VELIKOST POVRCHU PARTIKULÁRNÍCH LÁTEK

PETR JANDAČKA[a], SOŇA ŠTUDENTOVÁ[b], LIBOR M. HLAVÁČ[a], MIROSLAV KVÍČALA[c], VILÉM MÁDR[a] a SLAVOMÍR HREDZÁK[d]

[a] Institut fyziky, Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 00 Ostrava, [b] Katedra analytické chemie a zkoušení materiálů, Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 00 Ostrava, [c] Materiálový a metalurgický výzkum s.r.o., Pohraniční 693/31, 706 02 Ostrava, [d] Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, 043 53 Košice
petr.jandacka@vsb.cz

Došlo 22.2.09, přepracováno 5.5.10, přijato 27.5.10.

Klíčová slova: měrný povrch, partikulární látka, fraktální dimenze, velikost částic, BET

Úvod

Velikost měrného povrchu (specifického povrchu) A_{spe} je jednou ze základních charakteristik partikulárních látek. Veličina je v literatuře nejčastěji prezentována v jednotkách $m^2 g^{-1}$. Znalost hodnoty této veličiny je potřebná ke studiu sorpčních a adsorpčních procesů, chemické reaktivity pevných látek, výpočtu měrných povrchových energií a k popisu energetické bilance při fragmentaci pevných látek. K jejímu měření je nejčastěji využívána metoda adsorpce plynu na povrchu vzorku, tzv. metoda BET[1, 2]. Metoda BET je finančně i časově náročná, obsahuje desorpční a adsorpční fázi. Přístroje provádějící automaticky BET měření mohou sice měřit několik vzorků najednou, ani to však většinou nestačí a požadavky na počet provedených měření obvykle výrazně přesahují časové možnosti přístroje. Měření jediného vzorku trvá několik hodin. Zejména při menších hodnotách měrných povrchů lze pozorovat špatnou reprodukovatelnost výsledků měření. U vzorků s měrným povrchem do 0,1 $m^2 g^{-1}$ až ± 70 %, viz cit.[2].

Partikulární látky jsou složeny z částic různých tvarů, tyto částice jsou při výpočtech často aproximovány hladkými koulemi. Jejich povrch však není nikdy ideálně hladký a obsahuje nerovnosti a póry[3]. Velikost měrného povrchu pak závisí na charakteru zmíněných nerovností (textuře povrchu) a na velikostech částic. Texturu povrchu je možno popsat pomocí bezrozměrných parametrů drsnost[2] a nebo fraktální dimenze[4]. Brantley a Mellott[2] také rozlišují mezi vnějším povrchem a vnitřním povrchem (povrchem pórů).

Cílem tohoto příspěvku je prezentace postupu, který poskytuje možnost rychlého vyjádření velikosti měrného povrchu většího množství polydisperzních vzorků stejného materiálu, který byl fragmentován některou mechanickou technologií (drcením, mletím). Využívá minimálního počtu BET měření, informace o distribuci velikosti částic (např. z laserového analyzátoru) a poznatků fraktální geometrie. Metoda pak poskytuje možnost časové i ekonomické úspory a zvyšuje přesnost měření měrného povrchu.

Zavedení pojmu fraktální dimenze *D*

Fraktální dimenze (fractal dimension) je ústředním pojmem fraktální geometrie, teorie zavedené v roce 1977 Benoitem Mandelbrotem a publikované v monografii *Fractals, Form, Chance and Dimension*, která vyšla v českém jazyce[4]. Za stěžejní dílo je pokládáno přepracované vydání[5]. Jeho ústřední myšlenkou ve vztahu k povrchu je to, že libovolně členitý povrch lze pokrýt celkem $N = (L/\varepsilon)^D$ objekty, přičemž $\varepsilon < L$. Například při pokrývání čtvercové plochy je L délka strany čtverce (korelační délka), D fraktální dimenze a ε délka strany čtvercového pokrývacího objektu (měřítko). Pro dokonale hladkou plochu platí $D = 2$, u maximálně fraktálního objektu $D \rightarrow 3$. Počet pokrývacích objektů je funkcí velikosti měřítka, $N = f(\varepsilon)$. Hypotetický případ $D = 3$ znamená, že těleso je „tvořeno povrchovou vrstvou".

Aplikace fraktální teorie na partikulární látky

Aplikacemi fraktální geometrie na popis textury povrchu partikulárních látek se významně zabývali Avnir, Farin a Pfeifer a své hlavní závěry publikovali v roce 1984 v časopise Nature[6]. Jejich závěry lze shrnout následujícími body:

a) povrch pevných látek má fraktální charakter (75 % zkoumaných materiálů).
b) fraktální dimenze povrchů se pohybují v intervalu $2 \le D < 3$. Uvádějí fraktální dimenze celkem 35 materiálů: aktivovaná alumina D = 2,79, pennsylvánský uhelný prach 2,33, grafit-Vulcan 2,07.
c) útvary na povrchu pevných látek jsou soběpodobné (self-similar) nebo také invariantní vůči změně měřítka.
d) fraktální dimenzi povrchu partikulárních látek lze určit pomocí BET měření (nebo jiných) z lineární závislosti $\log A_{spe}$ na $\log R$ (platí $A_{spe} \sim R^{D-3}$) hledáním směrnice přímky, která má hodnotu $D-3$, kde A_{spe} je velikost měrného povrchu partikulární hmoty, R poloměr částic monodisperzní látky a D fraktální dimenze povrchu.

Následně se tito autoři zabývali aplikacemi vlivu fraktální geometrie na chemickou reaktivitu mezi partikulární látkou a tekutinou[7, 8]. V případě takových reakcí mají větší molekuly tekutiny omezenou možnost pronikat do povrchových struktur. Rozlišuje se mezi fraktální dimenzí D (dimenze zjištěná pomocí malých molekul adsorbátu) a reakční dimenzí D_R (reaction dimension), což je v podstatě efektivní fraktální dimenze[7] pro danou kombi-

Tabulka I
Závislost měrného povrchu na velikosti částic u vápenců. Tabulka převzata z cit.[14]

Průměrná velikost částic d [μm]	Velikost měrného povrchu A_{spe} z BET měření pomocí kryptonu [$m^2\ g^{-1}$]					
	Island	Niagara	Mosheim	Ranport	Goodland	Upper Columbus
2605	0,008	0,136	0,149	1,73	11,7	0,303
1300	–	0,175	0,237	–	–	0,293
651	0,031	0,238	0,277	2,38	11,54	0,315
326	–	0,301	0,332	–	12,23	0,354
163	0,079	0,442	0,479	3,31	12,1	0,4
81	0,171	0,586	0,506	3,09	12,63	0,375
54	0,213	0,679	0,765	–	12,85	0,425
Fraktální dimenze D	2,16 +/– 0,04	2,58 +/– 0,01	2,63 +/– 0,03	2,81 +/– 0,04	2,97 +/– 0,01	2,91 +/– 0,02

Tabulka II
Velikosti měrných povrchů monodisperzních vzorků dvou vápenců. Porovnání BET měření a teoretické hodnoty vypočtené z fraktální teorie – rovnice (*3*). Pro výpočet povrchů z fraktální teorie je použita modelová hustota vápenců 2,71 g cm^{-3} a lineární velikost atomu kryptonu ε = 0,472 nm jako adsorbátu

Průměrná velikost částic d [μm]	Island, D = 2,16		Mosheim, D = 2,63	
	A_{spe} (BET) [$m^2\ g^{-1}$]	fraktální teorie (*3*)[a] [$m^2\ g^{-1}$]	A_{spe} (BET) [$m^2\ g^{-1}$]	fraktální teorie (*3*)[a] [$m^2\ g^{-1}$]
2605	0,008	0,011	0,149	21,5
1300	–	0,020	0,237	27,9
651	0,031	0,036	0,277	36,0
326	–	0,064	0,332	46,5
163	0,079	0,115	0,479	60,1
81	0,171	0,206	0,506	77,8
54	0,213	0,292	0,765	90,7

[a] Pokud se za délkové veličiny dosadí v μm a hustota v jednotkách g cm^{-3}, je měrný povrch vyjádřen v $m^2\ g^{-1}$

naci interagující tekutiny a partikulární hmoty. Pro reakční rychlost je uveden výraz $v \sim d^{D_R - 3}$. Autoři uvádějí D a D_R pro přibližně 40 látek. U většiny z nich platí $D > D_R$. Například pro Upper Columbus dolomit rozpouštěný v NH_4Cl platí D_R = 2,15 a fraktální dimenze D = 2,91. Paradoxně může nastat i případ $D_R > D$. Například pro křemen rozpouštěný v HF platí $D_R > 2{,}14$ a $D = 2{,}0$.

Teoretickým modelováním adsorpce molekul na povrchu pevných látek se zabývali Damme a spol[9]. Rozlišují mezi fraktální dimenzí a Hausdorffovou dimenzí podle způsobu pokládání pokrývacích objektů na povrch. Modelováním dokazují, že při adsorpci velkých molekul na vysoce fraktálním povrchu může docházet k nesprávné interpretaci textury povrchu.

Zajímavé jsou aplikace fraktální geometrie na popis distribuce velikostí částic při různých fragmentačních procesech[10–13].

Soběpodobnost povrchu

Diskutabilní je pojem soběpodobnosti útvarů na povrchu pevné látky. Pokud by byly povrchové útvary deterministicky soběpodobné, znamenalo by to, že by takový povrch vypadal při mikroskopickém pozorování přibližně stále stejně bez ohledu na zvětšení mikroskopu. Při optickém zvětšování by bylo možno pozorovat menší obrazy větších vzorů (motivů). K opakování motivu na povrchu pevných látek může teoreticky docházet až na úroveň meziatomových vzdáleností. Avnir a spol. zavedli v této souvislosti pojem rozsah soběpodobnosti (range of self-similarity)[14]. Jeho hodnota je vypočtena následovně: pokud byla fraktální dimenze počítána z adsorpčních měření na sítovaných frakcích částic s poloměry od R_{min} do R_{max} a efektivní pokrývací plocha molekuly adsorbátu je σ_0, pak je rozsah soběpodobnosti $\langle \sigma_0, \sigma_{max} \rangle$, přičemž $\sigma_{max} = \sigma_0 (R_{max}/ R_{min})^2$. Povrchové

nerovnosti však nejsou reálně generovány přísně deterministicky, a proto lze povrchové struktury nazvat spíše statisticky soběpodobné (cit.[15], str. 88), (statistical self-similarity). Někteří autoři pracují s pojmen soběpříbuznost (self-affine)[16].

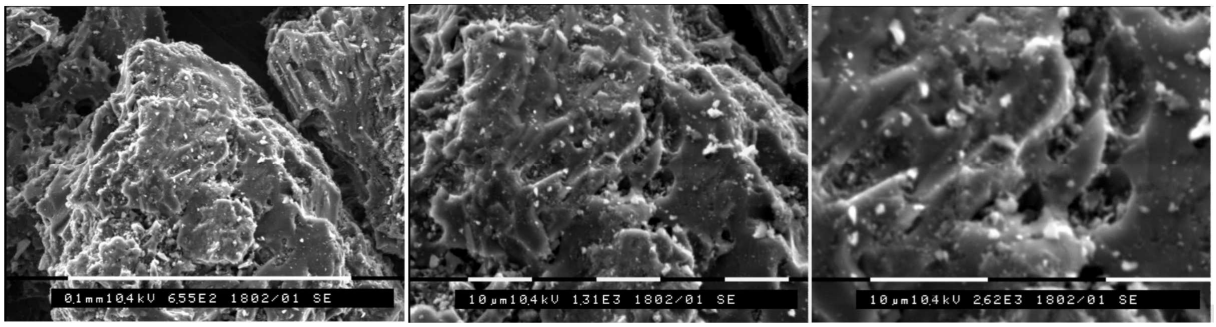
Nesprávné aplikace fraktální geometrie na popis velikosti povrchu partikulárních látek

Objevují se i nesprávné aplikace fraktální geometrie na popis velikosti povrchu partikulárních látek. Například Brantley a Mellott[2] uvádějí (v jinak experimentálně velice obsáhlé práci) výraz pro velikost měrného povrchu prášku ve tvaru $A_{spe} = ad^{D-3}/\rho$, kde a je geometrický parametr, ρ hustota částic a d lineární rozměr částice (pro kouli její průměr). Protože geometrický parametr je bezrozměrný (pro kulové částice $a = 6$), znamená to, že měrný povrch vychází v jednotkách $m^2\ g^{-1}$ pouze v případě $D = 2$. To ukazuje na chybnou formulaci výrazu a nesprávné použití fraktální geometrie. Podobně nesprávný přístup je možno najít v článku Piscitelleho a Segarse[17]. Tito autoři se také zabývali aplikací fraktální geometrie na povrchy partikulárních látek. Do výpočtů započítávají rozptyl velikosti částic polydisperze. Stejně jako Brantley a Mellott[2] ovšem ignorují základní poznatek fraktální geometrie, že velikost fraktálního povrchu závisí na velikosti zvoleného měřítka ε.

Experimentální část

Většina výše uvedených příspěvků, ve kterých jsou analyzovány povrchy partikulárních látek pomocí fraktální geometrie, se zabývá určováním fraktálních dimenzí. Dimenze jsou vyjadřovány metodou měření měrných povrchů na monodisperzních hmotách s různou zrnitostí, jak je uvedeno výše. Je však problematické takové poznatky aplikovat, protože se v praxi nejčastěji pracuje s partikulárními hmotami v polydisperzní formě. Zbývá se tedy zaměřit na konkrétní výpočty měrného povrchu monodisperzí a rozšířit popis velikosti povrchu monodisperzních partikulárních hmot o případ, kdy není podmínka monodisperze splněna.

V praktické části je ukázán postup, který vede k rychlému vyčíslení měrných povrchů mono- a polydisperzních partikulárních látek pomocí rovnic (*3*) a (*12*). V rámci tohoto postupu jsou syntetizovány ověřené po-



Obr. 1**. Částice aktivovaného uhlí** (měřítko je uvedeno prvním číslem zleva)

Tabulka III
Popis použitých partikulárních látek

Popis	Černé uhlí	Almandin	Hnědé uhlí	Aluminium oxid, typ 60	Aktivované uhlí, HS3
Původ	OKR	Austrálie	SHR	Německo	Hrušovské chem. závody
Naleziště	důl Karviná	–	Důl ČSA	standard CRM BAM-PM-103	dar
Poznámka	–	obch. označení Australský granát, dodavatel firma PTV	–	–	–
Mineral. čistota, %	min 95	97	min 95	min 95	min 95
He hustota ρ_{He}, g cm^{-3}, chyba 0,3 %	1,374	4,084	1,372	3,332	2,120
Hustota částic ρ, g cm^{-3}, chyba 5 %	1,352	4,080	1,356	3,250	1,497

Tabulka IV
Výpočty (odhad) fraktální dimenze povrchu partikulárních látek. Průměrná velikost částic $d_{1,0}$ =105 μm (frakce 60−150 μm). Měrný povrch měřen na plynovém chromatografu Chrom 4, adsorbát dusík (ε = 0,474 nm). Výpočty fraktální dimenze provedeny podle rovnice (*6*). Nejistota měření měrného povrchu 7 %

Vzorek	Měrný povrch (BET) A_{spe}, [$m^2 g^{-1}$]	Fraktální dimenze D
Černé uhlí	0,43	2,27
Almandin	0,54	2,20
Hnědé uhlí	5,00	2,37
Alumina	155	2,70
Aktivované uhlí	1500	2,82

znatky o fraktálnosti povrchu partikulárních látek, parametry velikosti částic partikulární látky naměřené laserovými analyzátory a několika výsledků adsorpčních měření měrného povrchu (metodou BET).

Fraktální textura povrchu částic partikulárních látek

Na následujících snímcích ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) jsou prezentovány čtyři rozdílné typy povrchů částic partikulárních látek. Pro některé z těchto látek jsou v rámci tohoto příspěvku také vyjádřeny fraktální dimenze (viz tabulky III a IV).

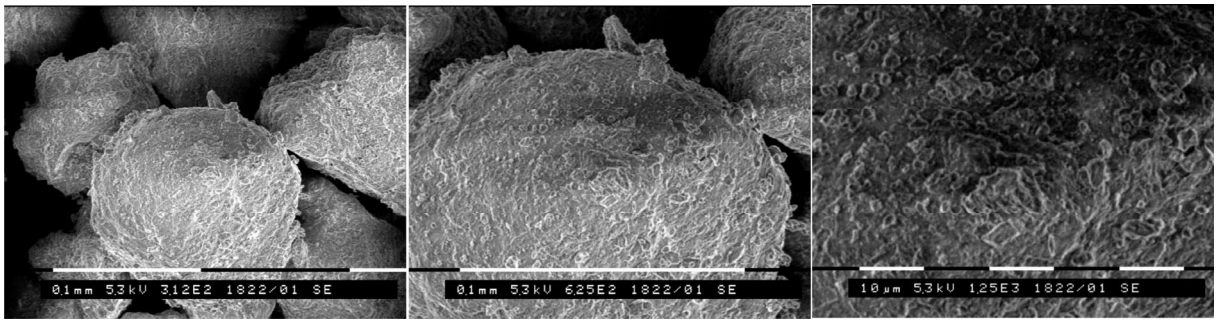
Na obr. 1 jsou fotografie povrchu jediné částice aktivovaného uhlí. Z hlediska již diskutované soběpodobnosti se jistě nejedná o deterministicky přesnou seběpodobnost povrchových útvarů na úroveň meziatomových vzdáleností (kterou prokázali Avnir a spol.[6]). Navíc je možno pozorovat i heterogenitu povrchu, protože se vyskytují místa s relativně hladkým povrchem. Je ale možno připustit, že se jedná o již zmíněnou statistickou soběpodobnost. Větší útvary (vzory) se opakují jako podobné obrazy ve zmenšeninách.

Analogicky se jeví částice montmorillonitu na obr. 2. Povrch tohoto minerálu je homogennější než v případě aktivovaného uhlí. Póry zjištěny BET měřením mají velikosti 3−10 nm. Částice aluminy na obr. 3 připomínají známou fraktální květákovou strukturu. Částice minerálu almandinu (obr. 4) se využívají jako abrazivo. Mají relativně hladký povrch.

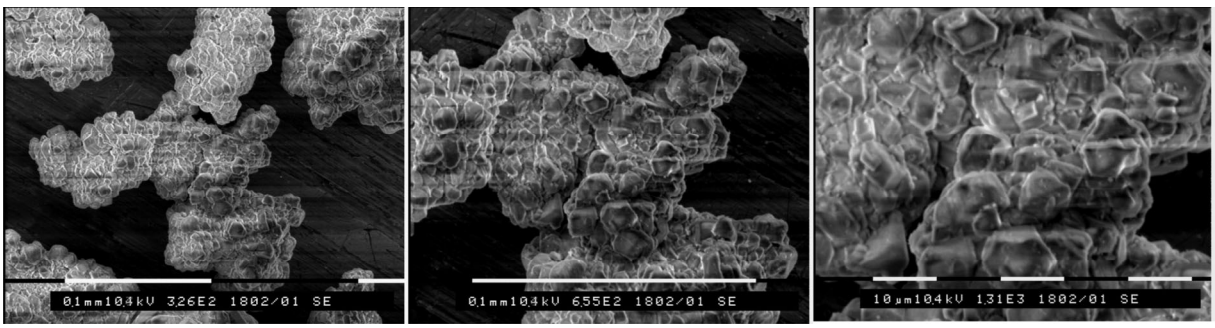
Póry a fraktální geometrie

Povrch aktivovaného uhlí je porézní a heterogenní, jak dokumentuje obr. 5. V pórech může být ukryt velmi velký povrch. Přehledný popis porézních struktur uvádějí Zdravkov a spol[3].

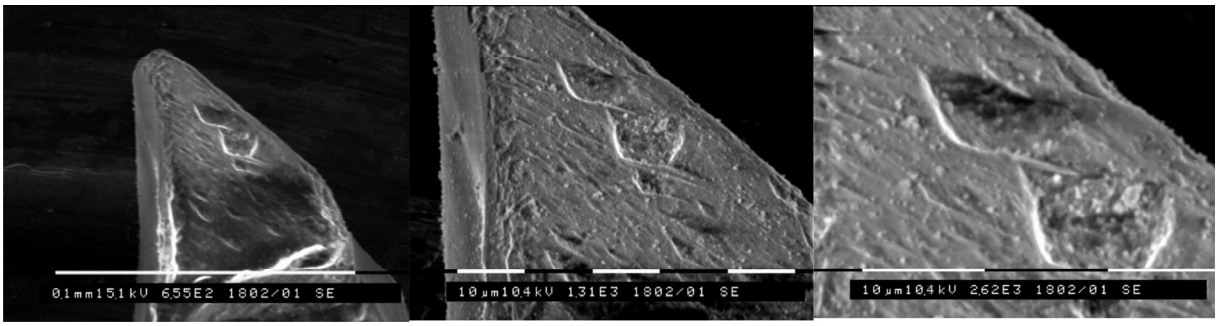
Pfeifer a Avnir[18] nebo Ficker[19] se zabývali aplikacemi fraktální geometrie na popis distribuce pórů. Uvádějí sou-



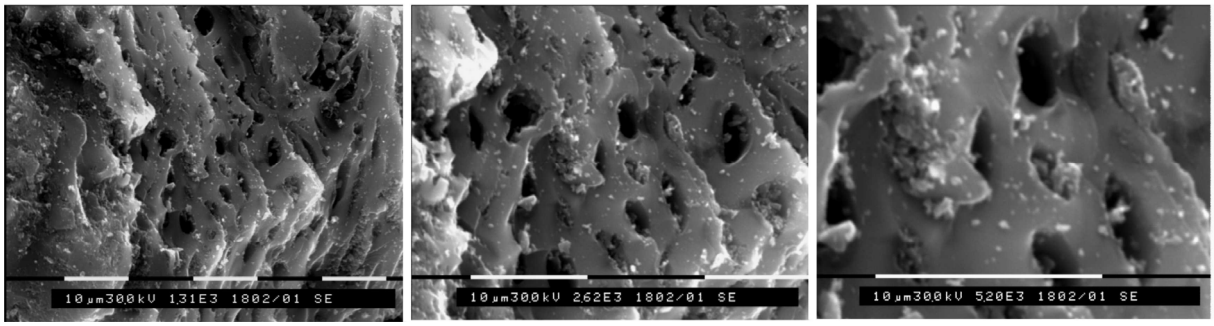
Obr. 2. **Částice montmorillonitu**



Obr. 3. **Částice aluminy**



Obr. 4. **Částice almandinu**



Obr. 5. **Porézní struktura částic aktivovaného uhlí**

vislost mezi porezitou a fraktální dimenzí povrchu. Ficker prezentuje výraz pro výpočet porezity kompozitního materiálu (porozita klastru) ve tvaru $P = 1 - (l/L)^{3-D}$, kde l je rozměr strukturních zrn, L korelační délka povrchu a D fraktální dimenze povrchu. Z posledního výrazu vyplývá zajímavý ale platný paradox, že při dimenzi $D = 3$ je $P = 0$.

Analytické vyjádření velikosti měrného povrchu monodisperze

V této části je analyticky odvozen výraz pro výpočet měrného povrchu monodisperzní látky. Částice jsou aproximovány tvarem koule. Počet molekul adsorbátu o lineární velikosti ε, které pokryjí jednu kulovou částici partikulární látky, je v souladu s poznatky fraktální geometrie

$$N = \left(\frac{\pi d^2}{\varepsilon^2}\right)^{D_A} = \pi^{D_A}\left(\frac{d}{\varepsilon}\right)^{2D_A} = \pi^{D/2}\left(\frac{d}{\varepsilon}\right)^{D} \qquad (1)$$

kde d je velikost částic látky (průměr kulové částice), $D_A = D/2$ je dimenze vztažená k plošnému měřítku a D je fraktální dimenze povrchu, podobně jako v cit.[19]. Předpoklad, že molekula adsorbátu na povrchu částice efektivně pokrývá čtvercovou plochu ε^2, je reálnější, než že pokrývá plochu kruhu. V případě nesprávné volby mezi těmito dvěma alternativami vzniká chyba měření asi 22 %. Celkový povrch jedné částice je pak

$$A = N\varepsilon^2 = \pi^{D/2} d^D \varepsilon^{2-D} \qquad (2)$$

Měrný povrch je obecně definován podílem plochy A a hmotnosti m částic výrazem $A_{spe} = A/(\rho V)$, kde ρ je hustota částic (jedná se o He hustotu) a V objem částic. S využitím rovnice (*2*) a výrazu pro objem koule pak obecně platí pro měrný povrch monodisperzní partikulární látky rovnice

$$A_{spe} = \frac{6\pi(\frac{D}{2}) - 1}{\rho} d^{D-3} \varepsilon^{2-D} \qquad (3)$$

Rovnice (*3*), odvozená autory příspěvku, je plně v souladu s rovnicemi prezentovanými Avnirem a spol[6]. Podobnou rovnici je také možno najít v (cit.[1], str. 564). Pro limitní případy rovnice (*3*) platí:

$$\lim_{D\to 2} A_{spe} = \frac{6}{\rho d} \quad , \quad \lim_{D\to 3} A_{spe} = \frac{6\pi^{1/2}}{\rho\varepsilon} \qquad (4a,4b)$$

Důležitý poznatek vyplývající z rovnic (*3*), (*4a*) a (*4b*) je, že s rostoucí fraktální dimenzí povrchu klesá vliv velikosti částic na velikost měrného povrchu a v hypotetickém případě $D = 3$ již tento vliv zaniká úplně. Rovnice (*4a*) platící pro hladký povrch kulových částic, je často použí-

vána[20]. Výsledný výraz (*3*) je možno převést do logaritmického tvaru

$$\log A_{spe} = b + m \log d \qquad (5)$$

kde podle (*3*) a (*5*) jsou $b = \log [6\pi^{(D/2)-1} \varepsilon^{2-D}/\rho]$ a $m = (D - 3)$ koeficienty. Pokud se za d a ε dosadí v μm a hustota v jednotkách g cm^{-3}, je měrný povrch vyjádřen v m^2 g^{-1}. Pomocí směrnice přímky $m = D - 3$ uvedené závislosti (*5*) lze získat hodnoty fraktálních dimenzí.

Rovnice (*5*) je totožná s výrazem uváděným v cit.[2]. Autoři[2] nedávají koeficient m do spojitosti s fraktální dimenzí D, ale uvádějí hodnoty m pro 16 křemičitanových minerálů. Například pro San Carlos olivín $b = 5{,}3 \pm 0{,}4$ a $m = -1{,}1 \pm 0{,}2$. Vzorec (*5*) aplikují i na mechanicky fragmentované polydisperzní vzorky. Za d dosazují $d = (d_{min}.d_{max})^{0,5}$, kde d_{min} a d_{max} jsou nejmenší a největší velikost částic vzorku. Neuvádějí však žádné teoretické opodstatnění takového výpočtu střední hodnoty. To by mohl být důvod, proč je rovnice (*5*) použitelná jen pro některé polydisperze. Další příčinou může být právě to, že vzorec (*5*) úplně ignoruje rozptyl velikosti částic okolo střední hodnoty.

Určování fraktální dimenze povrchu *D*

Závislosti měrného povrchu A_{spe} na velikosti částic d prezentovali pro šest druhů vápenců Avnir a spol.[14] (data naměřili Love a Whittaker) – viz tabulka I a obr. 6. Pomocí této závislosti lze určovat veličinu D použitím výrazu $D = 3 + m$, kde m je hodnota směrnice přímky. Pokud by bylo k popisu povrchu partikulárních látek použito pojmu povrchová drsnost[2] λ (surface roughness) zavedením rovnice $A_{spe} = 6\lambda/\rho d$, byla by směrnice přímky na obr. 6 konstantně $m = -1$ bez ohledu na hodnotu drsnosti. Pokud má směrnice přímky m hodnotu z intervalu (− 1, 0), lze předpokládat fraktální charakter povrchu.

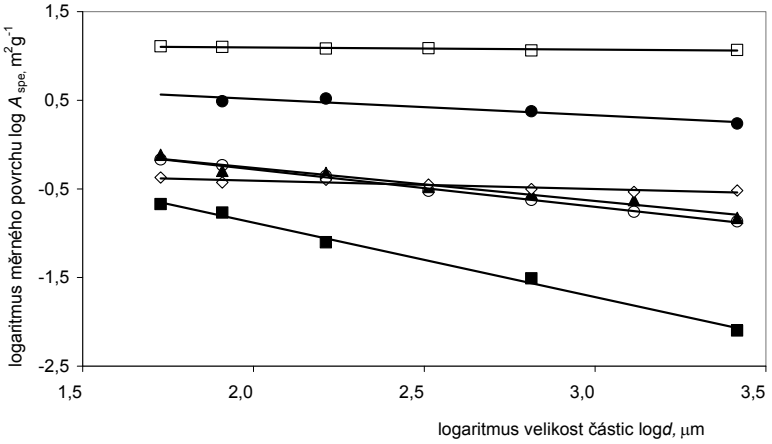
Stejný teoretický popis je možno využít například při studiu sorpce kyslíku na uhlí (kalorimetrické měření), jak bylo provedeno Tarabou[21], viz obr. 7. V tomto případě však není možné počítat velikost měrného povrchu, protože kyslík nemusí nutně pokrývat povrch uhlí v celé jedné vrstvě. Velikost tohoto povrchu byla vyčíslena z tepelného efektu sorpce kyslíku na uhlí – kalorimetrického měření. Plošný průřez molekuly kyslíku je 0,27 nm^2 a adsorpční isosterické teplo −12 kJ mol^{-1} (cit.[21]).

Paradox velké hodnoty fraktální dimenze a malé hodnoty měrného povrchu

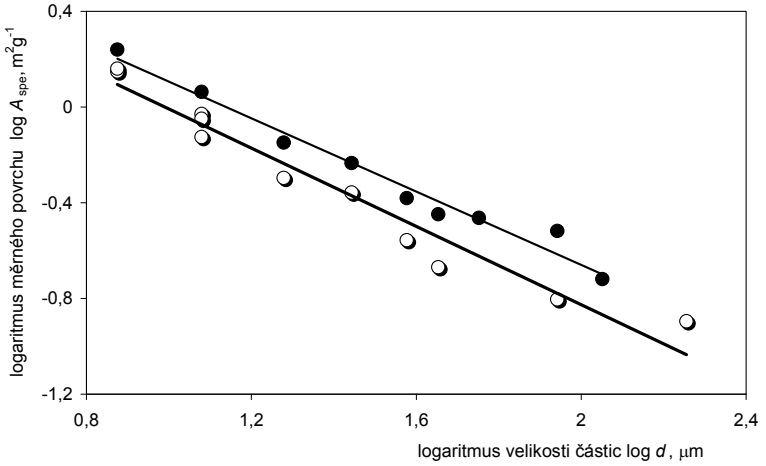
Na tomto místě je vhodné poukázat na jeden závažný paradox. V tabulce I jsou uvedeny fraktální dimenze vápenců a velikosti měrných povrchů pro odpovídající velikosti částic. Například pro Goodland vápenec uvádějí autoři hodnotu fraktální dimenze 2,97 pro všechny zrnitostní frakce, což je téměř limitní hodnota fraktální dimenze povrchu, ovšem měrné povrchy mají nápadně malé hodnoty. To platí i pro ostatní vzorky. Takový paradox byl zjištěn pro některé materiály také v rámci této práce, viz obr. 8.

V tabulce II je uvedeno srovnání měření měrných povrchů BET metodou s výpočty měrných povrchů pomocí fraktální geometrie pro dva vápence z tab. I. Z porovnání vyplývá, že závislost $\log A_{spe} \sim \log d^{D-3}$ umožňuje výpočet fraktálních dimenzí povrchů jen zdánlivě. Pravděpodobně se opět jedná jen o dimenzi vztahující se k aktuální kombinaci adsorbát-adsorbent a efektivní fraktální dimenzi D_R.

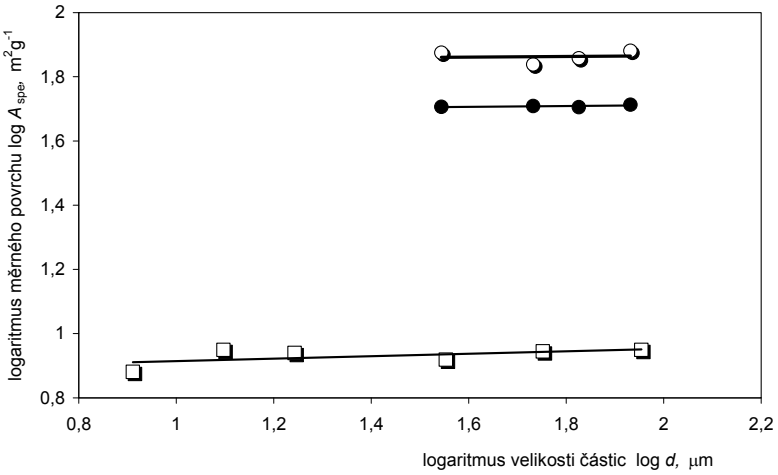
Vysvětlení takového výrazného rozdílu mezi naměřenými a teoretickými hodnotami je možno založit na rozboru rychlosti difuze molekul adsorbátu do složité sítě pórů v



Obr. 6. **Závislost měrného povrchu monodisperzních vzorků vápenců na velikosti částic.** Obrázek převzat z (cit.[14]); □ Goodland D = 2,97, ● Ranport D = 2,81, ▲ Mosheim D = 2,63, ○ Niagara D = 2,58, ◊ Upper Columbus D = 2,91, ■ Island D = 2,16, —— lineární spojnice trendu



Obr. 7. **Závislost velikosti sorbovaného měrného povrchu uhlí na velikosti částic.** Data poskytl Taraba (viz cit.[21]); ● uhlí Hermen D = 2,23 (R^2 = 0,97), ○ uhlí ČSA D = 2,16 (R^2 = 0,97), —— lineární spojnice trendu



Obr. 8. **Závislost měrného povrchu monodisperzních vzorků montmorillonitu a hnědého uhlí na velikosti částic;** ● montmorillonit (obchodní označení Bentonit 75) měřen na přístroji Sorptomatic 1990: D = 3,01 ($A_{spe} \approx 70$ m^2 g^{-1}, R^2 = 0,007) ○ montmorillonit (Bentonit 75) měřen na přístroji Gemini 2360 Micromeritics: D = 3,01 ($A_{spe} \approx 47$ m^2 g^{-1}, R^2 = 0,43), □ hnědé uhlí (lokalita Vršany) měřeno na chomatografu Chrom 4: D = 3,04 ($A_{spe} \approx 9$ m^2 g^{-1}, R^2 = 0,33), —— lineární spojnice trendu

částicích. Proto vysoké hodnoty fraktálních dimenzí prezentované na obr. 6 a 8 neukazují na extrémní fraktálnost povrchu, ale pravděpodobněji na zhoršenou možnost průniku molekul do sítě pórů. Tento jev nabývá dle tab. II na významu se zvětšující se fraktálností povrchu. Experimentální data věnující se tomuto jevu prezentoval El-Safty[22]. Zkoumal sorpci fenolu z kapalného roztoku na silikátových molekulárních sítech o proměnné porezitě. Tento autor uvádí pro interpretaci naměřených dat již převzatou rovnici pro poločas dosažení difuzní rovnováhy při pronikání molekul fenolu do pórů o velikosti R ve tvaru $t_{0,5} = 0{,}03R^2/D$, kde D je difuzní koeficient. Uvedený výraz je podle autora[22] limitním případem druhého Fickova zákona. Ovšem velikost pórů R v čitateli nemá teoreticky dobré opodstatnění a experimentální data uvedená v jeho práci mají opačný trend. Tak by totiž doba sorpce rostla se zvětšující se velikostí pórů. Správné je psát $t_{0,5} = 0{,}03x^2/D$, kde x je vzdálenost od místa s plnou koncentrací plynu, tedy pro popisovaný případ hloubka póru, ne jejich velikost. Z El-Saftyho měření je vidět, že se zmenšováním pórů roste doba $t_{0,5}$ ustavení difuzní rovnováhy (doba sorpce). Pro materiál s póry o velikosti 3,9 nm uvádí poločas sorpce fenolu 2 minuty (35 °C). Pro póry o velikosti 3,4 nm 3,8 minuty (35 °C). Na základě El-Saftym naměřených dat

je závislost mezi poločasem sorpce a velikostí pórů přibližně $t_{0,5} \sim 1/R^{4,2}$ (dle autorů tohoto příspěvku). Uvedená úměra mezi časem a velikostí pórů je v souladu s Poiseuillovým zákonem popisujícím stacionární laminární tok viskózní tekutiny. To znamená, že při velikosti pórů 0,5 nm (velikost molekuly fenolu je také přibližně 0,5 nm), by byl poločas sorpce na základě extrapolace pro poslední uvedenou rovnici několik dnů. Tak úzké póry (0,5 nm) je možno předpokládat u fraktálních dimenzí povrchu blížících se číslu 3 (pro případ sorpce fenolu). I když se v těchto úvahách jednalo o sorpci fenolu z roztoku, lze je snadno přenést na případ adsorpce plynu a stejným způsobem vysvětlit paradox vyplývající z tab. II.

Odhad fraktální dimenze povrchu z jednoho měření měrného povrchu

Vyjádřením D z rovnice (*3*) je možno odhadovat fraktální dimenzi povrchu monodisperzní partikulární hmoty výrazem

$$D = \frac{1}{\log\left(\pi^{0,5} d\varepsilon^{-1}\right)} \cdot \log \frac{A_{\mathrm{spe}} d^3 \pi \rho}{6\varepsilon^2} \qquad (6)$$

kde se za hodnotu měrného povrchu A_{spe} dosazuje velikost této veličiny z použitého měření (např. BET měření) a za ε efektivní lineární velikost molekuly adsorbátu. Při aplikaci výrazu (*6*) je nutno brát v úvahu výše zmíněný paradox. Monodisperzí se v praxi často rozumí úzká polydisperzní frakce. Pomocí rovnice (*6*) byly v rámci této práce vypočteny hodnoty fraktálních dimenzí povrchu pěti látek uvedených v tab. III. Výsledky jsou uvedeny v tab. IV.

Distribuce velikosti částic mechanicky fragmentovaných pevných látek

Velikost částic partikulárních látek, které jsou připraveny mechanickým mletím nebo drcením, se v případě početní hustoty pravděpodobnosti řídí logaritmicko-normálním rozdělením, tj. normálním (Gaussovým) rozdělením hodnot ln d_i, kde d_i jsou velikosti částic (jejich průměry)[2,23,24]. V cit.[23] je možno najít i další používaná rozdělení.

Velice rychlý způsob analýzy velikosti částic partikulárních látek poskytují laserové analyzátory. Díky dobré reprodukovatelnosti (1 %, viz www.malvern.com) a rozlišitelnosti (řádově 10 nm) jde o velice přesná zařízení. Měření jediného vzorku trvá asi pět minut, včetně přípravy vzorku. Tyto přístroje pracují na principu rozptylu světla na částicích. Z intenzity světla dopadajícího na detektory je vypočítávána distribuce velikosti částic. Výpočty se zakládají na Frauenhofferově nebo Mieho teorii rozptylu světla[25,26]. Výstupní protokol poskytuje hodnoty základních statistických parametrů rozdělení částic, například kvantily rozdělení $d_{0,5}$ (medián) a $d_{0,9}$.

Součtová početní distribuce velikostí částic rozdrcené pevné látky se řídí zmíněným rozdělením, jak dokumentuje obr. 8. Jedná se o vzorek almandinu. Měření pomocí laserového analyzátoru je porovnáno se třemi statistickými rozděleními užívanými pro popis velikostí částic partikulárních látek podle cit.[23]. Lze vidět, že nejlépe vyhovuje log-normální rozdělení.

Transformace a parametry log-normálního rozdělení

Je-li potřeba transformovat log-normální rozdělení pro počty částic (velikosti částic jsou d_i) na rozdělení podle jiné veličiny Z (povrchu částic, objemu částic), vychází se z obecné závislosti

$$Z = kd^a \qquad (7)$$

kde k je konstanta, d lineární rozměr částice a a exponent. Například pro přepočet rozdělení podle počtu částic na rozdělení podle povrchů částic nabývá rovnice (*7*) pro kulové částice tvaru $Z = \pi d^2$, tzn. $k = \pi$, d je průměr částice a exponent $a = 2$. Aritmetický průměr veličiny Z je roven

$$\bar{Z} = k \cdot \exp\left(a\mu + \frac{1}{2}a^2\omega^2\right) \qquad (8)$$

kde μ je aritmetický průměr (analogie k $d_{1,0}$ pro normální rozdělení) a veličina ω výběrová směrodatná odchylka hodnot ln d_i (cit.[24], str. 105). Pro aritmetické průměry objemu a povrchu částic platí podle rovnice (*8*)

$$\bar{V} = \frac{\pi}{6}\exp\left(3\mu + 4,5\omega^2\right) \quad , \quad \bar{A} = \pi \exp\left(2\mu + 2\omega^2\right) \qquad (9a, 9b)$$

Veličiny μ a ω je možno vypočítat z rovnic

$$\mu = \ln d_{0,5} \quad , \quad \omega = \frac{\ln d_i - \mu}{d_i^{\mathrm{norm}}} = \frac{1}{d_i^{\mathrm{norm}}} \ln \frac{d_i}{d_{0,5}} \qquad (10a, 10b)$$

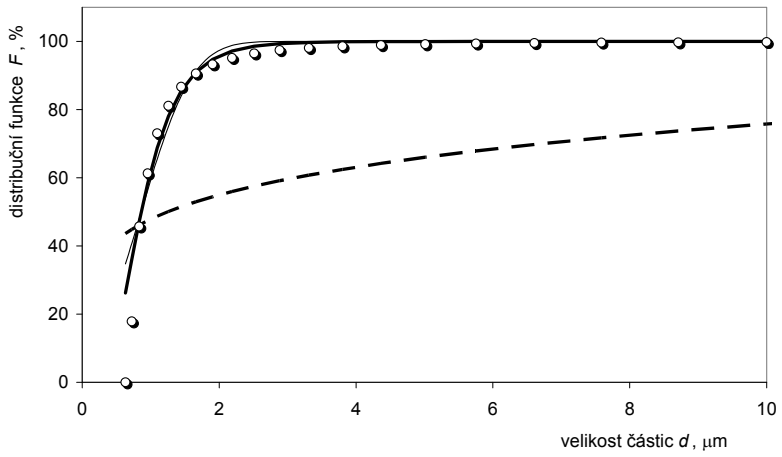
kde d_i^{norm} je normovaná hodnota ln d_i (cit.[23,24]). Podle znalosti mediánu $d_{0,5}$ a 90ti procentního kvantilu $d_{0,9}$ je možno zjistit směrodatnou odchylku ω z rovnice

$$\omega = \frac{1}{1,29} \ln \frac{d_{0,9}}{d_{0,5}} \qquad (11)$$

Výpočet měrného povrchu polydisperze

V případě mechanicky fragmentovaného polydisperzního vzorku je nutno brát v úvahu log-normální pravděpodobnostní rozdělení velikosti částic. Výraz pro měrný povrch takové hmoty s kulovitými částicemi je možno odvodit stejným způsobem jako v případě monodisperze s využitím výrazu (*8*). Pro měrný povrch pak platí výraz

$$A_{\mathrm{spe}} = \frac{6\pi^{\left(\frac{D}{2}-1\right)}\varepsilon^{2-D}}{\rho} \cdot \exp\left[(D-3)\mu + \left(0,5D^2 - 4,5\right)\omega^2\right] \qquad (12)$$



Obr. 9. **Početní rozdělení velikosti částic drceného almandinu, velikost částic 0,6–800 μm.** Experimentální body pocházejí z měření na laserovém analyzátoru (Malvern Mastersizer 2000), teoretické čáry jsou vytvořeny na základě kvantilů $d_{0.5}$ a $d_{0.9}$, naměřených taktéž laserovým analyzátorem; ○ experimentální body, ▬▬ log-normální rozdělení, —— normální (Gaussovo) rozdělení, − − − mocninné rozdělení (GGS rozdělení[23])

kde μ je aritmetický průměr a ω^2 rozptyl hodnot ln d_i. Obě veličiny lze snadno určit z rovnic (*10a*) a (*11*). Pro případ chemických reakcí částic s tekutinou je možno dosazovat místo D reakční dimenzi D_R.

V limitních případech rovnice (*12*) platí

$$\lim_{D\to 2} A_{spe} = \frac{6}{\rho \exp\left(\mu + 2{,}5\omega^2\right)} \;,\; \lim_{D\to 3} A_{spe} = \frac{6\pi^{1/2}}{\rho\varepsilon} \qquad (13a,13b)$$

Výraz (*13a*) byl využit v cit.*27* pro výpočty měrných povrchových energií minerálů. Rovnice (*12*) je hlavní aplikační rovnicí příspěvku a byla odvozena pro účely tohoto příspěvku. Umožňuje výpočet velikosti měrného povrchu nebo efektivní velikosti měrného povrchu partikulární látky pro danou kombinaci adsorbent-adsorbát na základě znalosti fraktální dimenze D a dvou parametrů rozdělení velikostí částic, například $d_{0,5}$ a $d_{0,9}$. Rychlé a efektivní měření měrného povrchu většího množství polydisperzních vzorků připravených mechanickou fragmentací je možno provést následujícím způsobem:

a) Ze (zvláštních) vzorků nasítovat pět frakcí a provést na nich měření měrného povrchu A_{spe} BET metodou (nebo jinou) za účelem vyjádření fraktální dimenze povrchu D.
b) Určit fraktální dimenzi povrchu $D = 3 + m$ ze závislosti log A_{spe} na log d, kde m je směrnice přímky (viz obr. 6) a d velikost částic.
c) Na jednotlivých vzorcích měřit laserovými analyzátory rozdělení velikosti částic a zjistit parametry rozdělení pro výpočet veličin μ a ω^2.
d) Vypočítat měrný povrch $A_{spe} = f(\mu, \omega^2, D)$ nebo efektivní měrný povrch $A_{spe} = f(\mu, \omega^2, D_R)$ pomocí rovnice (*12*).

Analýza nejistot výpočtu měrného povrchu podle výrazů (*3*) a (*12*) by přesáhla rámec tohoto příspěvku, stejně tak, jako experimentální ověřování platnosti výrazu (*12*) pomocí BET měření.

Závěr

V příspěvku je prezentován postup, který poskytuje teoretickou možnost vyhodnocení měrného povrchu velkého množství vzorků stejného materiálu, připravených drcením nebo mletím. Hlavní výhodou navrženého přístupu je časová a ekonomická úspora. Navíc lze předpokládat zvýšenou přesnost měření ve srovnání s tradičně používaným postupem, kde se měří měrný povrch každého vzorku zdlouhavě BET metodou. Použití BET metody je omezeno pouze na pět měření, která poskytují informaci o fraktální dimenzi povrchu D. Chyba těchto BET měření je kompenzována proložením experimentálních bodů závislosti měrného povrchu na velikosti částic. Použitelnost metody omezuje výše uvedený paradox provázející vyjadřování měrných povrchů pomocí BET měření. V tomto smyslu není uvedený teoretický popis úplný, a bylo by potřeba jej dále zpřesnit.

Autoři děkují za cenné rady Boleslavu Tarabovi a Tomáši Fickerovi. Dále pak Davidu Hrabovskému z VŠB v Ostravě za snímky ze SEM. Práce byla částečně financována projektem Ministerstva průmyslu a obchodu 1H-PK2/22.

LITERATURA

1. Adamson W. A.: *Physical Chemistry of Surfaces*. J. Wiley, New York 1990.

2. Brantley S. L., Mellott N. P.: Am. Miner. *85*, 1767 (2000).
3. Zdravkov B., Čermák J. J., Janků J., Kučerová V., Safara M.: Chem. Listy. *102*, 434 (2008).
4. Mandelbrot B.: *Fraktály – tvar*, *náhoda*, *dimenze*. Mladá fronta, Praha 2003.
5. Mandelbrot B.: *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, San Francisco 1982.
6. Avnir D., Farin D., Pfeifer P.: Nature. *108*, 261 (1984).
7. Farin D., Avnir D.: J. Phys. Chem. *91*, 5517 (1987).
8. Farin D., Avnir D.: J. Chromatogr. *406*, 317 (1987).
9. Damme v H., Levitz P., Bergaya F., Alcover J. F., Gatineau L., Fripiat J. J.: J. Chem. Phys. *85*, 616 (1986).
10. Kaye H. B.: *A Random Walk Through Fractal Dimensions*. VCH Publishers, New York 1994.
11. Kaye H. B.: Part. Part. Syst. Charact. *10*, 99 (1993).
12. Grady D. E.: J. Appl. Phys. *53*, 322 (1981).
13. Grady D. E.: Int. J. Fract. Preprint doi: 10.1007/s10704-009-9418-4.
14. Avnir D., Farin D., Pfeifer P.: J. Colloid Interface Sci. *103*, 112 (1985).
15. Zelinka I., Včelař F., Čandík M.: *Fraktální geometrie – principy a aplikace*. BEN, Praha 2006.
16. Weiss J.: Int. J. Fract. *109*, 365 (2001).
17. Piscitelle L., Segars R.: J. Colloid Interface Sci. *149*, 226 (1992).
18. Pfeifer P., Avnir D.: J. Chem. Phys. *79*, 3558 (1983).
19. Ficker T.: Theor. Appl. Fract. Mech. *50*, 167 (2008).
20. Allen T.: *Powder Sampling and Particle Size Determination*. Elsevier, Amsterdam 2003.
21. Taraba B.: Fuel *69*, 1191 (1990).
22. El-Safty S. A.: J. Colloid Interface Sci. *260*, 184 (2003).
23. Zisselmar R., Kellerwessel H.: Part. Charact. *2*, 49 (1985).
24. Likeš J., Machek J.: *Počet pravděpodobnosti*. SNTL, Praha 1987.
25. Hulst v. d. H. C.: *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, Inc., New York 1995.
26. Bohren F. C., Huffman D. R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. J. Wiley, New York 1998.
27. Jandačka P., Hlaváč L. M., Mádr V., Sancer J., Staněk F.: Int. J. Fract. *159*, 103 (2009).

P. Jandačka[a], S. Študentová[b], L. M. Hlaváč[a], M. Kvíčala[c], V. Mádr[a], and S. Hredzák[d] *([a] Institute of Physics, HGF, Technical University of Ostrava, [b] Department of Analytic Chemistry and Material Testing, FMMI, Technical University of Ostrava, [c] Material and Metallurgical Reseach s.r.o., Ostrava, [d] Institute of Geotechnics, SAS, Košice):* **Size and texture of Surface of Particular Materials**

This contribution focuses on a presentation of the method that provides quick computation of specific surface size of a larger amount of polydisperse samples of the same material that was prepared by some mechanical fragmentation procedure. This method uses a minimum number of BET measurements, information about particle size distribution (for example from laser analyzer), and basic fractal geometry findings. The presented method thus enables time and economic savings and improves measurement accuracy.