

روش‌های اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطوح مؤثر (BET)

منبع: سایت آموزش فناوری نانو

<http://edu.nano.ir/paper/885>

اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح و تخلخل در بسیاری از کاربردها مانند کاتالیست‌ها، نانو جاذب‌ها، ترکیبات و افزودنی‌ها، مواد دارویی و صنایع غذایی و همچنین در نانو ساختارهایی نظیر نانوذرات فلزی، نانولوله‌ها، نانوالیاف و غیره از اهمیت بالایی برخوردار است. از بین روش‌های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل، روش BET که مبتنی بر جذب است، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این روش یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب‌شونده روی سطح به وجود می‌آید. با دانستن ضخامت متوسط یک مولکول می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه کرد و براساس میزان ماده جذب شده، مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری کرد.

۱- مقدمه

اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، دارای کاربردهای متعددی در مطالعه کاتالیست‌ها، کربن فعال، مواد دارویی، سرامیک‌ها، پلیمرها، رنگ‌ها، پوشش‌ها و نانولوله‌ها است. 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 کرد. اگر یک ماده جامد غیرقابل 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 است که بر اساس جذب برخی گونه‌های مولکولی خاص در حالت گاز روی سطح آن‌ها استوار است. با توجه به اهمیت تعیین میزان مساحت کل و تخلخل در نانومواد، ابتدا لازم است تا با مفاهیم اولیه نظیر تخلخل، اندازه تخلخل، سطح ویژه و حجم ویژه تخلخل آشنا شد.

۱-۱- مفهوم تخلخل

اکثر مواد جامد در داخل ساختار خود دارای حفراتی هستند که تحت عنوان تخلخل شناخته شده و بر اساس اندازه، نوع و شکل خود تقسیم‌بندی می‌شوند.

اندازه تخلخل

براساس دسته‌بندی که توسط آیوپاک (IUPAC) صورت گرفته است، ساختار محیط متخلخل با توجه به میانگین ابعاد حفره‌ها،

می‌تواند حاوی حفره‌هایی کوچک‌تر از ۲ نانومتر با نام میکرو حفره، حفره‌هایی بین ۲ تا ۵۰ نانومتر با نام مزو حفره و حفره‌هایی بزرگ‌تر

از ۵۰ نانومتر با نام ماکرو حفره باشد [۱].



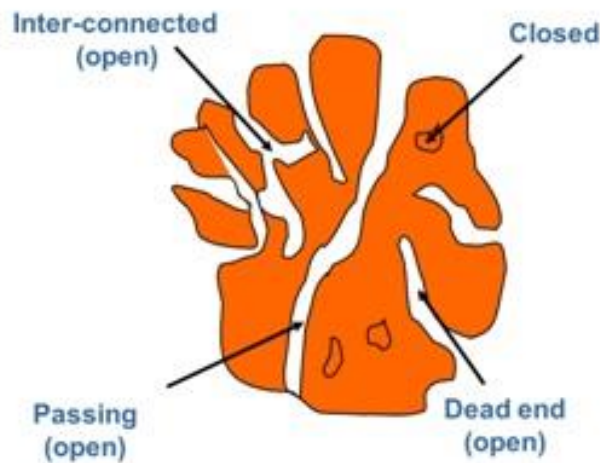
شکل ۱- دسته‌بندی آیوپاک بر اساس اندازه حفره [۱].

نوع تخلخل

بر اساس شکل و موقعیت حفره‌ها نسبت به یکدیگر در داخل مواد متخلخل، حفره‌ها به چهار دسته زیر تقسیم می‌شوند:

حفره‌های راه به در^۱، حفره‌های کور^۲، حفره‌های بسته^۳، حفره‌های متصل به هم^۴.

در شکل زیر به صورت شماتیک این حفره‌ها نشان داده شده‌اند.



شکل ۲- نوع تخلخل‌ها بر اساس شکل و موقعیت [۲].

¹ passing pores

² dead end pores

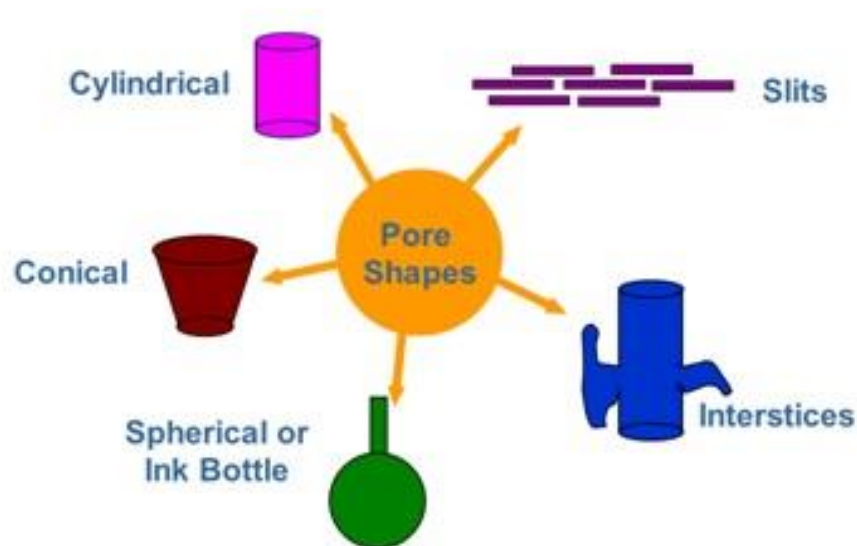
³ closed pores

⁴ inter-connected pores

شکل تخلخل

شکل تخلخل براساس هندسه آن به ۶ دسته استوانه‌ای، مخروط ناقص، لایه‌ای، قطره‌ای و چاهکی شکل طبقه‌بندی می‌شود که در

شکل زیر به صورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۳- شکل تخلخل براساس هندسه [۲].

۲-۱- اندازه‌گیری تخلخل

در تعریف و بررسی تخلخل سه پارامتر سطح ویژه، حجم ویژه تخلخل و درصد تخلخل مطرح می‌شود که به صورت زیر تعریف می‌شوند:

سطح ویژه

عبارت است از مساحت کل جسم متخلخل تقسیم بر جرم آن:

$$m^2/g, \text{ سطح ویژه} = \frac{m^2, \text{ سطح کل}}{g, \text{ جرم جسم}}$$

درصد تخلخل

عبارت است از درصد حجم مجموع حفرات تقسیم بر حجم کل جسم:

$$\% \text{ تخلخل} = \frac{\text{حجم حفرات}}{\text{حجم کل جسم (شامل حفرات)}} \times 100$$

۲- روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر تصویر

پس از آشنایی با مفاهیم اولیه، به معرفی روش‌های مورد نظر جهت تعیین سطح ویژه و تخلخل پرداخته می‌شود. روش‌های مختلفی جهت تعیین میزان تخلخل و سطح ویژه وجود دارد که هر یک بر اساس یک خاصیت فیزیکی خاص استوار است. در این میان می‌توان به روش‌های مبتنی بر جذب، تفرق و روش‌های تصویری اشاره کرد. در ادامه به معرفی مختصر هر یک از این روش‌ها پرداخته می‌شود.

۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۵

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) 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. SEM، 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، غیرقابل 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 [۳].

۲-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)^۶

این روش 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 هم‌جهت، کارایی دارد [۲].

۳- روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر پراش

تفرق نوترون زاویه کوچک^۷ و تفرق پرتو X زاویه کوچک^۸ از جمله آنالیزهای غیرمخرب هستند که اطلاعاتی پیرامون پارامترهای ساختاری نظیر توزیع اندازه دانه (یا تخلخل)، سطح ویژه و درجه پراکندگی^۹ در نانوپودرها، نانوکامپوزیت‌ها و سیستم‌های متخلخل در محدوده ۱-۱۰۰ nm ارائه می‌دهند. چون این روش‌ها قادر به آنالیز حفرات باز و حفرات بسته هستند، اندازه‌گیری تخلخل مواد با نفوذپذیری ضعیف هم از جمله کاربردهای آن‌ها به حساب می‌آید. البته وقتی SAXS جهت مواد نانومتخلخل به کار رود، دقت

⁵ Scanning Electrons Microscope

⁶ Transmission Electron Microscope

⁷ Small Angle Neutron Scattering

⁸ Small Angle X-ray Scattering

⁹ degree of dispersion

پایینی خواهد داشت. از جمله محدودیت‌های این دو روش می‌توان به قیمت بالا و همچنین دشواری تحلیل نتایج اشاره کرد که استفاده از آن‌ها جهت تعیین میزان تخلخل را محدود ساخته است [۲].

۴- تخلخل سنجی جیوه‌ای^{۱۰}

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 کرد. به کمک این روش نه تنها میزان تخلخل بلکه توزیع خلل و فرج‌ها را نیز می‌توان تعیین کرد [۴-۵].

۵- روش‌های مبتنی بر جذب

اساس کار اندازه‌گیری تخلخل و سطح در این روش‌ها بر پایه جذب سطحی ماده جذب شده است. 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 براساس میزان ماده جذب شده، می‌توان مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری کرد. 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 $0.4-50 \text{ nm}$ و همچنین سهولت اندازه‌گیری و قیمت پایین آن اشاره کرد [۶]. جذب^{۱۱} بنا به تعریف عبارت است از چسبیدن اتم، یون یا مولکول‌های گاز، مایع یا جامد حل شده به سطح یک جامد که در اثر آن یک لایه از ماده جذب‌شونده^{۱۲} بر روی سطح ماده جذب^{۱۳} شکل می‌گیرد. این واژه اولین بار توسط **Heinrich Kayser** فیزیکدان آلمانی و در سال ۱۸۸۱ بیان شد [۷].

مشابه تنش سطحی، جذب نیز ناشی از انرژی سطحی است. به طور کلی در یک حجم از جسم، اتم‌های سازنده به وسیله 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 کنند. ماهیت دقیق این پیوند بستگی به مواد جاذب و جذب شونده دارد، ولی به طور کلی فرآیند جذب به دو دسته کلی جذب فیزیکی^{۱۴} و جذب شیمیایی^{۱۵} تقسیم می‌شود. نیروی پیوند در جذب فیزیکی از نوع واندروالس و در جذب

¹⁰ Mercury Porosimetry

¹¹ Adsorption

¹² Adsorbate

¹³ Adsorbent

¹⁴ physisorption

¹⁵ chemisorption

شیمیایی از نوع پیوند قوی کووالانسی است [۷]. 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.

۶- تئوری جذب لانگمیر

تئوری لانگمیر توسط Irvin Langmuir 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 [۸-۹]. این تئوری از قانون جذب فیزیکی مولکول‌های 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 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 باهم و با سطح

جاذب وجود ندارد.

۴- تمام مولکول‌ها با مکانیزمی مشابه هم جذب سطح می‌شوند.

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

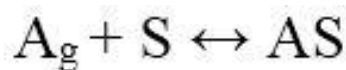
غیریکنواختی است، دیگر این که مولکول‌های جذب‌شونده خنثی نبوده و با یکدیگر و با سطح واکنش می‌دهند، مکانیزم جذب برای

مولکول‌هایی که در ابتدای فرآیند جذب سطح می‌شوند با مولکول‌هایی که در انتها جذب می‌شوند متفاوت هستند؛ و در نهایت اینکه

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 شد که در ادامه توضیح داده می‌شود.

لانگمیر در تئوری جذب خود پیشنهاد کرد که جذب از طریق واکنش زیر انجام می‌شود:



که در آن A_g مولکول‌های گاز و S مکان‌های جذب هستند. ثابت تعادل مربوط به واکنش رفت و برگشت نیز به صورت K و K^{-1}

بیان می‌شود. اگر میزان سطح پر شده با θ نشان داده شود که بیانگر درصد مکان‌های جذب پر شده است، در آن صورت:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

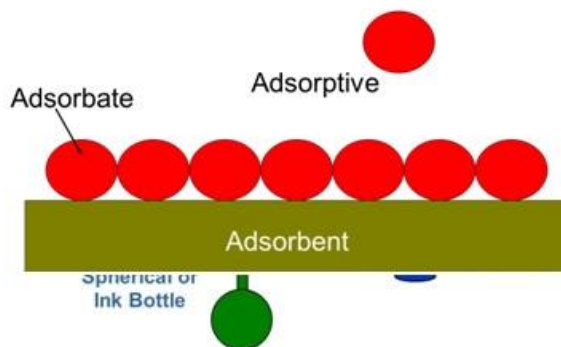
که در این رابطه P بیانگر فشار جزئی گاز است. محاسبه و اندازه‌گیری در شرایط آزمایشگاهی مشکل است و در عمل برای فشار گاز بسیار کم $\theta \approx KP$ و برای فشار گاز بالا $\theta \approx 1$ است. اگر میزان حجم گاز مصرفی برای تشکیل یک لایه در شرایط استاندارد از لحاظ دما و فشار (STP) را با V_{mon} ، و حجم گاز جذب شده در فشار P با V نشان داده شود، میزان سطح پر شده θ برابر است با:

$$\theta = \frac{V}{V_{mon}}$$

که در این حالت رابطه خطی لانگمیر به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{K V_{mon} P} + \frac{1}{V_{mon}}$$

از طریق مقادیر مربوط به شیب و عرض از مبدأ خط حاصل از رابطه فوق می‌توان K و V_{mon} را به دست آورد. مقدار محاسبه شده V_{mon} مربوط به میزان مکان‌های پر شده توسط گاز است. به این صورت که با دانستن تعداد مولکول‌های جذب شده و دانستن سطح اشغال شده توسط هر مولکول می‌توان به راحتی سطح کل را محاسبه کرد [۹-۸].



شکل ۴- جذب تک لایه [۱۰].

۷- تئوری جذب BET

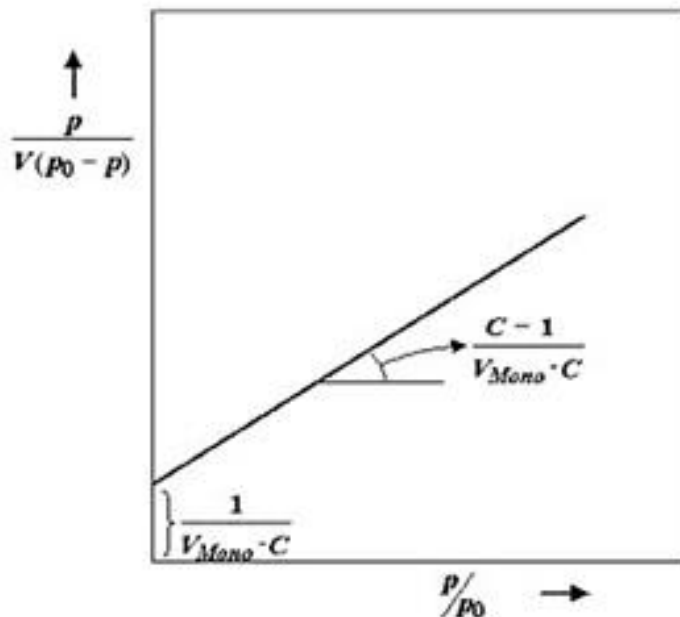
BET از حرف اول نام سه دانشمند به نام هایبرونر^{۱۶}، امت^{۱۷} و تالر^{۱۸} که این تئوری را در سال ۱۹۳۸ ارائه کرده بودند، گرفته شده است. این تئوری که گسترده شده تئوری لانگمیر است، بر اساس جذب چندلایه‌ای مولکول‌های گاز توسط ماده استوار است. سیستم BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می‌کند. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه موردنظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در

¹⁶ Stephen Brunauer

¹⁷ Paul Hug Emmett

¹⁸ Edward Teller

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 براساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم می‌شود. نمودار BET که نمودار جذب و واجذب همدمای^{۱۹} نیز نامیده می‌شود یک نمودار خطی است که میزان سطح مؤثر ماده از آن استخراج می‌شود.



شکل ۵- نمودار BET [۱۱].

معادله BET به صورت زیر به دست می‌آید:

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

P = فشار جزئی گاز جذب شده در حالت تعادل در دمای 273.15 K بر حسب پاسکال

P_0 = فشار جزئی گاز جذب شده بر حسب پاسکال

V_a = حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد ($T=273.15 \text{ K}$, $P=1.013 \times 10^5$) بر حسب میلی لیتر

V_m = حجم گاز جذب شده در حالت استاندارد برای تولید یک تک لایه روی سطح نمونه بر حسب میلی لیتر

C = مقداری ثابت که به آنتالپی جذب گاز جذب شده روی نمونه پودری بستگی دارد

¹⁹ Adsorption/Desorption Isotherm

مقدار پارامتر C بر اساس رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

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 جذب‌شونده، در دیگر لایه‌ها است. مقدار ثابت C برای گاز نیتروژن بین ۲۰۰-۱۰۰ قرار دارد. رابطه BET در بازه ۰,۰۵ برای به دست آوردن حجم گاز نیتروژن که به صورت تک مولکولی در شرایط استاندارد جذب سطحی شده است، از معادله زیر استفاده می‌شود:

$$V_m = \frac{1}{A + I}$$

$$c = 1 + \frac{A}{I}$$

I = عرض از مبدأ نمودار BET

A = شیب نمودار BET

V_m به دست آمده از رابطه بالا را روش چند نقطه‌ای^{۲۰} می‌نامند.

می‌توان طبق معادله زیر به شیوه‌ای ساده‌تر که روش تک نقطه‌ای^{۲۱} نامیده می‌شود، V_m را به دست آورد اما دقت کمی کاهش می‌یابد.

$$V_m = V_a(1 - p/p^0) \quad i.e. \quad V_m = 1/slope$$

اگر فشار نسبی ۳/۰ 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 [۱۲].

$$S = \frac{V_m N a}{m \times 22400}$$

N = عدد آووگادرو $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

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

m = جرم نمونه تست شده بر حسب گرم

²⁰ Multi Point BET

²¹ Single Point BET

22400 = حجم اشغال شده توسط ۱ مول گاز جذب شده در حالت استاندارد بر حسب میلی لیتر

مقدار a برای گازهای مختلف در جدول زیر آمده است:

جدول ۱- گازهای مختلف در فرایند جذب [۲].

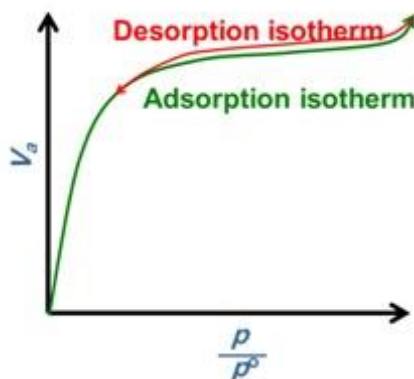
Gas	Temperature	Cross sectional area (nm ²)
N ₂	>-195.8 °C (liquid nitrogen) >-183 °C (liquid argon).	0.162
Ar	>-183 °C (liquid argon). >-195.8 °C (liquid nitrogen)	0.142
CO ₂	>-78 °C, -25 °C, 0 °C	0.195
CO	>-183 °C (liquid argon)	0.163
Kr	>-195.8 °C (liquid nitrogen)	0.205
O ₂	>-183 °C (liquid argon)	0.141
C ₄ H ₁₀	>0 °C, 25 °C	0.469

۷-۱- ایزوترم جذب

جذب معمولاً از طریق ایزوترمهایی بیان می‌شود که معادل میزان ماده جذب‌شونده بر روی سطح جاذب است که تابعی از میزان

فشار (در مورد گازها) یا غلظت (در مورد مایعات) ماده جذب‌شونده در شرایط دمایی ثابت است. بالعکس ایزوترم واجذب به وسیله

اندازه‌گیری مقدار گاز واجذب شده حاصل می‌شود. در شکل زیر به صورت شماتیک یک نمودار ایزوترم نشان داده شده است.



شکل ۶- ایزوترم جذب و واجذب [۱۳].

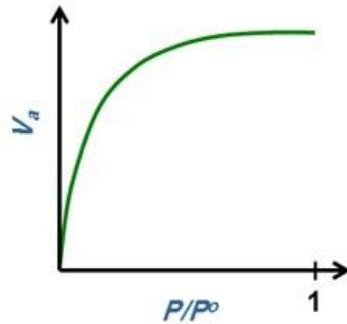
ایزوترمهای جذب را می‌توان به شش گروه طبقه‌بندی کرد. در همه انواع ایزوترمهای جذب، با افزایش فشار جزئی بخار ماده

جذب‌شونده، 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.

۲-۷- ایزوترم جذب نوع I

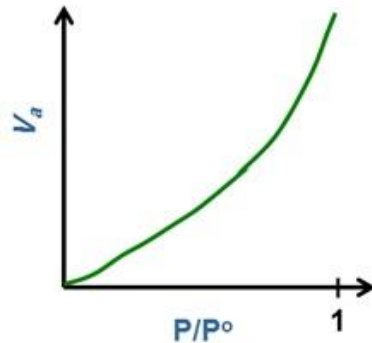
این نوع ایزوترم که اغلب با نام لانگمیر خوانده می‌شود، به ندرت در مواد غیرمتخلخل دیده می‌شود و برای ترکیباتی که دارای حفره‌های بسیار ریزی هستند (کوچکتر از ۲ نانومتر)، مناسب است.



شکل ۷- ایزوترم جذب نوع I [۱۳].

۳-۷- ایزوترم جذب نوع II

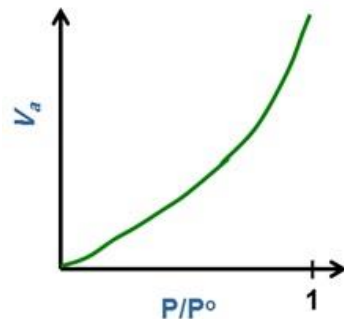
این نوع ایزوترم برای ترکیبات غیرمتخلخل قابل استفاده است. در نقطه‌ای که با حرف B مشخص شده است، تشکیل تک لایه روی سطح، کامل می‌شود.



شکل ۸- ایزوترم جذب نوع II [۱۳].

۴-۷- ایزوترم جذب نوع III

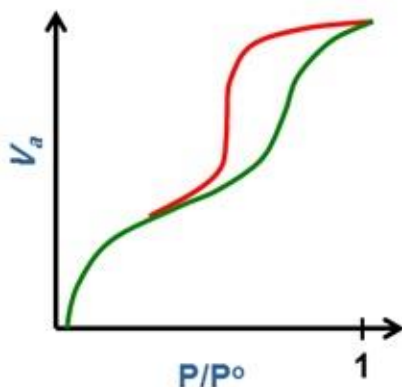
نوع نمایش داده شده در شکل زیر همواره یک خمیدگی رو به بیرون دارد و نقطه‌ای نظیر B در آن دیده نمی‌شود. این نوع ایزوترم بسیار کم مشاهده می‌شود و متعلق به سامانه‌هایی است که متخلخل نبوده و نیروی جذب در آن‌ها خیلی ضعیف است. هنگامی که سطح جذب با ماده جذب شونده مرطوب نمی‌شود، این نوع ایزوترم را می‌توان مشاهده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



شکل ۹- ایزوترم جذب نوع III. [۱۳].

۷-۵- ایزوترم جذب نوع IV

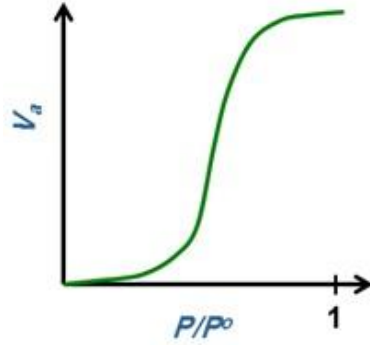
این نوع ایزوترم برای مواد متخلخل به کار برده می شود. در صورت کم بودن نسبت P/P_0 ، شبیه ایزوترم نوع II است ولی هنگامی که این نسبت خیلی بزرگ باشد، ماده دارای منافذ بسیار باریک و به صورت مویین است که در این حالت میزان جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می یابد و ماده جذب شونده روی سطح متراکم می شود. این نوع ایزوترم اغلب برای کاتالیست های صنعتی مشاهده می شود و منحنی مربوط برای تعیین توزیع اندازه منافذ استفاده می شود.



شکل ۱۰- ایزوترم جذب نوع IV. [۱۳].

۷-۶- ایزوترم جذب نوع V

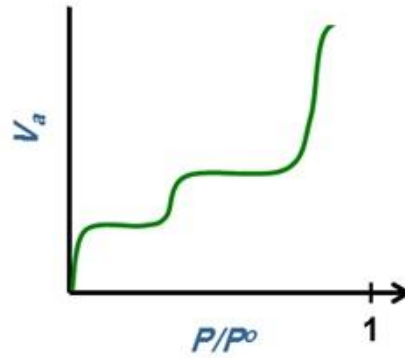
این نوع ایزوترم بسیار شبیه نوع III است، با این تفاوت که در مواد متخلخل حاوی مزوحفره دیده می شود و جهش منحنی در مقادیر P/P_0 بسیار بالاتر روی می دهد. این حالت به ندرت مشاهده می شود.



شکل ۱۱- ایزوترم جذب نوع V. [۱۳].

۷-۷- ایزوترم جذب نوع VI

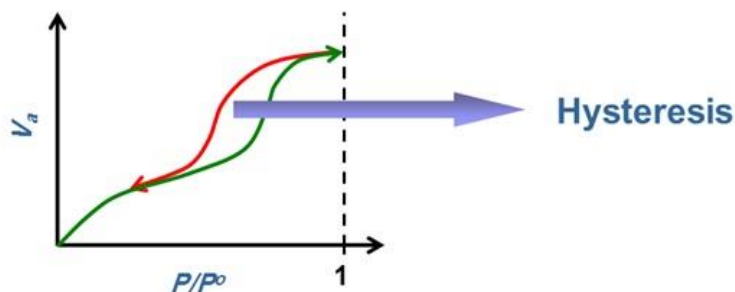
این نوع ایزوترم پله‌ای است که در مواد غیرمتخلخل با سطح کاملاً یکنواخت دیده می‌شود و شکل منحنی نشان‌دهنده جذب چندلایه روی سطح است.



شکل ۱۲- ایزوترم جذب نوع VI. [۱۳].

۷-۸- هیسترسیس جذب و واجذب

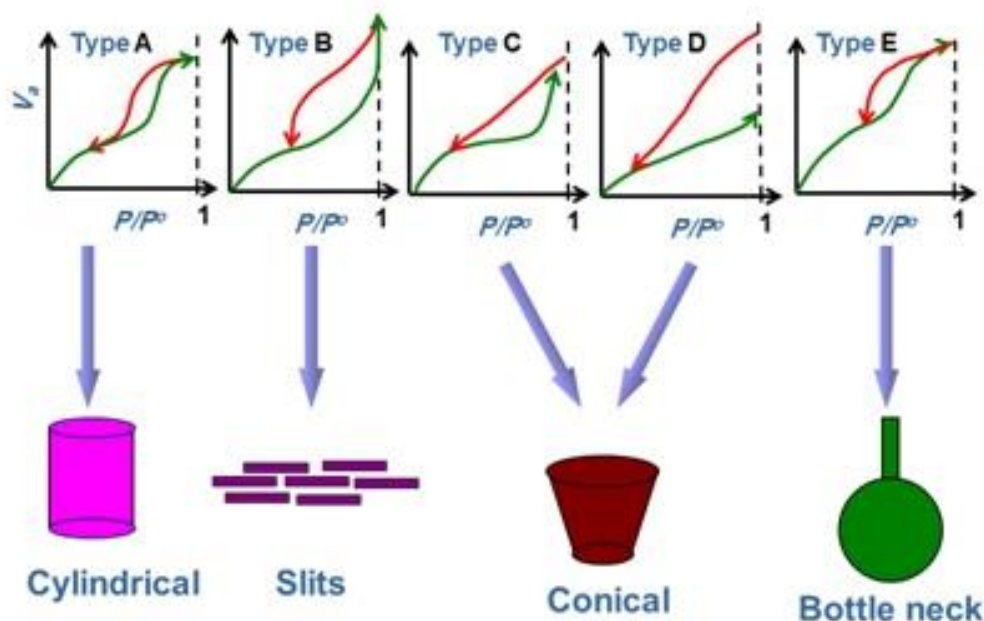
ایزوترم‌های نوع I، II و III معمولاً برگشت‌پذیر هستند اما نوع I می‌تواند یک هیسترسیس داشته باشد. در نوع VI و V نیز هیسترسیس دیده می‌شود.



شکل ۱۳- هیسترسیس جذب و واجذب [۱۳].

هیسترسیس نشان دهنده حضور مزوحفره در ماده است و با استفاده از آن می توان اطلاعاتی در رابطه با هندسه حفره ها به دست آورد.

در شکل زیر ۵ نوع هیسترسیس با توجه به شکل حفره نشان داده شده است.

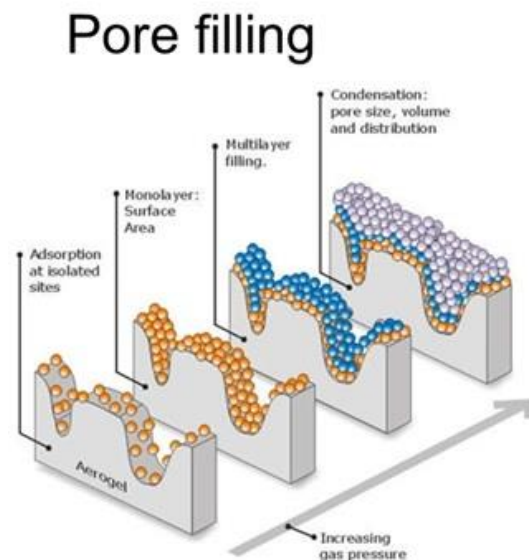


شکل ۱۴- انواع هیسترسیس با توجه به هندسه حفره [۲].

۸- آماده سازی نمونه

نمونه ها جهت آنالیز معمولاً به صورت پودر با ابعاد نانومتری بوده و این روش قادر به اندازه گیری ابعاد حفره ۲۰۰-۵۰ نانومتر و سطوح ویژه حداقل ۱ مترمربع برگرم است. مقدار ماده مورد نیاز به اندازه ای است که سطح کل آن بیش از ۱ متر مربع شود. به طور معمول ۱/۰ گرم از ماده جهت آنالیز استفاده شده و برای نمونه های با سطح کم در حدود ۲/۰ گرم از ماده مورد نیاز است. آماده سازی نمونه ها شامل خشک کردن و گاززدایی بوده که برای این منظور می بایست نمونه ها در دمای ۱۹۰°C-۱۸۰°C و به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه در خلأ حرارت داده شوند تا بخار آب، دی اکسید کربن یا سایر مولکول هایی که ممکن است حجم حفره های ماده را

اشغال کرده باشند، حذف شوند. 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 مرحله 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 به دست آید. سطح مقطع مولکول گاز جذب شده (Am) را می‌توان از چگالی مایع آن گاز 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 ۳۰٪ 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 ۷۰٪ حجم ماده پر شده است. در مرحله آخر گاز به طور کامل سطح ماده را پوشانده و همچنین تمامی تخلخل‌ها پر می‌شوند. در اینجا ۱۰۰٪ ماده به حالت اشباع رسیده و پر می‌شود.



شکل ۱۵- شماتیکی از فرایند جذب با افزایش فشار گاز [۱۴].

در مرحله آماده‌سازی نمونه، برای محاسبه سطح ویژه جسم لازم است وزن نمونه اندازه‌گیری شود. به این منظور مراحل زیر انجام می‌گیرد:

-یکی از لوله‌های آزمایش را همراه با قفسه و چوب پنبه آن وزن کرده و وزن آن یادداشت می‌شود. (WT)

-مقداری پودر به لوله آزمایش اضافه می‌شود و لوله آزمایش حاوی پودر وزن می‌شود. (WB)

-لوله آزمایش بعد از گاززدایی و خنک شدن دوباره وزن می‌شود. (WC)

وزن پودر وارد شده به سیستم از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$W_p = W_c - W_T$$

۹- روش انجام آنالیز

ابتدا سه لوله آزمایش به مدت ۱ ساعت تحت گاز نیتروژن قرار داده می‌شوند تا خشک شوند. سپس لوله‌های آزمایش از آون خارج شده و به مدت ۵ دقیقه در هوای آزاد قرار داده می‌شوند. یکی از لوله‌ها برای آنالیز و دو لوله دیگر برای کالیبره کردن فشار P_0 به کار برده می‌شوند. لوله آزمایش حاوی نمونه در محفظه گاززدایی قرار داده می‌شود. سپس با گذشت ۵ 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 لوله دیگر در آن قرار داده می‌شود. سطح نیتروژن باید به طور مرتب چک شود و در صورت نیاز نیتروژن مایع اضافه شود. قبل از شروع آزمایش لازم است نوع ماده، فشار اشباع (738.52 mmHg) و نرخ خلأ به دستگاه داده شود. بعد از اتمام تست، پودر داخل لوله آزمایش خارج می‌شود. سپس لوله با آب و حمام اولتراسونیک شستشو داده شده و در آون با دمای 60°C خشک می‌شود. در شکل زیر دستگاه نشان داده شده است.



شکل ۱۶- دستگاه آنالیز تخلخل [۶].

در روش BET می‌توان از هر نوع گاز خنثی که قابلیت متراکم شدن دارد، استفاده کرد ولی برای انجام یک اندازه‌گیری قابل اطمینان، باید از گازهایی استفاده کرد که اندازه مولکول‌های آن کوچک و کروی شکل باشد و در دمای آزمایش به راحتی کنترل شود [۶].

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 گران‌قیمت هستند، همچنین میزان خلوص نیتروژن بیشتر از آرگون و کریپتون است [۶]. در مواردی که ماده حفرات ریزتری دارد از گاز آرگون استفاده می‌شود زیرا نفوذ آن بهتر است و دقت

اندازه‌گیری میکرو حفره‌ها افزایش می‌یابد. اگر ماده مورد آزمایش کربن فعال باشد، از گاز دی اکسید کربن استفاده می‌شود. آنالیز توسط گاز دی اکسید کربن زمان کمتری می‌برد و محدود به میکرو حفره است.

۱۰- 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 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 چندان دچار تغییر نمی‌کند، زیرا هنگامی که نسبت p/p_0 در محدوده ۰,۳ و ۰,۰۵ قرار دارد، در بیشتر موارد، جذب چند لایه‌ای اتفاق نمی‌افتد. هنگامی که فشار نسبی p/p_0 بین ۰,۳ و ۰,۰۵ 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 p/p_0 بالاتر از حد فوق باشد، پیچیدگی‌هایی ناشی از انجام جذب در بیش از یک لایه یا انجام تراکم مشاهده می‌شود. هنگامی که نسبت p/p_0 کمتر از حد فوق باشد، در بیشتر موارد، مقدار جذب آن قدر کم می‌شود که نمی‌توان اندازه‌گیری را با دقت انجام داد [۶].

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 مقداری از آن گاز عبور نمی‌کند. پس خطای اندازه‌گیری در این روش بالا است [۱۵]. 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 نیست.

نتیجه‌گیری

از بین روش‌های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل و سطح، روش‌های مبتنی بر جذب به‌ویژه روش BET قابلیت اندازه‌گیری تخلخل‌های باز در اندازه ۴/۰ تا ۵۰ نانومتر را داشته و همچنین سهولت اندازه‌گیری و قیمت پایین آن از مزایای آن محسوب می‌شود. همچنین این روش این امکان را می‌دهد که از روی نوع ایزوترم جذب حاصل، به نوع، میزان و شکل تخلخل موجود در ماده پی‌برد. از محدودیت‌های این روش می‌توان به زمان بر بودن، دقت پایین این روش برای سطوح کم و نیاز به نمونه‌های پودری اشاره کرد.

منابع و مراجع

- 1.- Sing, K. S. W. et al. "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System", Pure & Appl. Chem. 57, 603-619(1985).
- 2.F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, "Adsorption by Powder and Porous Solids", Academic press, 1-25, (1999).

3. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, "Adsorption by Powder and Porous Solids", Academic press, 1-25, (1999).
4. Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, Journal of the American Chemical Society, Vol. 40 p 1361-1403 (1918).
5. 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).
6. Seminar and Practical Training Short Course, "BET Surface Area Analyzer", Rice University, Houston TX, October 18-19, (2006). 11-S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
7. <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet/surface-area-bet-theory/>
8. S. Lowell & J. E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity", 3rd Ed. Chapman & Hall, New York, (1991).
9. 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).
۱۰. 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.
۱۱. مهدی مشرف جوادی، محمد هادی مقیم. "مقدمه ای بر SEM و بر هم کنش پرتوی الکترونی با نمونه"