořádání strukturálních elementů. Pro úplný popis systému pórů se využívá modelování na základě více kritérií, např. geometrie, velikost póru, orientace, umístění a typ propojení.

3. Kategorie velikostí pórů

Porézní materiály, vykazující stejnou hodnotu zdánlivé porozity, avšak mající póry s různou velikostí a geometrií, reagují za stejných podmínek různým způsobem. To je zřejmým důvodem pro potřeby kategorizace pórů podle jejich rozměrů. Vlastnost nazývaná „velikost póru“ je velmi důležitá při praktických aplikacích porézních mate-

Tabulka I
Přehled třídění pórů podle jejich velikosti

Klasifikace	Definované typy pórů, d [nm]					
	makro-	mezo-	mikro-	supermikro-	ultramikro-	submikro-
IUPAC ^{1,10}	>50	50–2	<2, resp. 2–04	2–07	<0,7	<0,4
Dubinin ²	>400–200	400–200> d >3–3,2	<1,4–1,2	3,2–3> d >1,4–1,2	–	–
Cheremskoj ³	>2000	–	2000> d >200	–	<4–2	<200
Kodikara ⁷	10 ⁶ –10 ⁴	–	3·10 ⁴ –10 ³	10 ³ –25	<4–3	–

riálů, nicméně chceme-li ji přesněji definovat, dostáváme se do obtíží. Termín „velikost póru“ má zcela jasný význam, pokud je geometrický tvar pórů (válcovitý, kónický, šterbinovitý) dobře definován a je známý. Přehled některých typů třídění pórů a jejich velikosti ukazuje tabulka I.

Příhodnou původní klasifikaci Dubinina¹¹ upravili Everett¹ a Sing a spol.¹². Tato klasifikace je využitelná pro katalyzátory a třídí póry dle jejich průměru pro případ válcových pórů, pro kapilární póry jiného nežli válcovitého tvaru je využíván ekvivalentní průměr či poloměr póru, vzdálenosti dvou plochých stran v případě šterbinovitého tvaru a nejmenšího z rozměrů u trhlinitých pórů. Póry jsou zhruba rozříděny do následujících skupin podle jejich charakteristického průměru: makropóry $d > 50$ nm, mezopóry v rozsahu 50–2,0 nm a mikropóry $d < 2,0$ nm. Nejmenší póry lze dále rozdělit na velikost 2,0–0,7 nm (supermikropóry) a $d < 0,7$ (ultramikropóry). V případě aktivního uhlí jsou rozlišovány dvě kategorie pórů: transportní póry, které zahrnují makropóry s průměrem $d > 50$ nm, a adsorpční póry, které jsou dále zatříděny jako mezopóry (50–2 nm), mikropóry (2–0,4 nm) a jsou přidány submikropóry ($d < 0,4$ nm)¹⁰.

Tabulka II poskytuje stručný přehled typů sorbentů, jejich odpovídajících vlastností a vysvětluje důvod zájmu o daný rozsah velikostí pórů. Ve většině vzorků se nachází kombinace mikropórů a malých mezopórů.

Při diskusi mechanismů adsorpce a kapilárních vlivů u adsorbentů, obzvláště u aktivovaných uhlí odlišuje Dubinin² následující typy pórů: makropóry ($d > 400$ –200 nm),

mezopóry (400–200> d >3,2–3,0 nm), supermikropóry (3,2–3> d >1,4–1,2 nm) a mikropóry $d < 1,4$ –1,2 nm), kde d je efektivní průměr póru měřený na kolmici (normále) ke směru proudění molekuly při plnění póru. Samotný průměr může posloužit jako charakteristika pro případ válcových pórů, v případě trhlinitých pórů jako šířka. Cheremskoj³ klasifikoval jednotlivé typy pórů na základě relativní velikosti póru a strukturální jednotky porézního materiálu. Makropóry ($d > 2000$ nm) jsou definovány jako póry výrazně větší velikosti nežli má jednotlivý strukturální element. Mikropóry (2000> d >200 nm) jsou póry se zhruba stejnou velikostí, jako má jednotlivý strukturální element. Submikropóry ($d < 200$ nm) mají výrazně menší velikosti nežli má jednotlivá strukturální částice. Ultramikropóry ($d < 4$ –2 nm) lze nalézt uvnitř strukturálních elementů. Pro jílovité struktury navrhl Kodikara⁷ rozdělení šířek pórů do následujících kategorií: meziklastrové (makropóry s rozměry 10⁶–10⁴ nm, interagregáty (mikropóry 3·10⁴–1 nm), mezičásticové struktury (interparticle, submikropóry 1000–25 nm), struktury uvnitř částice (intraparticle, ultramikropóry <4–3 nm).

Membránové technologie

Dalším oborem, který se využívá definované póry, jsou membránové technologie. Různé typy membrán a provozovaných separačních procesů jsou závislé mj. na distribuci velikostí pórů v membráně. Membránové technologie rozlišují: mikrofiltraci (5000–100 nm), ultrafiltraci (50–5 nm), dialýzu (5–2 nm) a reverzní osmózu¹⁴ (0,5–0,2 nm).

Tabulka II
Fyzikální vlastnosti vybraných porézních adsorbentů¹³

Porézní adsorbent	Průměrná velikost pórů [nm]	Měrný povrch [m ² g ⁻¹]
Aktivovaná alumina (granulovaná)	4,5	200
Silikagel (granulovaný)	2–5	600–800
Aktivní uhlí (granulované)		
– na bázi kokosových skořápek	2	800–1600
– na ropné bázi	2	900–1300
– na bázi rašeliny	1–4	800–1600
– na bázi kamenného uhlí	2–4	900–1200

4. Diskuse a doporučení

Klasifikace IUPAC třídí póry (makro- $d > 50$ nm, mezo- 50–2 nm a mikro- $d < 2$ nm) dle mechanismů, které jsou rozhodující při izotermní adsorpci N_2 v pórech při teplotě 77,4 K a tlaku 101,325 kPa a které mohou být vyhodnoceny z adsorpčních izoterm. Dále dělí mikropóry na supermikro- (2–0,7 nm), ultramikro- (<0,7 nm) a submikro- (<0,4). Pro charakterizaci makropórů je určující vícevrstvá adsorpce, pro mezopóry kapilární kondenzace a mikropóry jejich vyplnění. Vyplněním je míněno to, že veškerý prostor póru je k dispozici pro molekuly sorbatu, na rozdíl od sorpce na povrchu.

Velikosti kategorií pórů odpovídají aplikaci kondenzační teorie vztažené k relativnímu poměru tlaků P/P_0 . Velikost póru 50 nm odpovídá⁵ relativnímu tlaku 0,96, při čemž se běžně měří za relativních tlaků 0,995. V oblasti poměru tlaků $P/P_0 \approx 0,4$ –1 se uplatňuje kapilární kondenzace u mezopórů, při $P/P_0 \leq 0,39$ je chování vrstvy adsorbovaného dusíku nestabilní⁵ a tedy není možno použít Kelvinovu rovnici. V případě tzv. mikropórů ($d < 2$ nm) se tyto plní kontinuálně ($P/P_0 = 10^{-7}$ –0,02). Horní hranice velikosti ultramikropórů ($d < 0,7$ nm) odpovídá tloušťce dvou vrstev dusíku (monovrstva na pevných površích má tloušťku 0,354 nm) poblíž vstupu do póru. Přechod mezi ultramikro- a mikropóry je označován jako supermikropóry ($2 > d > 0,7$ nm). V závislosti na kritickém průměru molekuly dusíku ($d_{krit} = 0,380$ nm) lze definovat nejmenší a největší rozměr třídy mikropórů. Nejmenší rozměr mikropóru odpovídá kritickému průměru molekuly dusíku a největší rozměr odpovídá pětinašobku¹⁵ kritického průměru d_{krit} , tedy 2 nm. Pro adsorpční měření lze též využít argon, jehož menší kulová molekula ($d_{krit} = 0,350$ nm) se dostane do užších pórů, kam molekula dusíku nemůže. Póry menší nežli 0,4 nm označuje IUPAC (cit. 10) jako submikropóry.

V oblasti ultrapórů nastínil nový koncept Kaneko⁵ a Ruike¹⁶ použitím He jako sorpčního plynu, protože He při teplotě 303 K je schopno pronikat do pórů, které jsou pro N_2 při teplotě 77 K nedostupné. Za nedostupné (uzavřené) považujeme póry, jejichž rozměry nejsou měřitelné těmito sorpčními analytickými technikami. Je třeba si uvědomit, že ultrapóry podle těchto autorů ($d < 0,35$ nm, tloušťka monovrstvy N_2) odpovídají submikropórům, nikoliv ultramikropórům dle IUPAC (cit. 10). Doporučujeme tedy zachovat IUPAC (cit. 10) navrženou velikost submikropórů (<0,4 nm). Za použití jiného sorpčního média např. He je tato velikost 0,2 nm.

Mikropóry v aktivním uhlí zařadil např. Ruike¹⁶ jako velké a malé otevřené mikropóry, kdy hraniční šířka mezi malými a velkými mikropóry je odhadována na 1,5–1,2 nm. Dubininem² navržená klasifikace pórů pro klasické sorbenty tj. aktivní uhlí (viz tabulka I) definuje rozměry mikropórů velikostí sorbované molekuly. Fyzikální sorpce v těchto pórech je charakterizována kompaktním plněním prostoru dostupného pro adsorpci a pórový objem je tak malý, že interakci adsorbent-adsorbát lze považovat za jednofázový systém. Pro rozlišení přechodné oblasti mezi mikro- a makropóry navrhuje zavedení dvou kategorií, a to

tzv. supermikropórů ($3,2$ – $3 > d > 1,4$ –1,2) a mezopórů ($400 > d > 3,2$ –3 nm). Tento rozsah odpovídá horní a dolní hranici aplikace Thompsonovy-Kelvinovy kapilárně-kondenzační rovnice. Tyto póry vykazují vysoce rozvinutý specifický povrch, kde se projevují monomolekulární, vícevrstvá sorpce a konečně zaplnění pórů díky kapilární kondenzaci řízené mnoha faktory, povětšinou kinetického původu. Tlustější póry ($d > 400$ –200 nm) jsou zařazeny jako makropóry, v nichž jsou sorpční procesy zanedbatelné a probíhají v nich hlavně procesy transportní.

Velikost pórů přiřazovaná Dubininem výrazu supermikropór se liší od klasifikace IUPAC.

V literatuře existuje ještě více systémů třídění velikosti pórů^{3–7,16,17}, které se navzájem značně liší a v některých případech si navzájem odporují. Pro sjednocení charakterizace porézních materiálů je však obecně uznávanou klasifikací IUPAC (cit. 1) vytvořená na základě mechanismů sorpčních jevů.

5. Závěr

V článku předkládáme k diskusi rozdíly mezi systémy klasifikace porézních materiálů a udávání „velikostí“ pórů. V textu byly porovnány systémy třídění pórů z hlediska jejich původu, struktury, velikosti a geometrického tvaru. V současnosti je tzv. „velikost pórů“ zřejmě hlavním parametrem využívaným pro charakterizaci porézních matric. Dostupná literatura je relativně rozsáhlá, nicméně velmi těžko se mezi klasifikacemi hledá shoda. Zájemce o tuto problematiku odkazujeme na přehledný článek⁶ autorů, který mimo jiné uvádí návrh a zdůvodnění změn klasifikace, především v oblasti mikropórů. Ve většině publikací je použito zařazení mezo- a makropórů dle klasifikace IUPAC (cit. 10). Tato preference vyplývá převážně z fyzikálních a praktických důvodů.

Tato práce byla vypracována za podpory grantu č. 104/06/1079 GA ČR a Výzkumného záměru Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR č. MSM6046137308.

LITERATURA

1. Everett D. H., IUPAC: Pure Appl. Chem. 31, 579 (1972).
2. Dubinin M. M.: Proc. Acad. Sci. USSR 271, 8, 1691 (1979).
3. Cheremskoj P. G.: *Metodi Izsledovanjia Porestosti Tvrdivh Tel.* Energoatomizdat, Moskva 1985.
4. Strellov K. K., Bessonov A. F.: Refract. Ind. Ceram. 4, 506 (1963).
5. Kaneko K.: J. Membrane Sci. 96, 59 (1994).
6. Zdravkov B., Čermák J. J., Šefara M., Janků J.: Cent. Eur. J. Chem. 5, 385 (2007).
7. Kodikara J., Barbour S. L., Fredlund D. G.: *Proc. 8th Australian-New Zealand Conference on Geomechanics, Hobart, 15–17 February 1999*, p.179. Australian Geomechanics, Australia 1999.

8. Pure Appl. Chem. 66, 1739 (1994).
9. Bindra B., Jasuja O. P., Singla A. K.: Anil Aggrawal's Internet J. Forensic Med. Toxic., 1 (2000): http://www.gerads.com/anil/ij/vol_001_no_001/paper003.html, staženo 14. 6. 2006.
10. International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Butterworths, London 1972.
11. Dubinin M. M.: Chem. Rev. 60, 235 (1960).
12. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T.: Pure Appl. Chem. 302, 603 (1985).
13. Green D. W.: *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 6. vyd. McGraw-Hill Company, New York 1984.
14. Sakai K.: J. Memb. Sci. 96, 91 (1994).
15. Plachenov T. G., Kolosencev S. D.: *Porometria*. Chimia, Leningrad 1981.
16. Ruike M., Kasu T., Setoyama N., Suzuki T., Kaneko K.: J. Phys. Chem. 98, 9594 (1994).
17. Brown M. G., Cadenhead D. A.: J. Colloid. Interf. Sci. 70, 139 (1979).

B. Zdravkov, J. J. Čermák, J. Janků, V. Kučerová, and M. Šefara (*Department of Environmental Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic*): **Pore Classification in the Characterization of Porous Materials**

The characteristics are summarized of porous materials important for their technical applications and for understanding the physical-chemical processes involving the materials used as catalysts and adsorbents. The internal structure of pores is discussed in terms of their size distribution, volume, shape, connectivity, accessibility and surface area. Classification of pores is one of the basic requisites for comprehensive characterization of porous solids. The commonly used classification systems of porous bulk materials as well as discrepancies and differences in pore size categorization are discussed. A system of pore classification is proposed.

VŠCHT Praha přijme pracovníka/pracovnici na pozici odborného/vědeckého pracovníka/ce pro laboratoř rentgenové difraktometrie.

Hlavní náplň práce:

- zajišťování servisu měření na rentgenových difraktometrech – kvalitativní a kvantitativní fázová analýza,
- metodika kvantitativní fázové analýzy,
- přednášky a výuka praktických úloh v rámci předmětů RTG fázová analýza,
- vedení jednoho studenta při vypracování diplomové práce (v pozici vědeckého pracovníka),
- zapojení do grantových projektů laboratoře.

Požadavky:

- Vysokoškolské vzdělání v oboru přírodních věd se zaměřením na anorganickou či organickou chemii, přednost mají absolventi se zkušenostmi v oblasti aplikace rtg záření. Střední znalost anglického jazyka a Microsoft Office nutností. Znalost softwaru pro kvalitativní rtg fázovou analýzu vítána.

Nabízíme:

- zajímavou práci v moderně vybavené laboratoři,
- příležitost k profesnímu rozvoji (pro absolventy možnost doktorandského studia),
- pracoviště v blízkosti metra,
- zaměstnanecké výhody (pružnou pracovní dobu, příspěvek na stravování, rekreaci, penzijní připojištění, návštěvu kulturních zařízení).

Nástup: od 1. července 2008

Kontakt: RNDr. Jaroslav Maixner, CSc., tel. 220 444 201, 604 842 790,
jaroslav.maixner@vscht.cz