



روش‌های اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطوح موثر

نویسندگان: زهرا باقري، محمدهادی مقیم

سیستم جامع آموزش فناوری نانو

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو در راستای تأمین نیازهای آموزشی دانش آموزان و دانشجویان مقاطع و رشته‌های مختلف و سایر علاقه‌مندان به علوم و فناوری نانو اقدام به تدوین سیستم جامع آموزش فناوری نانو نموده است. فایل حاضر، فایل ارائه مقاله ای است که در سایت آموزش فناوری نانو با **جانمایی:**

دوره؛ روشهای شناسایی نانوساختارها

درس؛ روشهای تعیین اندازه ذرات

جلسه؛ ۴ : BET

بارگذاری گردیده که به منظور کمک به یادگیری مطالب اصلی توسط کاربر و نیز روان شدن برگزاری کارگاه ها و سمینارهای آموزشی، طراحی شده که در اختیار علاقه‌مندان قرار گرفته است. استفاده از این فایل ها ضمن کمک به یادگیری بهتر مخاطبان، برگزاری سمینارها و کارگاه های تخصصی را برای نهادهای ترویجی آسانتر خواهد نمود.

مساحت سطح

❖ اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح و تخلخل در بسیاری از کاربردها مانند کاتالیست‌ها، نانو جاذب‌ها، ترکیبات و افزودنی‌ها، مواد دارویی، سرامیک‌ها، پلیمرها، رنگ‌ها، پوشش‌ها، صنایع غذایی و همچنین در نانو ساختارها از اهمیت بالایی برخوردار است.

❖ 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.

BET

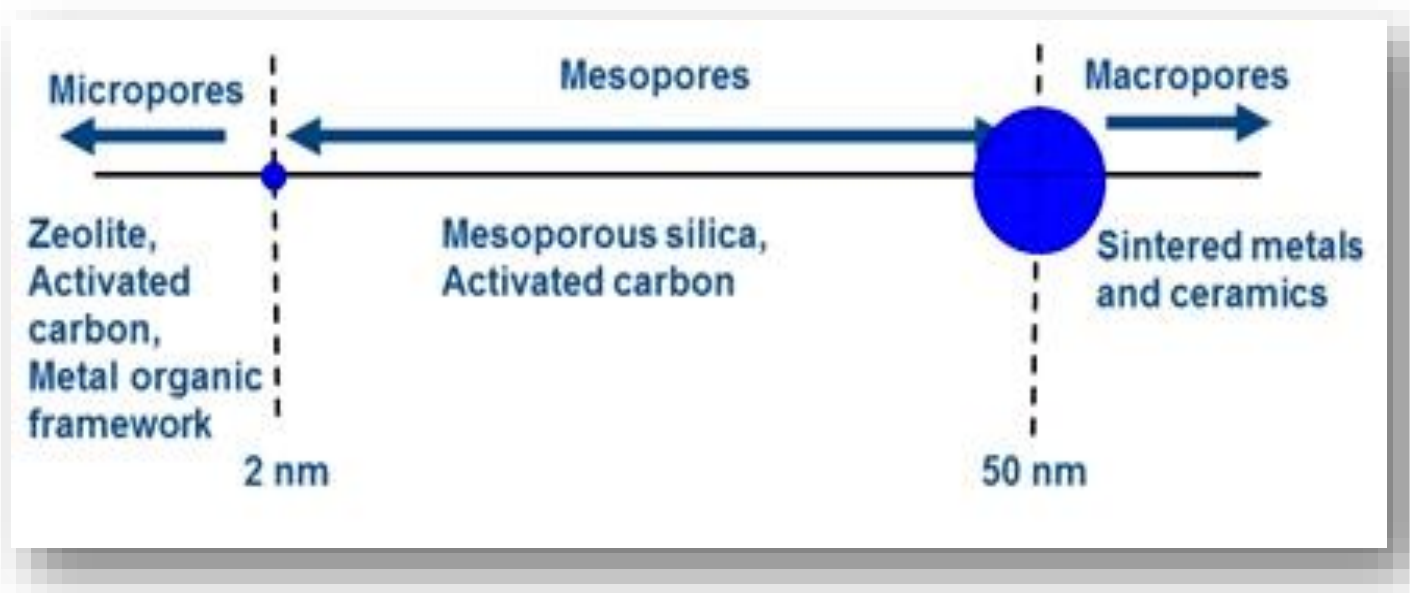
از بین روش‌های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل، روش BET که مبتنی بر جذب می‌باشد، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این روش یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب شونده روی سطح بوجود می‌آید. با دانستن ضخامت متوسط یک مولکول می‌توان سطحی را که یک مولکول اشغال می‌کند محاسبه نمود و براساس میزان ماده جذب شده، مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری کرد.

مفهوم 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.

اندازه تخلخل

بر اساس دسته‌بندی آیوپاک (IUPAC)، 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.



نوع تخلخل

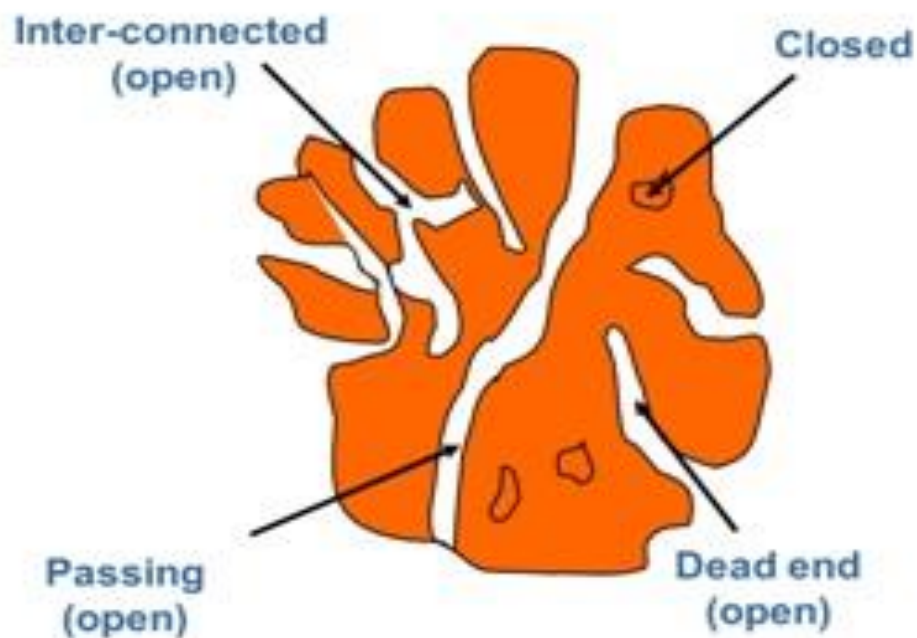
بر اساس شکل و موقعیت حفره‌ها نسبت به یکدیگر، حفره‌ها به چهار دسته زیر تقسیم می‌شوند:

حفره‌های متصل به هم (inter-connected pores)

حفره‌های راه به در (passing pores)

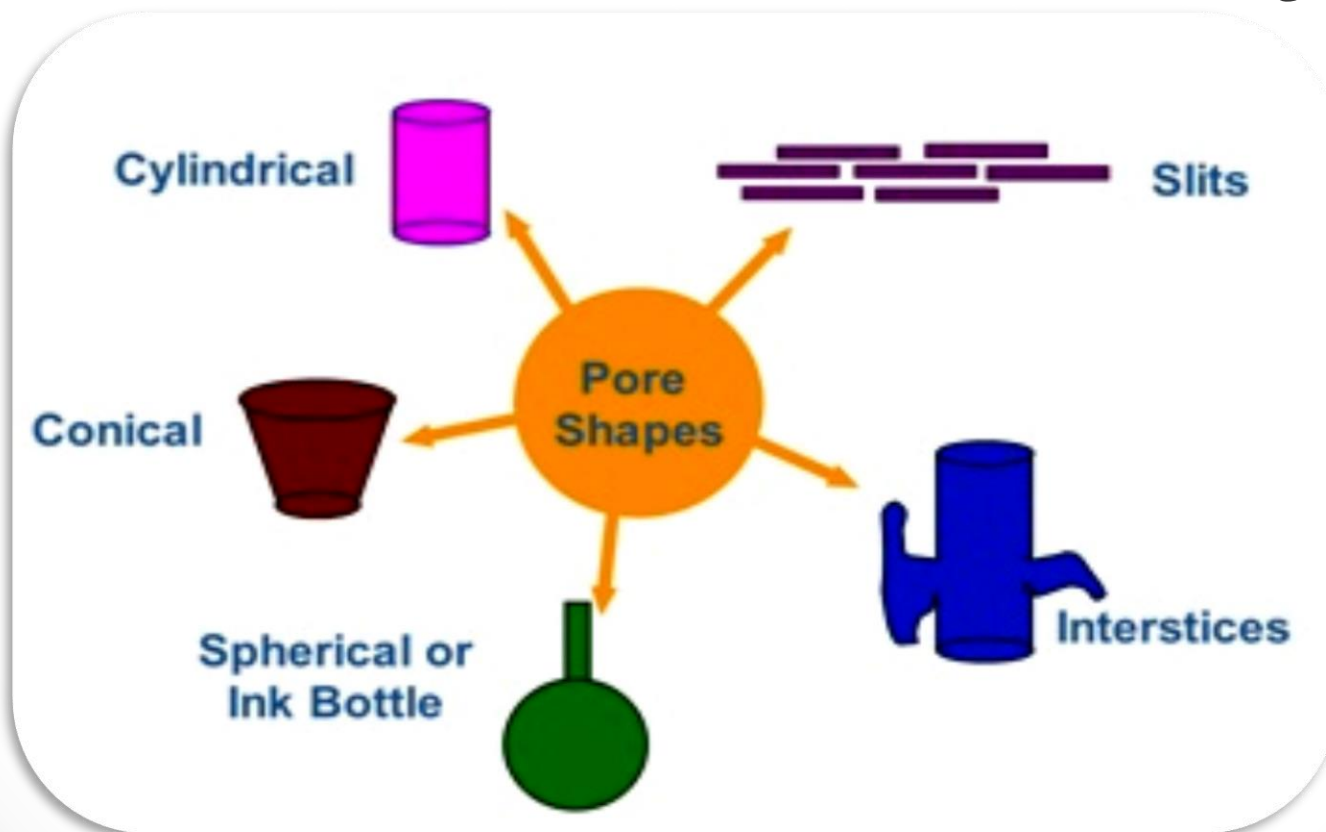
حفره‌های کور (dead end pores)

حفره‌های بسته (closed pores)



شکل تخلخل

شکل تخلخل براساس هندسه آن به ۶ دسته استوانه ای، مخروط ناقص، لایه ای، قطره ای و چاهکی شکل طبقه بندی می شود که در شکل زیر به صورت شماتیک نشان داده شده است:



اندازه گیری تخلخل

در تعریف و بررسی تخلخل سه پارامتر سطح ویژه، حجم ویژه تخلخل و درصد تخلخل به صورت زیر تعریف می شوند:

سطح ویژه:

عبارتست از مساحت کل جسم متخلخل تقسیم بر جرم آن (m^2/g)

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

درصد تخلخل:

عبارتست از درصد حجم مجموع حفرات تقسیم بر حجم کل جسم

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

حجم ویژه تخلخل:

عبارتست از حجم مجموع حفرات تقسیم بر جرم جسم (cm^3/g)

$$cm^3/g = \frac{cm^3 \text{ حجم مجموع حفرات}}{g \text{ جرم جسم}}$$

روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر تصویر

میکروسکوپ الکترونی روبشی

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.

میکروسکوپ الکترونی عبوری

این روش تنها در مورد تعیین میزان تخلخل مواد با حفرات منظم و هم جهت، کارایی دارد و در اندازه‌گیری تخلخل‌های متصل به هم محدودیت دارد.

روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر پراش

تفرق نوترون زاویه کوچک (Small Angle Neutron Scattering) و تفرق پرتو X زاویه کوچک (Small Angle X-ray Scattering) از جمله‌ی آنالیزهای غیر مخربی هستند که اطلاعاتی پیرامون پارامترهای ساختاری نظیر توزیع اندازه دانه (یا تخلخل)، سطح ویژه و درجه پراکندگی (degree of dispersion) در نانو پودرها، نانوکامپوزیت‌ها و سیستم‌های متخلخل در محدوده ۱-۱۰۰nm ارائه می‌دهند.

محدودیت‌های این دو روش، قیمت بالا و دشواری تحلیل می باشد که استفاده از آنها را جهت تعیین میزان تخلخل محدود ساخته است.

تخلخل سنجی جیوه‌ای

این تکنیک یک روش بررسی تخلخل مواد مانند اندازه تخلخل‌ها، حجم تخلخل در سطح و حجم ماده و چگالی مطلق ماده است. به کمک این روش نه تنها میزان تخلخل بلکه توزیع خلل و فرج‌ها را نیز می‌توان تعیین نمود.

❖ 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.

روش‌های مبتنی بر جذب

اساس کار اندازه‌گیری تخلخل و سطح در این روش‌ها، بر پایه جذب سطحی ماده جذب شده می‌باشد. اگر شرایط به گونه‌ای باشد که در آن یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب شونده روی سطح بوجود آید، با تعیین ضخامت متوسط یک مولکول، می‌توان سطح اشغال شده توسط مولکول را محاسبه کرد و براساس میزان ماده جذب شده، مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری نمود.

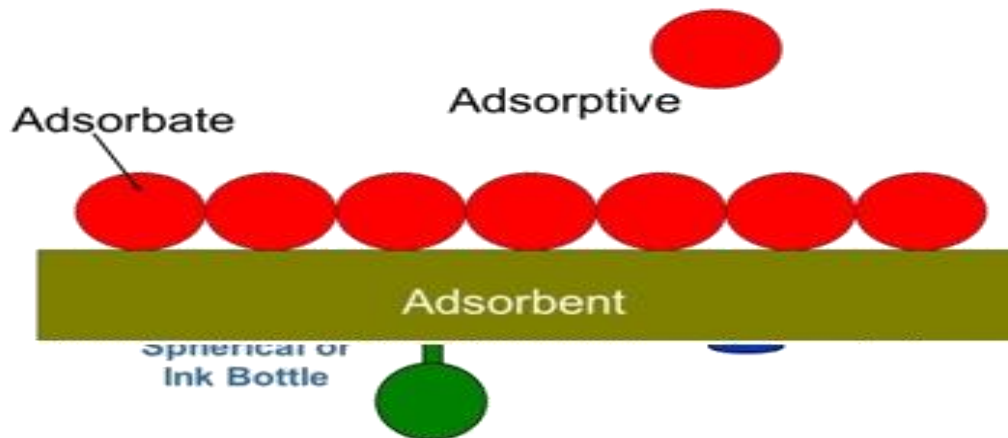
مناسب‌ترین مواد برای این روش‌ها، گازها یا بخار برخی از مواد هستند که ابعاد مولکولی کوچک دارند و می‌توانند به داخل منافذی با ابعاد چند ده نانومتر نفوذ کنند.

از مزایای این روش‌ها می‌توان به
اندازه‌گیری تخلخل‌های باز و قیمت
پایین اشاره کرد.

تئوری جذب لانگمیر

تئوری جذب لانگمیر با استفاده از فرضیات زیر، از قانون جذب فیزیکی مولکول گاز روی سطح جامد بدست آمده است:

- (۱) سطح جسم جامد یک سطح کاملاً یکنواخت و همگن است 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 با هم و با سطح جاذب وجود ندارد.
- (۴) تمام مولکول‌ها با مکانیزمی مشابه هم جذب سطح می‌شوند.



تئوری جذب لانگمیر

تئوری لانگمیر براساس جذب تک لایه‌ای مولکول‌های گاز بر روی سطح یک جامد بیان شده است.

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

میزان سطح پر شده θ برابر است با:

میزان حجم گاز مصرفی برای تشکیل یک لایه در شرایط استاندارد: V_{mon} و حجم گاز جذب شده در فشار $V:P$

در این حالت رابطه خطی لانگمیر به صورت زیر است:

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

از طریق مقادیر شیب و عرض از مبدأ خط حاصل از رابطه فوق، K و V_{mon} را بدست می‌آید.

مقدار محاسبه شده V_{mon} مربوط به میزان مکان‌های پر شده توسط گاز می‌باشد که با دانستن تعداد مولکول‌های جذب شده و سطح اشغال شده توسط هر مولکول، می‌توان سطح کل را محاسبه نمود.

تئوری جذب BET

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 اینکه 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. 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 گردید.

تئوری جذب BET

BET از حرف اول نام سه دانشمند به نام هایبرونر (Stephen Brunauer)، امت (Paul Hug Emmett) و تالر (Edward Teller) که این تئوری را در سال ۱۹۳۸ ارائه کرده بودند، گرفته شده است. تئوری جذب BET که گسترده شده تئوری لانگمیر است، بر اساس جذب چند لایه‌ای مولکول‌های گاز توسط ماده استوار است.

تئوری جذب BET

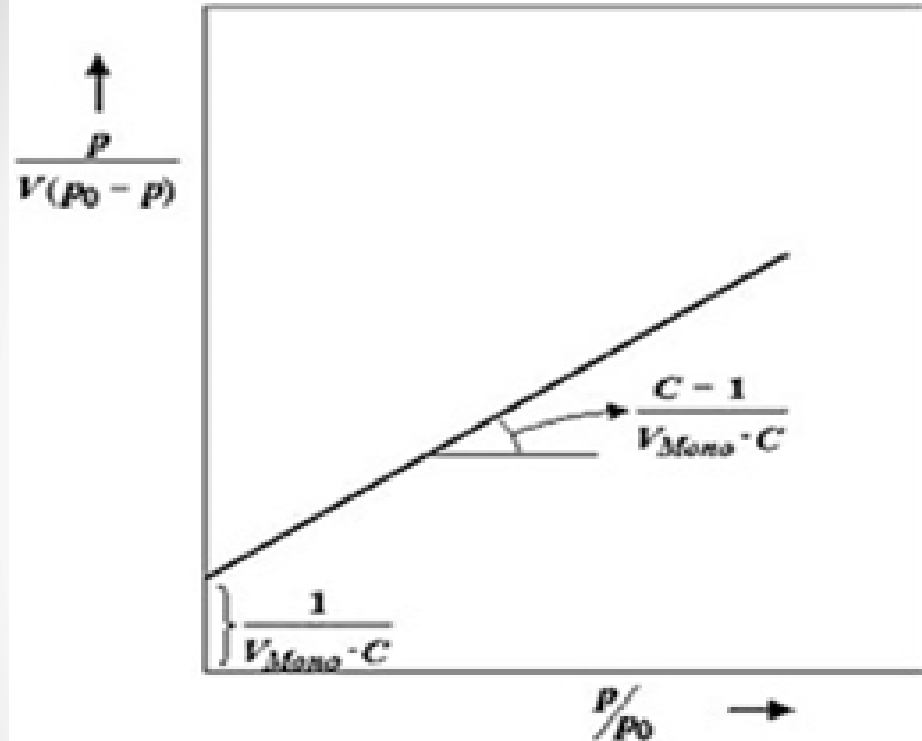
سیستم BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می‌کند. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده توسط ماده محاسبه می‌شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب ماده اندازه‌گیری می‌شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده براساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم می‌شود.

نمودار BET که نمودار جذب و واجذب همدم (Adsorption/Desorption Isotherm) نیز نامیده می‌شود، یک نمودار خطی است که میزان سطح موثر ماده از آن استخراج می‌شود.

معادله BET

معادله BET:

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



P = فشار جزئی گاز جذب شده (در دمای ۷۷/۴k- پاسکال)

P_0 = فشار جزئی گاز جذب شده (پاسکال)

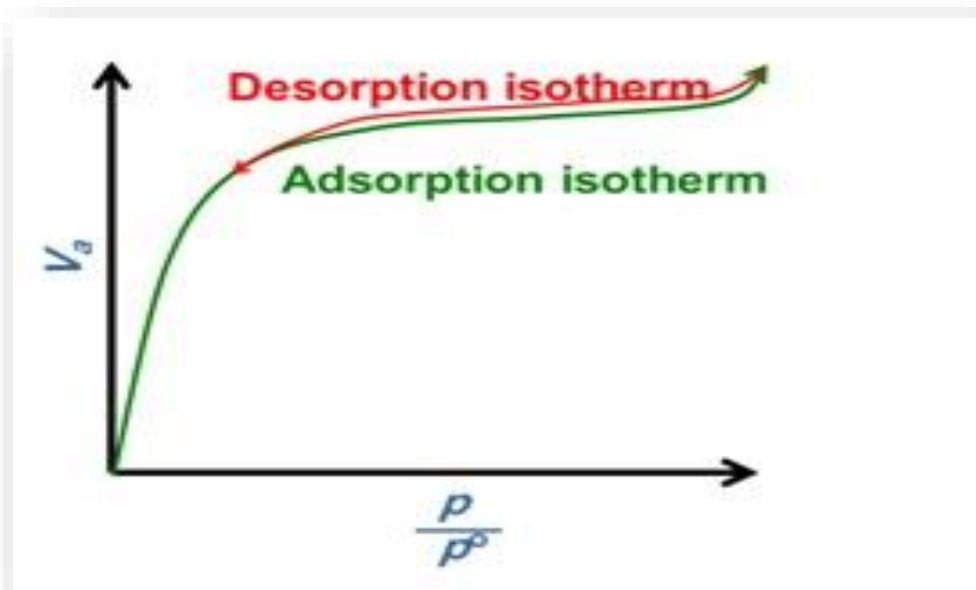
V_a = حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد (میلی لیتر)

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

C = مقداری ثابت-وابسته به آنتالپی جذب گاز جذب شده روی نمونه پودری

ایزوترم جذب

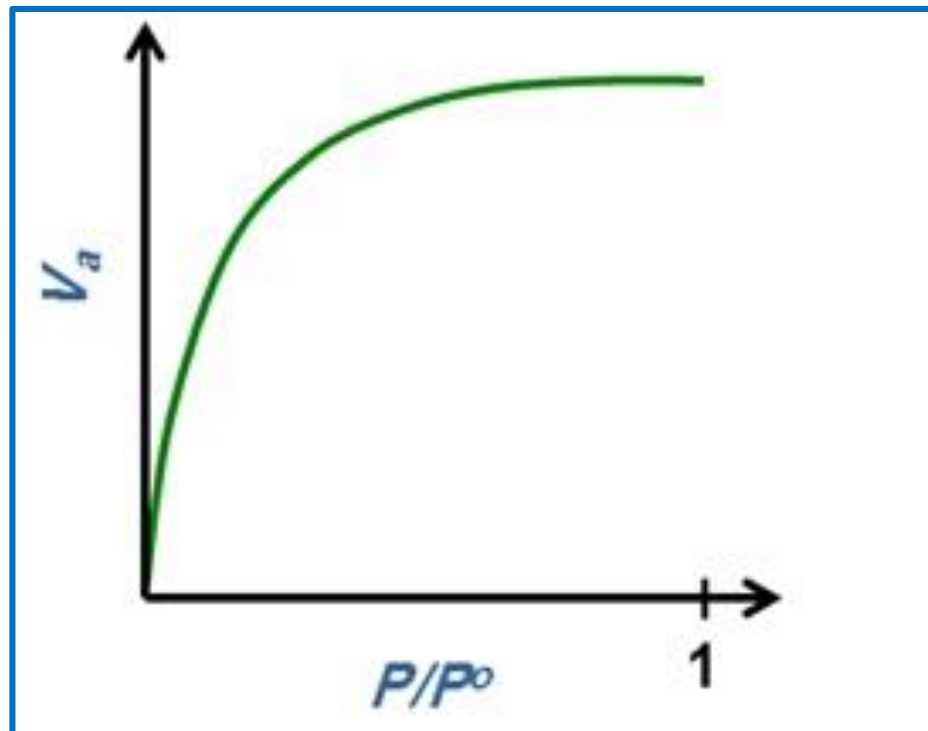
□ جذب معمولاً از طریق ایزوترم‌هایی بیان می‌شود که معادل میزان ماده جذب شونده روی سطح جذب است و تابعی از میزان فشار یا غلظت ماده جذب شونده در شرایط دمایی ثابت می‌باشد. ایزوترم‌های جذب به شش گروه طبقه‌بندی می‌شوند.



❖ 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 بوجود آید. افزایش فشار پس از این نقطه باعث بوجود آمدن بیش از یک لایه روی سطح می‌شود.

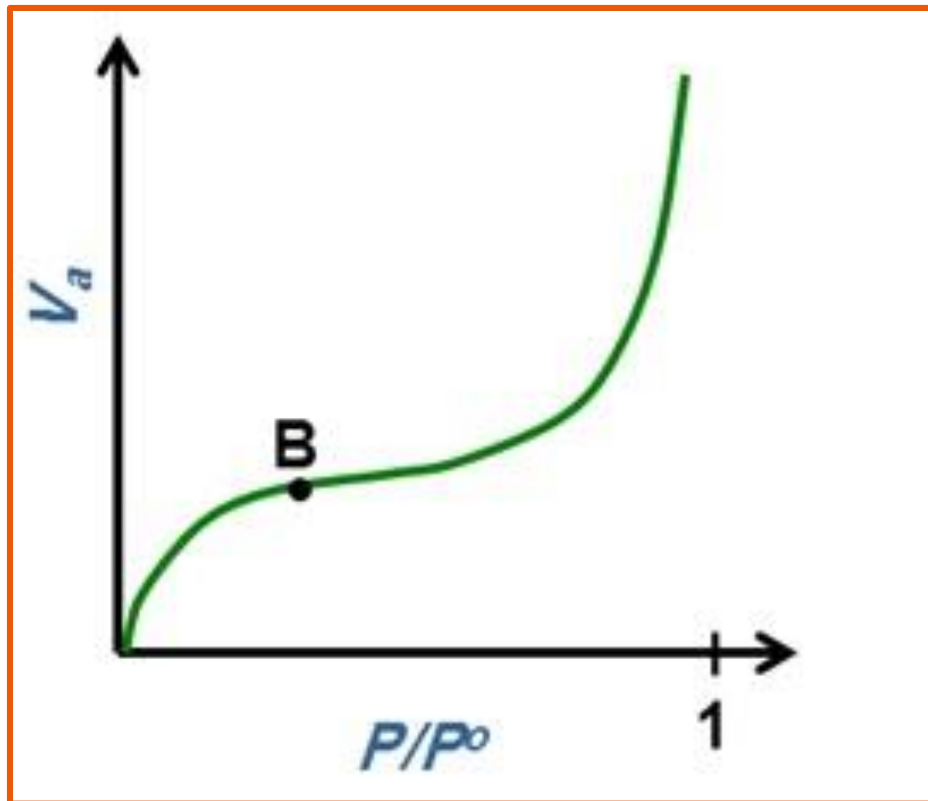
ایزوترم جذب نوع I

این نوع ایزوترم که اغلب با نام لانگمیر خوانده می‌شود، به ندرت در مواد غیر متخلخل دیده می‌شود و برای ترکیباتی که دارای حفره‌های بسیار ریزی هستند ($< 2 \text{ nm}$)، مناسب است.



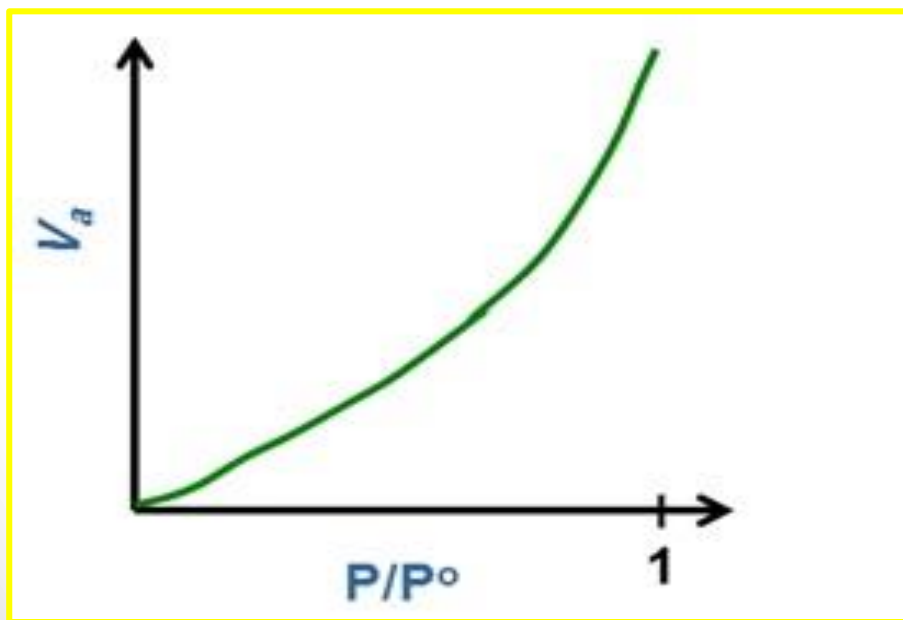
ایزوترم جذب نوع II

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.



ایزوترم جذب نوع III

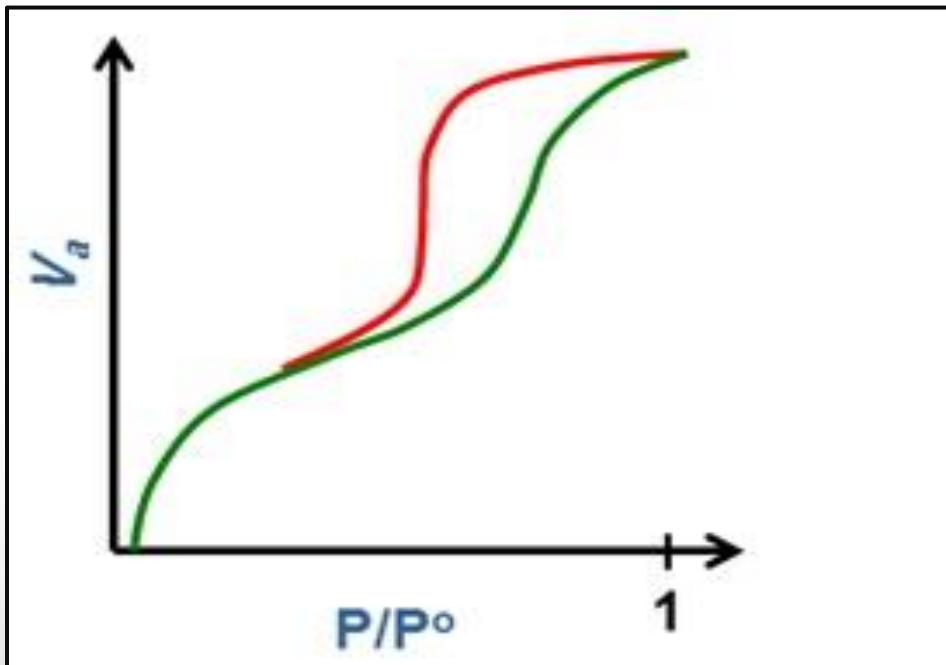
این نوع ایزوترم بسیار کم مشاهده می‌شود و متعلق به سامانه‌هایی است که متخلخل نبوده و نیروی جذب در آنها خیلی ضعیف است. هنگامی که سطح جذب با ماده جذب شونده مرطوب نمی‌شود، این نوع ایزوترم را می‌توان مشاهده کرد.



نوع نمایش داده شده در شکل همواره یک خمیدگی رو به بیرون دارد و نقطه B در آن دیده نمی‌شود.

ایزوترم جذب نوع VI

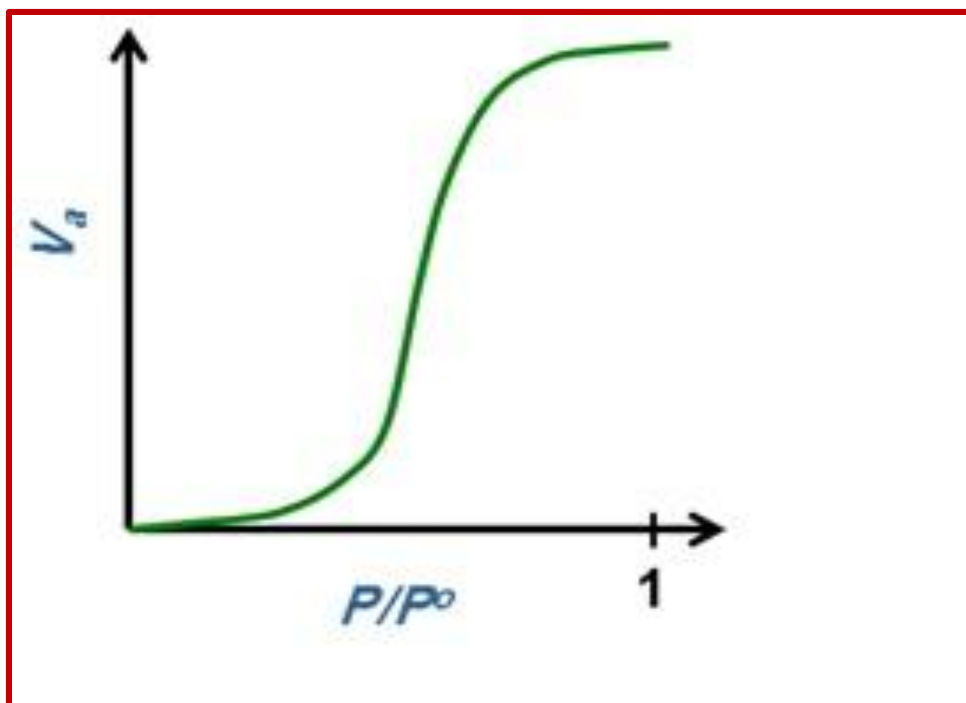
این نوع ایزوترم برای مواد متخلخل به کار برده می‌شود. در صورت کم بودن نسبت P/P^0 ، شبیه ایزوترم نوع II است ولی هنگامی که این نسبت خیلی بزرگ باشد، ماده دارای منافذ بسیار باریک و به صورت موئین است که در این حالت میزان جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و ماده جذب شونده روی سطح متراکم می‌شود.



این نوع ایزوترم اغلب برای کاتالیست‌های صنعتی مشاهده می‌شود و منحنی مربوط، برای تعیین توزیع اندازه‌ی منافذ استفاده می‌گردد.

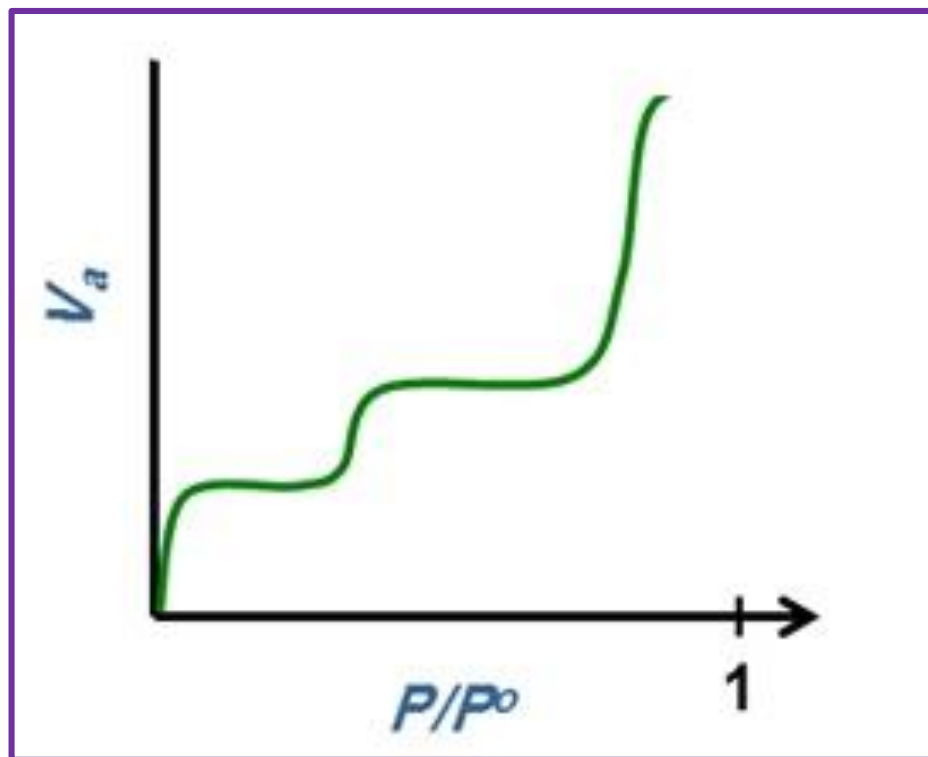
ایزوترم جذب نوع V

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



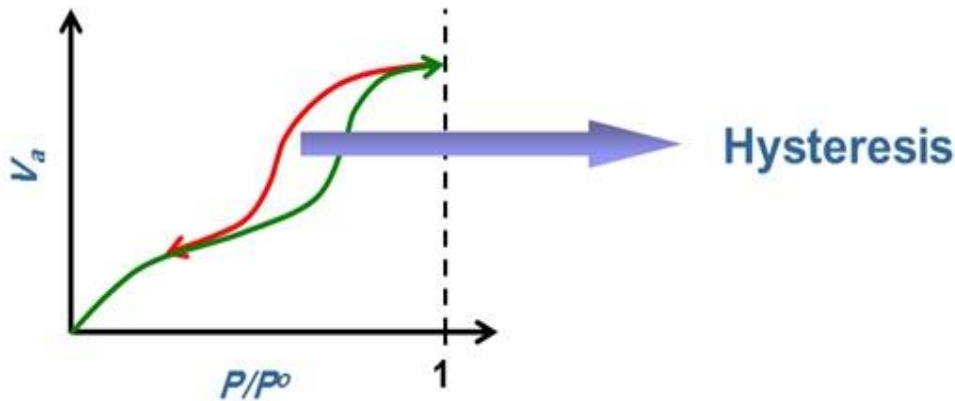
ایزوترم جذب نوع VI

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.



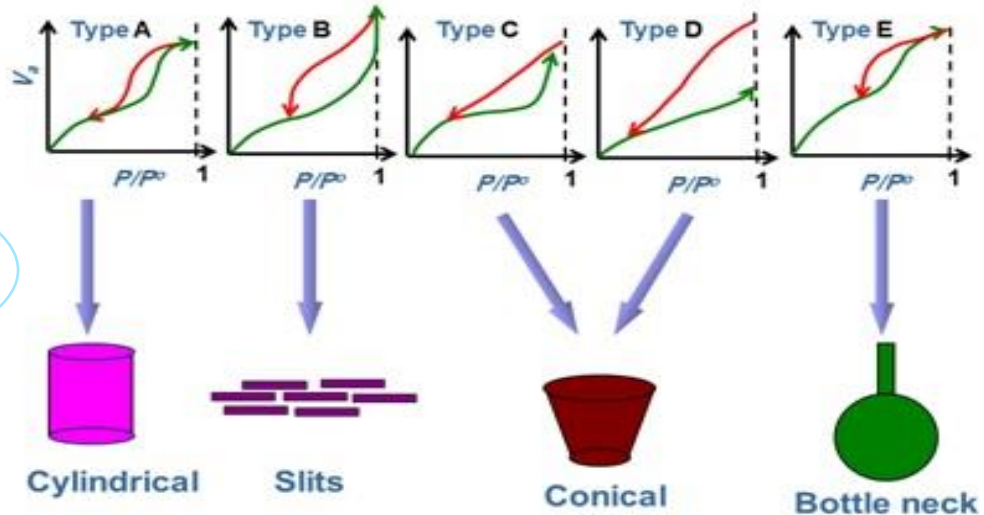
هیستریسیس جذب و واجذب

هیستریسیس نشان دهنده حضور مزوحفره در ماده است و با استفاده از آن می توان اطلاعات هندسه حفره ها را بدست آورد.



ایزوترم های نوع I ، II و III معمولاً برگشت پذیر می باشند اما نوع I می تواند یک هیستریسیس داشته باشد. در نوع VI و V نیز هیستریسیس دیده می شود.

۵ نوع هیستریسیس با توجه به شکل حفره



آماده‌سازی نمونه

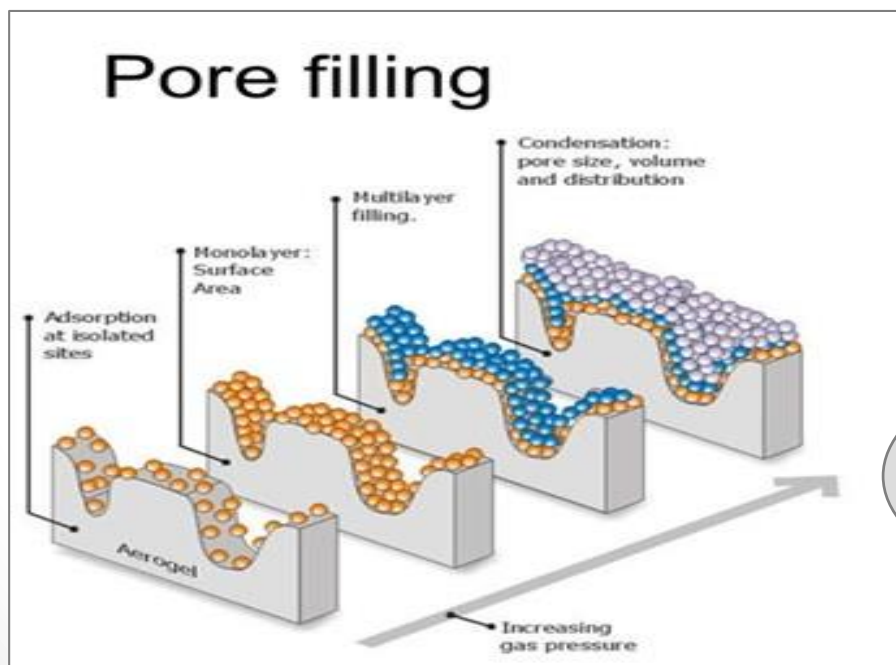
۱- خشک کردن و گاز زدایی، که میزان دما و زمان لازم جهت آماده‌سازی به نوع و مشخصات نمونه بستگی دارد.

۲- 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.

۳- این فرایند چندین بار تکرار می‌شود تا مجموعه‌ای از داده‌های مربوط به حجم گاز جذب شده در فشارهای تعادلی مختلف بدست آید.

آماده‌سازی نمونه

نمونه‌ها جهت آنالیز معمولاً به صورت پودر با ابعاد نانومتری هستند. این روش قادر به اندازه‌گیری ابعاد حفره ۲۰۰-۵/۰ نانومتر و سطوح ویژه حداقل ۱ مترمربع بر گرم می‌باشد. مقدار ماده مورد نیاز به اندازه‌ای است که سطح کل آن بیش از ۱ متر مربع شود. به طور معمول ۰/۱ گرم از ماده جهت آنالیز استفاده شده و برای نمونه‌های با سطح کم در حدود ۰/۲ گرم از ماده مورد نیاز است.



فرایند جذب با
افزایش فشار گاز

روش انجام آنالیز

- ۱- سه لوله‌ی آزمایش (یکی از لوله‌ها برای آنالیز و دو لوله‌ی دیگر برای کالیبره کردن فشار) به مدت ۱ ساعت تحت گاز نیتروژن قرار داده می‌شوند تا خشک گردند.
- ۲- لوله‌های آزمایش از آون خارج شده و به مدت ۵ دقیقه در هوای آزاد قرار می‌گیرند.
- ۳- لوله‌ی آزمایش حاوی نمونه در محفظه‌ی گاز زدایی قرار داده می‌شود. سپس با گذشت ۵ دقیقه و خنک شدن نمونه، از محفظه خارج می‌شود.
- ۴- دو لوله‌ی آزمایش دیگر با قرارگیری در دستگاه تحت گاز P_0 قرار می‌گیرند. محفظه‌ای که عایق شده‌است، از گاز نیتروژن پر می‌شود و لوله‌ی آزمایش حاوی نمونه و لوله‌ی دیگر در آن قرار داده می‌شود.

روش انجام آنالیز



دستگاه
آنالیز
تخلخل

سطح نیتروژن باید به طور مرتب چک شود.
قبل از شروع آزمایش لازم است نوع ماده، فشار اشباع (738.52 mmHg) و نرخ خلا به دستگاه داده شود.
بعد از اتمام تست، پودر داخل لوله آزمایش خارج می شود. سپس لوله با آب و حمام آلتراسونیک شستشو داده شده و در آون با دمای 60°C خشک می گردد.

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.

برای رفع این ایراد، لازم است ثابت C با توجه به برخی از پارامترهای تجربی، تصحیح شود. که انجام این اصلاحات، میزان مساحت سطح محاسبه شده را چندان دچار تغییر نمی‌کند:

■ هنگامی که فشار نسبی بین 0.05 و 0.3 است، در بیشتر موارد، جذب چند لایه‌ای اتفاق نمی‌افتد و داده‌های جذب، تطابق خوبی با معادله BET نشان می‌دهند و معمولاً می‌توان اندازه‌گیری مساحت سطح را با دقت انجام داد.

■ هنگامی که مقدار بالاتر از حد فوق باشد، پیچیدگی‌هایی ناشی از انجام جذب در بیش از یک لایه و یا انجام تراکم مشاهده می‌شود.

■ هنگامی که نسبت کمتر از حد فوق باشد، در بیشتر موارد، مقدار جذب آنقدر کم می‌شود که نمی‌توان اندازه‌گیری را با دقت انجام داد.

محدودیت‌های روش BET

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.

□ 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.

مشارکت در توسعه سیستم جامع آموزش فناوری نانو

سیستم جامع آموزش فناوری نانو با مشارکت دانشجویان و علاقه مندان در مقاطع دکتری و کارشناسی ارشد گرایش های مختلف فناوری نانو و سایر رشته های مرتبط با این فناوری نوین در حال توسعه است. لذا از تمامی اساتید، دانشجویان، متخصصین و علاقه مندان تقاضا می گردد نظرات، پیشنهادات و انتقادات خود را به منظور توسعه هر چه بهتر این سیستم با سایت آموزش فناوری نانو در میان بگذارند.



Edu@nano.ir

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو
کارگروه ترویج و فرهنگ سازی عمومی

| پایان |



Edu@nano.ir