



NAISL

Quarterly, 2018

Volume 2, Number 2

Pages 55 – 64

Print ISSN: 2588-6401

Online ISSN: 2588-641X

Methods of Measuring Porosity and Effective Levels

Hadi Tagi Maleki^{1*}, Mohammad Reza Merak² and Majid Azargoman³

Abstract

Precise measurements of surface area and porosity In many applications, nano-structures such as metal nanoparticles, nanotubes, nano-fibers, etc. are of great importance. One of the methods used to determine porosity is the absorption-based BET method. Measuring surface area, volume and distribution of pores has several applications in the study of catalysts, active carbon, pharmaceutical materials, ceramics, polymers, paints, coatings and nanotubes. Therefore, different methods for measuring surface area and porosity have been considered, which can be pointed out by microscopic methods and absorption methods. If a solid material is impenetrable and has a completely stable shape, its total surface area can be estimated approximately. One of the most important methods for accurately measuring the total area of porous samples is the BET method, which is based on the absorption of certain molecular species in the gas state on their surface. Considering the importance of determining the total area and porosity in nanoscale materials, it is necessary first to familiarize with the basic concepts such as porosity, porosity size, specific surface and porosity specific volume. In this method, a full layer of molecules of absorbent material is formed on the surface. By knowing the average thickness of a molecule, one can calculate the surface occupied by a molecule and, based on the amount of matter absorbed, measure the total surface area of the sample. This method was originally developed by Bruner, Umut, and Teller in 1938, and was named after their first letters.

Key Words

Effective surfaces,
porosity,
BET

(*) Corresponding author.

1. Msc, Mechanical Engineering - Manufacturing and Production.

E-mail: h.tagimalek@gmail.com

Tel: 09306185534

2. Lecturer, Department of Materials Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.

E-mail: maraki@birjandut.ac.ir

Tel: 09149756948

3. Msc, Mechanical Engineering - Manufacturing and Production.

E-mail: azargomanmajid@gmail.com

Tel: 09148174072



نشریه رویکردهای نوین در
آزمایشگاه‌های علمی ایران
سال دوم، شماره ۲
صفحات ۵۵ - ۶۴، ۱۳۹۷
شاپای چاپی: ۶۴۰۱-۲۵۸۸
شاپای الکترونیکی: ۶۴۱۸-۲۵۸۸

روش‌های اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطوح مؤثر

هادی تقی ملک^{۱*}، محمدرضا مرکی^۲ و مجید آذرگمان^۳

اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح و تخلخل در بسیاری از کاربردها نانو ساختارهایی نظیر نانو ذرات فلزی، نانو لوله‌ها، نانو الیاف و غیره از اهمیت بالایی برخوردار است. از بین روش‌های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل، روش BET که مبتنی بر جذب می‌باشد بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، دارای کاربردهای متعددی در مطالعه کاتالیست‌ها، کربن فعال، مواد دارویی، سرامیک‌ها، پلیمرها، رنگ‌ها، پوشش‌ها و نانو لوله‌ها می‌باشد. از این روش‌های مختلفی جهت اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل، مورد توجه قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های میکروسکوپی و روش‌های مبتنی بر جذب اشاره نمود. اگر یک ماده جامد غیر قابل نفوذ بوده و شکل کاملاً پایداری داشته باشد مساحت سطح کل آن به صورت تقریبی قابل اندازه‌گیری است. اما در مورد نمونه‌هایی با ساختار متخلخل، جهت تعیین میزان تخلخل و همچنین مساحت سطح کل آن دشواری‌هایی وجود دارد. یکی از مهم‌ترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری دقیق مساحت کل نمونه‌های متخلخل روش BET می‌باشد که بر اساس جذب برخی گونه‌های مولکولی خاص در حالت گاز روی سطح آن‌ها استوار است. در این روش یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب شونده روی سطح به وجود می‌آید. با دانستن ضخامت متوسط یک مولکول می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه نمود و براساس میزان ماده جذب شده، مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری کرد. این روش در سال ۱۹۳۸ توسط برونر امت و تلو ابداع شد و با حروف اول نام آنان نام‌گذاری گردید.

چکیده



مجید آذرگمان



هادی تقی ملک



محمدرضا مرکی

واژگان کلیدی

سطوح مؤثر،
تخلخل،
BET

(*): مسئول مکاتبات .

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک - ساخت و تولید.

ایمیل: h.tagimalek@gmail.com

تلفن: ۰۹۳۰۶۱۸۵۵۳۴

۲. هیئت علمی، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران.

ایمیل: maraki@birjandut.ac.ir

تلفن: ۰۹۱۴۹۷۵۶۹۴۸

۳. دانش آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک - ساخت و تولید.

ایمیل: azargomanmajid@gmail.com

تلفن: ۰۹۱۴۸۱۷۴۰۷۲

۴ روش‌های اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطح ویژه

روش‌های مختلفی جهت تعیین میزان تخلخل و سطح ویژه وجود دارد که هر یک بر اساس یک خاصیت فیزیکی خاص استوار می‌باشد. در این میان می‌توان به روش‌های مبتنی بر جذب، پراش و روش‌های تصویری اشاره کرد [۵].

۱.۴ روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر تصویر

۱.۱.۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی

میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ یکی از ابزارهای مورد استفاده در فناوری نانو است که با کمک پرتوهای الکترونی تصاویر اجسامی به کوچکی ۱۰ نانومتر را برای مطالعه تهیه می‌کند. میکروسکوپ الکترونی روبشی اطلاعاتی از جمله توپوگرافی نمونه شامل خصوصیات سطح؛ مورفولوژی شامل شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم و ترکیب شامل اجزایی که نمونه را می‌سازند در خصوص نمونه در اختیار می‌گذارد. با توجه به موارد اشاره شده، مشاهده سطح به وسیله میکروسکوپ یک روش وقت‌گیر محسوب می‌شود. اگر یک ماده جامد، غیر قابل نفوذ باشد، شکل پایداری دارد و مساحت سطح آن به صورت تقریبی قابل اندازه‌گیری است، ولی بسیاری از نمونه‌ها دارای ساختار متخلخل هستند و تعیین دقیق سطح و میزان تخلخل در آنها با این روش ممکن نیست [۵].

۲.۱.۴ میکروسکوپ الکترونی عبوری

TEM به ندرت جهت اندازه‌گیری تخلخل مورد استفاده قرار می‌گیرد و در اندازه‌گیری تخلخل‌های متصل به هم محدودیت دارد. این روش تنها در مورد تعیین میزان تخلخل مواد با حفرات منظم و هم جهت، کارایی دارد [۵].

بحث اندازه‌گیری میزان تخلخل در صنایع روز دنیا از اهمیت بالایی برخوردار است که در این پژوهش به معرفی و بررسی اجمالی انواع روش‌های اندازه‌گیری پرداخته و با روش اندازه‌گیری BET بیشتر آشنا می‌شویم. در بخش‌های آتی به معرفی انواع تعاریف مورد نیاز در بحث اندازه‌گیری پرداخته شده است.

۲ تعریف تخلخل

اکثر مواد جامد در داخل ساختار خود دارای حفراتی می‌باشند که تحت عنوان تخلخل شناخته شده و بر اساس اندازه، نوع و شکل خود تقسیم‌بندی می‌گردند. بر اساس دسته‌بندی که توسط آیوپاک^۱ صورت گرفته است، ساختار محیط متخلخل با توجه به میانگین ابعاد حفره‌ها، می‌تواند حاوی حفره‌هایی کوچکتر از ۲ نانومتر با نام میکروحفره، حفره‌هایی بین ۲ تا ۵۰ نانومتر با نام مزوحفره و حفره‌هایی بزرگتر از ۵۰ نانومتر با نام ماکروحفره باشد [۴].

بر اساس شکل و موقعیت حفره‌ها نسبت به یکدیگر در داخل مواد متخلخل، حفره‌ها به چهار دسته تقسیم می‌شوند: زیرحفره‌های راه به در^۲، حفره‌های کور^۳، حفره‌های بسته^۴، حفره‌های متصل به هم^۵ [۴]. شکل تخلخل بر اساس هندسه آن به ۶ دسته طبقه‌بندی می‌شود که شامل استوانه‌ای، مخروط ناقص، لایه‌ای، قطره‌ای و چاهکی شکل است [۴].

۳ اندازه‌گیری تخلخل

در تعریف و بررسی تخلخل سه پارامتر سطح ویژه، حجم ویژه تخلخل و درصد تخلخل مطرح می‌گردد که به صورت زیر تعریف می‌شوند: سطح ویژه: عبارت است از مساحت کل جسم متخلخل تقسیم بر جرم آن [۴]. درصد تخلخل: عبارت است از درصد حجم مجموع حفرات تقسیم بر حجم کل جسم [۴].

^۱IUPAC

^۲Passing pores

^۳Closed pores

^۴Dead end pores

^۵Inter-connected pores

^۶SEM



۲.۴ روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر پراش

تفرق نوترون زاویه کوچک^۱ و تفرق پرتو X زاویه کوچک^۲ از جمله‌ی آنالیزهای غیر مخربی هستند که اطلاعاتی پیرامون پارامترهای ساختاری نظیر توزیع اندازه دانه (یا تخلخل)، سطح ویژه و درجه پراکندگی^۳ در نانو پودرها، نانوکامپوزیت‌ها و سیستم‌های متخلخل در محدوده ۱ الی ۱۰۰ نانومتر ارائه می‌دهند. چون این روش‌ها قادر به آنالیز حفرات باز و حفرات بسته می‌باشند، اندازه‌گیری تخلخل مواد با نفوذپذیری ضعیف هم از جمله کاربردهای آن‌ها به حساب می‌آید. البته وقتی SAXS جهت مواد نانومتخلخل به کار رود دقت پایینی خواهد داشت. از جمله محدودیت‌های این دو روش می‌توان به قیمت بالا و همچنین دشواری تحلیل نتایج اشاره نمود که استفاده از آنها جهت تعیین میزان تخلخل را محدود ساخته است [۵].

تخلخل سنجی جیوه‌ای^۴ این تکنیک یک روش بررسی تخلخل مواد مانند اندازه تخلخل‌ها، حجم تخلخل در سطح و حجم ماده و چگالی مطلق ماده است. اساس اندازه‌گیری تخلخل با این روش به این صورت است که جیوه با فشار بالا وارد تخلخل‌های نمونه شده و با اندازه‌گیری میزان فشار لازم برای مقابله با کشش سطحی مایع و ورود آن به تخلخل می‌توان اندازه تخلخل را محاسبه نمود. به کمک این روش نه تنها میزان تخلخل بلکه توزیع خلل و فرج‌ها را نیز می‌توان تعیین نمود [۷، ۸].

۳.۴ روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر جذب

اساس کار اندازه‌گیری تخلخل و سطح در این روش‌ها بر پایه جذب سطحی ماده جذب شده می‌باشد. اگر شرایط به گونه‌ای اتخاذ شود که در آن یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب شونده روی سطح به وجود آید، با تعیین ضخامت متوسط یک مولکول، می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه کرد و بنابراین بر اساس میزان ماده جذب شده، می‌توان مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری نمود. مناسب‌ترین مواد برای این منظور، گازها یا بخار برخی از مواد

هستند که ابعاد مولکولی کوچک دارند و می‌توانند به داخل منافذی با ابعاد چند ده نانومتر نفوذ کنند. از مزایای این روش‌ها می‌توان به اندازه‌گیری تخلخل‌های باز در اندازه ۴/۰ الی ۵۰ نانومتر و همچنین سهولت اندازه‌گیری و قیمت پایین آن اشاره نمود [۹].

جذب بنا به تعریف عبارت است از چسبیدن اتم، یون و یا مولکول‌های گاز، مایع و یا جامد حل شده به سطح یک جامد که در اثر آن یک لایه از ماده جذب شونده بر روی سطح ماده جاذب شکل می‌گیرد. این واژه اولین بار توسط هاینریش کایزر^۵ فیزیکدان آلمانی و در سال ۱۸۸۱ بیان گردید [۱۰]. مشابه تنش سطحی، جذب نیز ناشی از انرژی سطحی می‌باشد. به طور کلی در یک حجم از جسم، اتم‌های سازنده بوسیله پیوندهای مختلف به یکدیگر مربوط هستند. اما اتم‌های واقع در سطح از آنجا که به طور کامل با اتم‌های دیگر احاطه نشده‌اند، قادرند تا مواد جذب شونده را جذب نمایند. ماهیت دقیق این پیوند بستگی به مواد جاذب و جذب شونده دارد، ولی به طور کلی فرآیند جذب به دو دسته کلی جذب فیزیکی و جذب شیمیایی تقسیم می‌گردد. نیروی پیوند در جذب فیزیکی از نوع واندروالس و در جذب شیمیایی از نوع پیوند قوی کووالانسی می‌باشد [۱۰]. با توجه به کاربرد و مزایای بالای روش‌های مبتنی بر جذب در تعیین میزان تخلخل، در ادامه به معرفی بیشتر این روش‌ها و همچنین اصول حاکم بر آن پرداخته می‌شود.

۱.۳.۴ تئوری جذب لانگمیر

تئوری جذب لانگمیر توسط ایروین لانگمیر^۶ در سال ۱۹۱۶ در ارتباط با جذب تک لایه‌ای مولکول‌های گاز بر روی سطح یک جامد بیان شده است که به نام خود او شناخته می‌شود [۱۱، ۱]. این تئوری از قانون جذب فیزیکی مولکول گاز روی سطح جامد به دست آمده است که فرضیات زیر در رابطه با آن لحاظ شده است:

۱. سطح جسم جامد یک سطح کاملاً یکنواخت و همگن است، یعنی از یک نوع ماده تشکیل شده و مکان ترجیحی برای جذب در سطح آن وجود نداشته و تمام مکان‌ها اولویت یکسان برای

^۱ Small Angle Neutron Scattering (SANS)

^۲ Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

^۳ Degree of Dispersion

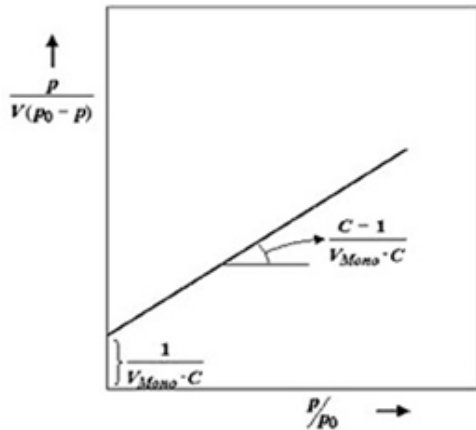
^۴ Mercury Porosimetry

^۵ Heinrich Kayser

^۶ Irvin Langmuir



رسم می‌شود. نمودار BET که نمودار جذب و واجذب هم‌دما^۱ نیز نامیده می‌شود یک نمودار خطی است که میزان سطح مؤثر ماده از آن استخراج می‌شود [۱۰].



شکل ۱: نمودار BET

معادله BET به صورت زیر به دست می‌آید [۱۰]:

$$\frac{1}{V_a \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (1)$$

$P =$ فشار جزئی گاز جذب شده در حالت تعادل در دمای 77/4

k بر حسب پاسکال

$P_0 =$ فشار جزئی گاز جذب شده بر حسب پاسکال

$V_a =$ حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد

($T = 273/15 \text{ K}$, $P = 1/0.13 \times 10^5$) بر حسب میلی‌لیتر

$V_m =$ حجم گاز جذب شده در حالت استاندارد برای تولید یک تک

لایه روی سطح نمونه بر حسب میلی‌لیتر

$C =$ مقداری ثابت که به آنتالپی جذب گاز جذب شده روی نمونه

پودری بستگی دارد.

مقدار پارامتر C بر اساس رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$C = \exp \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right) \quad (2)$$

در این رابطه E_1 گرمای جذب برای تشکیل تک لایه اول و

E_L گرمای جذب برای ایجاد لایه دوم و لایه‌های بالاتر است و معادل

گرمای مایع شدن گاز جذب شونده، در دیگر لایه‌ها است. مقدار ثابت

جذب دارند.

۲. هر مکان بیشتر از یک مولکول جذب نمی‌کند، در چنین

شرایطی یک تک لایه از مولکول‌ها بر روی سطح جسم جامد

جذب خواهد شد.

۳. مولکول‌های گاز جذب شده در فاز بخار یک رفتار ایده‌آل دارند

یعنی هیچ برهم‌کنشی بین مولکول‌های گاز با هم و با سطح

جاذب وجود ندارد.

۴. تمام مولکول‌ها با مکانیزمی مشابه هم جذب سطح می‌شوند

[۱۰].

باید توجه داشت که در عمل این چهار شرط به ندرت عملی شده و در

واقع سطحی که جذب در آن رخ می‌دهد پر از نقایص و غیر یکنواختی

است، دیگر این که مولکول‌های جذب شونده خنثی نبوده و با یکدیگر

و با سطح واکنش می‌دهند، مکانیزم جذب برای مولکول‌هایی که در

ابتدای فرآیند جذب سطح می‌شوند با مولکول‌هایی که در انتها جذب

می‌شوند متفاوت می‌باشد. در نهایت این که در عمل شرایط تشکیل

تک لایه از اتم‌های جذب شده مشکل بوده و معمولاً جذب به صورت

چند لایه صورت می‌گیرد. از این رو تئوری جذب BET برای شرایط

جذب چند لایه جهت رفع نقص تئوری لانگمیر ارائه گردید که در ادامه

توضیح داده می‌شود [۱۰].

۲.۳.۴ تئوری جذب BET

BET از حرف اول نام سه دانشمند به نام برونر، امت و تلمر که این

تئوری را در سال ۱۹۳۸ ارائه کرده بودند، گرفته شده است. این تئوری

که گسترده شده تئوری لانگمیر است، بر اساس جذب چند لایه‌ای

مولکول‌های گاز توسط ماده استوار است. سیستم BET بر اساس

سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در

دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می‌کند. پس از قرار

گرفتن سلول حاوی نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش

تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده

توسط ماده محاسبه می‌شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان

واجذب ماده اندازه‌گیری می‌شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن

جذب و واجذب شده توسط ماده بر اساس فشار نسبی در دمای ثابت

^۱ Adsorption/Desorption Isotherm

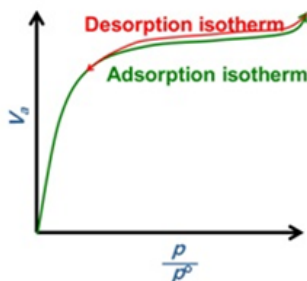


مقدار گاز واجذب شده حاصل می‌شود. در شکل ۲ به صورت شماتیک یک نمودار ایزوترم نشان داده شده است [۱].

گاز	دما (°C)	حالت گاز	سطح مقطع عرضی (nm ²)
N ₂	-۱۹۵/۸	نیترژن مایع	۰/۱۶۲
	۱۸۳	مایع آرگون	
Ar	-۱۸۳	مایع آرگون	۰/۱۴۲
	-۱۹۵/۸	نیترژن مایع	
Co ₂	-۷۸	---	۰/۱۹۲
	-۲۵		
	۰		
Co	-۱۸۳	مایع آرگون	۰/۱۶۳
Kr	-۱۹۵/۸	نیترژن مایع	۰/۲۰۵
O ₂	-۱۸۳	مایع آرگون	۰/۱۴۱
C ₂ H ₄	۰	---	۰/۴۶۹
	۲۵		

جدول ۱: گازهای مختلف در فرآیند جذب [۵]

جدول ۲: ایزوترم جذب و واجذب [۳]



ایزوترم‌های جذب را می‌توان به شش گروه طبقه‌بندی کرد. در همه انواع ایزوترم‌های جذب، با افزایش فشار جزئی بخار ماده جذب شونده، مقدار ماده‌ای که جذب می‌شود افزایش می‌یابد تا زمانی که یک تک لایه روی سطح به وجود آید. افزایش فشار پس از این نقطه باعث به وجود آمدن بیش از یک لایه روی سطح می‌شود [۲].

۱.۳.۳.۴ ایزوترم جذب نوع ۱

این نوع ایزوترم که اغلب با نام لانگمیر خوانده می‌شود به ندرت در مواد غیر متخلخل دیده می‌شود و برای ترکیباتی که دارای حفره‌های

C برای گاز نیترژن بین ۱۰۰ الی ۲۰۰ قرار دارد. رابطه BET در بازه ۰/۵/۰ برای به دست آوردن حجم گاز نیترژن که به صورت تک مولکولی در شرایط استاندارد جذب سطحی شده است از معادلات زیر استفاده می‌شود [۱۰]:

$$V_m = \frac{1}{A + 1} \quad (3)$$

$$C = 1 + \frac{A}{I} \quad (4)$$

$I =$ عرض از مبدا نمودار BET

$A =$ شیب نمودار BET

V_m به دست آمده از رابطه بالا را روش چند نقطه‌ای^۱ می‌نامند. می‌توان طبق معادله زیر به شیوه‌ای ساده‌تر که روش تک نقطه‌ای^۲ نامیده می‌شود V_m را به دست آورد اما دقت کمی کاهش می‌یابد [۱۰].

$$V_m = V_a \left(1 - \frac{P}{P^0} \right), \quad V_m = \frac{1}{Slope} \quad (5)$$

اگر فشار نسبی ۰/۳ باشد، نتیجه به دست آمده از روش تک نقطه‌ای و روش چند نقطه‌ای تطابق خوبی خواهند داشت. سطح ویژه ماده (SBET) توسط معادله زیر تعریف می‌شود [۱۱].

$$S = \frac{V_m N_a}{m \times 22400} \quad (6)$$

$N =$ عدد آووگادرو که عددی برابر با $10^{23} \times 6/022$ مول

$a =$ سطح مقطع موثر یک مولکول جذب شده بر حسب میلی‌متر مربع

$M =$ جرم نمونه تست شده بر حسب گرم

۲۲۴۰۰ حجم اشغال شده توسط ۱ مول گاز جذب شده در حالت استاندارد بر حسب میلی‌لیتر مقدار a برای گازهای مختلف در جدول ۱ آمده است:

۳.۳.۴ ایزوترم جذب

جذب معمولاً از طریق ایزوترم‌هایی بیان می‌گردد که معادل میزان ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب است که تابعی از میزان فشار (در مورد گازها) و یا غلظت (در مورد مایعات) ماده جذب شونده در شرایط دمایی ثابت می‌باشد. بالعکس ایزوترم واجذب به وسیله اندازه‌گیری

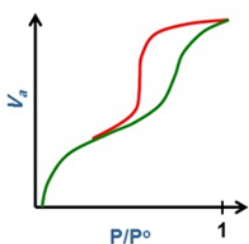
^۱ Multi Point BET

^۲ Single Point BET



۴.۳.۳.۴ ایزوترم جذب نوع ۴

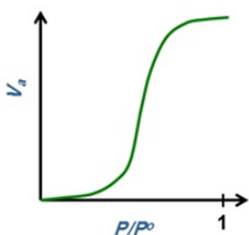
این نوع ایزوترم برای مواد متخلخل به کار برده می‌شود. در صورت کم بودن نسبت $\frac{P}{P_0}$ ، شبیه ایزوترم نوع ۲ است ولی هنگامی که این نسبت خیلی بزرگ باشد، ماده دارای منافذ بسیار باریک و به صورت مویین است که در این حالت میزان جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و ماده جذب شونده روی سطح متراکم می‌شود. این نوع ایزوترم اغلب برای کاتالیست‌های صنعتی مشاهده می‌شود و منحنی مربوط برای تعیین توزیع اندازه‌ی منافذ استفاده می‌گردد.



شکل ۵: ایزوترم جذب نوع ۴ [۳]

۵.۳.۳.۴ ایزوترم جذب نوع ۵

این نوع ایزوترم بسیار شبیه نوع ۳ است، با این تفاوت که در مواد متخلخل حاوی مزوحفره دیده می‌شود و جهش منحنی در مقادیر $\frac{P}{P_0}$ بسیار بالاتر روی می‌دهد. این حالت به ندرت مشاهده می‌شود.

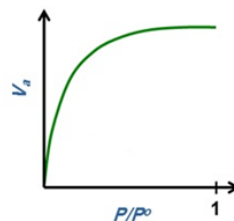


شکل ۶: ایزوترم جذب نوع ۵ [۳]

۶.۳.۳.۴ ایزوترم جذب نوع ۶

این نوع ایزوترم پله‌ای است که در مواد غیرمتخلخل با سطح کاملاً یکنواخت دیده می‌شود و شکل منحنی نشان دهنده جذب چند لایه روی سطح است.

بسیار ریزی هستند (کمتر از ۲ نانومتر) مناسب است.



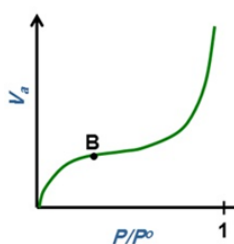
شکل ۲: ایزوترم ایزوترم جذب نوع ۱ [۳]

۲.۳.۳.۴ ایزوترم جذب نوع ۲

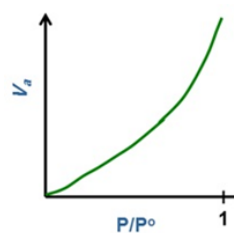
این نوع ایزوترم برای ترکیبات غیر متخلخل قابل استفاده است. در نقطه‌ای که با حرف B مشخص شده است، تشکیل تک لایه روی سطح، کامل می‌شود.

۳.۳.۳.۴ ایزوترم جذب نوع ۳

نوع نمایش داده شده در شکل ۴ همواره یک خمیدگی رو به بیرون دارد و نقطه‌ای نظیر B در آن دیده نمی‌شود. این نوع ایزوترم بسیار کم مشاهده می‌شود و متعلق به سامانه‌هایی است که متخلخل نبوده و نیروی جذب در آن‌ها خیلی ضعیف است. هنگامی که سطح جذب با ماده جذب شونده مرطوب نمی‌شود این نوع ایزوترم را می‌توان مشاهده کرد.



شکل ۳: ایزوترم جذب نوع ۲ [۳]



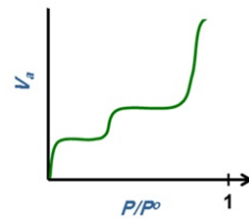
شکل ۴: ایزوترم جذب نوع ۳ [۳]



گرم از ماده جهت آنالیز استفاده شده و برای نمونه‌های با سطح کم در حدود 0.2 گرم از ماده مورد نیاز است. آماده‌سازی نمونه‌ها شامل خشک کردن و گاز زدایی بوده که برای این منظور می‌بایست نمونه‌ها در دمای 180 الی 190 و به مدت 10 تا 15 دقیقه در خلا حرارت داده شوند تا بخار آب، دی‌اکسید کربن و یا سایر مولکول‌هایی که ممکن است حجم حفره‌های ماده را اشغال کرده باشند، حذف گردند. سپس نمونه‌ها تا دمای مایع شدن گاز نیتروژن خنک می‌شوند. البته میزان دما و زمان لازم جهت آماده‌سازی به نوع و مشخصات نمونه بستگی دارد. در مرحله‌ی بعد، نمونه در معرض مقدار مشخصی از گاز نیتروژن قرار می‌گیرد و فرصت برقراری تعادل ایجاد می‌شود. با توجه به فشار گاز به هنگام تعادل و با استفاده از رابطه گازها، مقدار گاز جذب شده محاسبه می‌شود. این فرایند چندین بار تکرار می‌شود تا مجموعه‌ای از داده‌های مربوط به حجم گاز جذب شده در فشارهای تعادلی مختلف بدست آید. سطح مقطع مولکول گاز جذب شده (Am) را می‌توان از چگالی مایع آن گاز حدس تخمین زد. با شروع آزمایش، در مرحله اول ابتدا گاز بر روی ماده جامد به صورت تک لایه می‌نشیند که در این مرحله ماده به 30% حالت اشباع می‌رسد. در مرحله دوم گازها به صورت چند لایه بر روی هم رسوب می‌کنند. همچنین بعضی از تخلخل‌ها در این مرحله شروع به پر شدن می‌کنند که در این حالت 70% حجم ماده پر شده است. در مرحله آخر گاز به طور کامل سطح ماده را پوشانده و همچنین تمامی تخلخل‌ها پر می‌شوند. در اینجا 100% ماده به حالت اشباع رسیده و پر می‌شود.

۶.۳.۴ روش انجام آنالیز

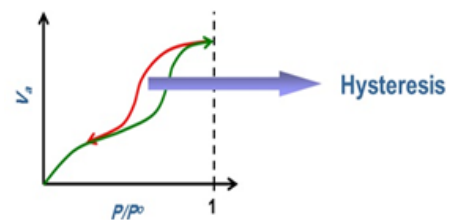
ابتدا سه لوله‌ی آزمایش به مدت 1 ساعت تحت گاز نیتروژن قرار داده می‌شوند تا خشک گردند. سپس لوله‌های آزمایش از آون خارج شده و به مدت 5 دقیقه در هوای آزاد قرار داده می‌گیرند. یکی از لوله‌ها برای آنالیز و دو لوله‌ی دیگر برای کالیبره کردن فشار P_0 به کار برده می‌شوند. لوله آزمایش حاوی نمونه در محفظه گاز زدایی قرار داده می‌شود. سپس با گذشت 5 دقیقه و خنک شدن نمونه، از محفظه خارج می‌شود. دو لوله آزمایش دیگر با قرارگیری در دستگاه تحت گاز P_0 قرار می‌گیرند. محفظه‌ای که عایق شده است، از گاز نیتروژن پر می‌شود و لوله آزمایش حاوی نمونه و لوله‌ی دیگر در آن قرار داده می‌شود. سطح نیتروژن باید به طور مرتب چک شود و در صورت نیاز نیتروژن مایع اضافه گردد. قبل



شکل ۷: ایزوترم جذب نوع ۶ [۳]

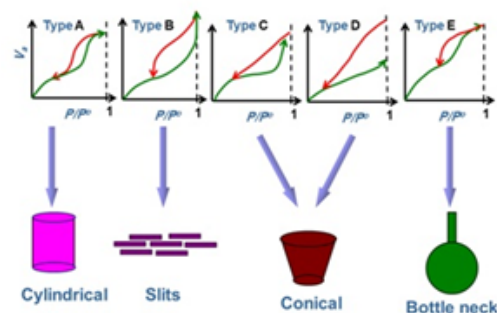
۴.۳.۴ پسماند جذب و واجذب

ایزوترم‌های نوع ۱، ۲ و ۳ معمولاً برگشت پذیر می‌باشند اما نوع ۱ می‌تواند یک پسماند داشته باشد. در نوع ۴ و ۵ نیز پسماند دیده می‌شود.



شکل ۸: پسماند جذب و واجذب [۳]

پسماند نشان دهنده حضور مزوحفره در ماده است و با استفاده از آن می‌توان اطلاعاتی در رابطه با هندسه حفره‌ها بدست آورد. در شکل زیر نوع پسماند با توجه به شکل حفره نشان داده شده است.



شکل ۹: انواع پسماند با توجه به هندسه حفره [۵]

۵.۳.۴ آماده‌سازی نمونه

نمونه‌ها جهت آنالیز معمولاً به صورت پودر با ابعاد نانومتری بوده و این روش قادر به اندازه‌گیری ابعاد حفره $5-200$ نانومتر و سطوح ویژه حداقل 1 مترمربع بر گرم می‌باشد. مقدار ماده مورد نیاز به اندازه‌ای است که سطح کل آن بیش از 1 مترمربع شود. به طور معمول 0.1

چندان دچار تغییر نمی‌کند، زیرا هنگامی که نسبت $\frac{p}{p_0}$ در محدوده‌ی ۰/۰۵ الی ۰/۳ قرار دارد، در بیشتر موارد، جذب چند لایه‌ای اتفاق نمی‌افتد. هنگامی که فشار نسبی $\frac{p}{p_0}$ بین ۰/۰۵ الی ۰/۳ است، داده‌های جذب، تطابق خوبی با معادله BET نشان می‌دهند و در این هنگام معمولاً می‌توان اندازه‌گیری مساحت سطح را با دقت انجام داد. ولی هنگامی که مقدار $\frac{p}{p_0}$ بالاتر از حد فوق باشد، پیچیدگی‌هایی ناشی از انجام جذب در بیش از یک لایه و یا انجام تراکم مشاهده می‌شود. هنگامی که نسبت $\frac{p}{p_0}$ کمتر از حد فوق باشد، در بیشتر موارد، مقدار جذب آنقدر کم می‌شود که نمی‌توان اندازه‌گیری را با دقت انجام داد [۹].

در مواد متخلخل فقط حفره‌های راه به در اجازه عبور گاز را می‌دهند. اما روش BET سطح حفره‌های راه به در و حفره‌های بسته را اندازه‌گیری می‌کند. اگر نمونه حاوی مقادیر قابل توجهی حفره بسته باشد، روش BET مقدار سطح بیشتری اندازه‌گیری می‌کند که عملاً از مقداری از آن گاز عبور نمی‌کند. پس خطای اندازه‌گیری در این روش بالا است [۳]. همچنین این روش یک روش زمان بر است و به اندازه کافی برای اندازه‌گیری سطوح کم دقیق نیست و این تکنیک برای نمونه‌های پودری با سایز ذره میکرومتری مناسب نمی‌باشد.

از بین روش‌های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل و سطح، روش‌های مبتنی بر جذب به ویژه روش BET قابلیت اندازه‌گیری تخلخل‌های باز در اندازه ۰/۴ تا ۵۰ نانومتر را داشته و همچنین سهولت اندازه‌گیری و قیمت پایین آن از مزایای آن محسوب می‌گردد. همچنین این روش این امکان را می‌دهد که از روی نوع ایزوترم جذب حاصل، به نوع، میزان و شکل تخلخل موجود در ماده پی برد. از محدودیت‌های این روش می‌توان به زمان بر بودن، دقت پایین این روش برای سطوح کم و نیاز به نمونه‌های پودری اشاره نمود. در همی انواع ایزوترم‌های جذب، با افزایش فشار جزئی بخار ماده جذب شونده، مقدار ماده‌ای که جذب می‌شود افزایش می‌یابد تا زمانی که یک تک‌لایه روی سطح به وجود آید. افزایش فشار پس از این نقطه باعث به وجود آمدن بیش از یک لایه روی سطح می‌شود. یکی از روش‌هایی که برای تعیین توزیع اندازه منافذ متداول است، اندازه‌گیری مقدار گاز جذب‌شده یا واجذب‌شده، به صورت تابعی از کاهش فشار است. توزیع اندازه‌ی منافذ پایه یا کاتالیست، معمولاً به صورت نمودار افزایش حجم منافذ در برابر اندازه‌ی منفذ ارائه می‌شود.

از شروع آزمایش لازم است نوع ماده، فشار اشباع ۷۳۸/۵۲ میلی‌متر جیوه و نرخ خلا به دستگاه داده شود. بعد از اتمام تست، پودر داخل لوله آزمایش خارج می‌شود. سپس لوله با آب و حمام آلتراسونیک شستشو داده شده و در آن با دمای ۶۰ سانتی‌گراد خشک می‌گردد. در شکل زیر دستگاه نشان داده شده است.



شکل ۱۰: دستگاه آنالیز تخلخل [۹]

در روش BET می‌توان از هر نوع گاز خنثی که قابلیت متراکم شدن دارد، استفاده نمود ولی برای انجام یک اندازه‌گیری قابل اطمینان، باید از گازهایی استفاده کرد که اندازه‌ی مولکول‌های آن کوچک و کروی شکل باشد و در دمای آزمایش به راحتی کنترل شود [۹]. گازهای کریپتون، آرگون و نیتروژن انتخاب‌های مناسبی برای این منظور هستند. گاز نیتروژن متداول‌ترین گاز مورد استفاده است زیرا دسترسی به آن معمولاً راحت است در صورتی که آرگون و کریپتون گران قیمت هستند، همچنین میزان خلوص نیتروژن بیشتر از آرگون و کریپتون است [۹]. در مواردی که ماده حفرات ریزتری دارد از گاز آرگون استفاده می‌شود زیرا نفوذ آن بهتر است و دقت اندازه‌گیری میکروحفره‌ها افزایش می‌یابد. اگر ماده مورد آزمایش کربن فعال باشد از گاز دی‌اکسید کربن استفاده می‌شود. آنالیز توسط گاز دی‌اکسید کربن زمان کمتری می‌برد و محدود به میکرو حفره است.

۷.۳.۴ محدودیت‌های روش BET

روش BET یک روش تخمینی است و از این جهت که در آن فرض می‌شود جذب در لایه n ام، هنگامی روی می‌دهد که لایه $n - 1$ کاملاً پر شده باشد، مورد انتقاد جدی است. از این رو برای رفع این ایراد، لازم است ثابت C با توجه به برخی از پارامترهای تجربی، تصحیح شود. البته انجام این اصلاحات، میزان مساحت سطح محاسبه شده را

جهت تعیین سطوح موثر و میزان تخلخل روش‌های گوناگونی وجود دارد. از روش تعیین میزان تخلخل روش BET دقت بالاتری نسبت به روش‌های دیگر دارا بوده و روش انجام راحت‌تری به سایر روش‌ها دارا می‌باشد.

این روش برای مواد پلیمری و فوم‌ها کاربرد بسزا دارد. که میزان کسر حفره فوم‌های تولید شده با تخمین نزدیک به مقدار واقعی مشخص کرده و به پژوهشگر اجازه تصمیم‌گیری دقیق در مورد فوم تولید شده می‌دهد.

مراجع

- [۱] فاطمه اهری هاشمی، سعید فتوره چیان بررسی و مطالعه غیر مستقیم تعیین درصد تخلخل با استفاده از انواع چگالی‌ها در ساختار گرافیت، مجله علوم و فنون مهندسی، شماره ۳۸، صفحات ۴۲-۴۸، (۱۳۸۵).
- [۲] صدیقه صادق حسنی، مجتبی نسب اندازه‌گیری سطح فعال و حجم منافذ در نانو مواد، ماهنامه فناوری نانو، سال دهم، اردیبهشت ۹۰، شماره ۲، پیاپی ۱۶۳.
- [۳] مهدی مشرف جوادی، محمد هادی مقیم. مقدمه ای بر SEM و بر هم کنش پرتوی الکترونی با نمونه
- [4] Sing, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System, Pure & Appl, Chem. 57, 603-619(1985).
- [5] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Adsorption by Powder and Porous Solids, Academic press, 1-25, (1999).
- [6] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Adsorption by Powder and Porous Solids, Academic press, 1-25, (1999).
- [7] Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, Journal of the American Chemical Society, Vol. 40 pp 1361-1403(1918).
- [8] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Physical Chemistry Division: Commission on Colloid and Surface Chemistry, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units - Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part II: Heterogeneous Catalysis, Pure and Applied Chemistry, Vol. 46, pp. 71-90(1976).
- [9] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc, Seminar and Practical Training Short Course, BET Surface Area Analyzer, Rice University, Houston TX, October 18-19, (2006).
- [10] <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet/surface-area-bet-theory/>
- [11] S. Lowell & J. E. Shields, Powder Surface Area and Porosity, 3rd Ed. Chapman & Hall, New York, (1991).

