



NAISL
Quarterly, 2017
Volume 1, Number 1
Pages 53 – 58

Dynamic methods for BET Surface Area Measurement

Mohammad Javad Eshraghi^{1,*}, Soheila Hamidi Dolat Abad² and Seyed Mohammad Reza Derakhshandeh³

Abstract

According to Brunauer–Emmett–Teller adsorption isotherm equation, measuring physical adsorption of gases by solids can be performed with available experimental techniques. In order to study how to measure materials surface area examples are provided. BET method can be considered as a static method that requires understanding adsorption isotherm. Adsorption isotherm is amount of adsorbed at equilibrium state in different relative vapour pressures. Hence this method in static mode is a relative slow method and requires a long time to measure. So the dynamic adsorption methods are designed to provide an alternative method that allows quick determination for surface areas. Dynamic methods which examined in this article are based on BET theory.

Key Words

Adsorption isotherm,
BET, surface area,
Dynamic methods

(*)To whom correspondence should be addressed.

1. Materials and Energy Research Center, Tehran. Iran, E-mail: m.eshraghi@merc.ac.ir, Tel: 09123226478
2. Materials and Energy Research Center, Tehran. Iran, E-mail: s.hamidi74@gmail.com, Tel: 09302198492
3. Materials and Energy Research Center, Tehran. Iran, E-mail: smd.1369@yahoo.com, Tel: 09369618861



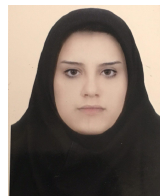
فصلنامه علمی
سال اول، شماره ۱
صفحات ۵۳ - ۵۸، ۱۳۹۶

روش‌های دینامیکی اندازه‌گیری سطح ویژه BET و کاربردهای آن در زمینه مواد ساختمانی

محمدجواد اشراقی^{۱*}، سهیلا حمیدی دولت‌آباد^۲ و سید محمدرضا درخشنده^۳

پیش‌زمینه‌های نظری معادله جذب ایزوترم برنر، امت و تدر همراه با تکنیک‌های تجربی موجود برای اندازه‌گیری جذب فیزیکی گازها توسط مواد جامد بررسی می‌گردد. به منظور بررسی چگونگی اندازه‌گیری سطح ویژه مواد مثال‌هایی ارائه می‌شود. روش BET را آن گونه که معمولاً استفاده می‌شود، می‌توان به عنوان یک روش استاتیک در نظر گرفت که نیازمند دانستن ایزوترم جذب است. ایزوترم جذب مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل در فشار بخارهای نسبی مختلف است. از این رو این روش در مد استاتیک یک روش نسبتاً کند و مستلزم زمان زیاد برای اندازه‌گیری است. بنابراین روش‌های جذب دینامیکی جایگزینی که امکان تعیین سریع سطح ویژه را فراهم می‌سازد، طراحی شده‌اند. روش‌های دینامیکی که در این گفتار بررسی می‌شوند بر اساس نظریه BET هستند. با این حال به دلیل اینکه نظریه به روش‌های ویژه‌ای استفاده می‌شود، نیازمند بررسی ویژه خود هستند.

چکیده



محمدجواد اشراقی سهیلا حمیدی دولت‌آباد



سیدمحمدرضا درخشنده

واژگان کلیدی

ایزوترم جذب،
BET،
سطح ویژه،
روش‌های دینامیکی

(*مستول مکاتبات.

۱. پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه هادی‌ها، تهران، ایران. ایمیل: m.eshraghi@merc.ac.ir، تلفن: ۰۹۱۲۳۲۲۶۴۷۸
۲. پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، تهران، ایران. ایمیل: s.hamidi74@gmail.com، تلفن: ۰۹۳۰۲۱۹۸۴۹۲
۳. پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، تهران، ایران. ایمیل: smd.1369@yahoo.com، تلفن: ۰۹۳۶۹۶۱۸۸۶۱

نمونه خشک شده در لوله ویژه‌ای که در نیتروژن مایع غوطه‌ور شده است و در نتیجه آن تا فشار 0.3 میلی‌متر جیوه یا کمتر گاززدایی شده است، قرار داده می‌شود. سپس نمونه تحت یک جریان آهسته ثابت نیتروژن قرار می‌گیرد. مقداری از نیتروژن جذب و مابقی صرف پر کردن فضای اطراف نمونه می‌گردد. به علت اینکه جریان آهسته است، فرض می‌کنیم که فشار در طول فرایند تعادلی است.

زمان مورد نیاز به منظور رسیدن به فشار نسبی $P/P_0 = 0.2$ معیاری برای سطح ویژه نمونه است. مدت زمان فرایند به طور خودکار ثبت می‌گردد.

اصلاحاتی به منظور اصلاح حجم لوله‌ای که با ماده جامد اشغال نشده است بلکه با نیتروژن با فشار نسبی $P/P_0 = 0.2$ پر شده است اعمال می‌گردد. اینس فرمولی برای محاسبه اصلاحیه ارائه کرد. با توجه به نظریه اینس نتیجه حاصل برای سطح ویژه حدود ۵ درصد با نتیجه حاصل از روش BET اختلاف دارد و تکرارپذیری آن ۳ درصد است. نقطه ضعف این روش استفاده از فقط یک اندازه‌گیری برای محاسبات است. محققین در صدد یافتن روشی برای تعیین تخلخل می‌باشند.

بینی و دیسچ عنوان کردند که روش اینس در مورد موادی با سطح ویژه $5m^2/g$ یا بالاتر توافق خوبی با روش BET دارد. برای مقادیر کمتر از آن اصلاحیه‌ای ارائه کردند که رفتار غیرایده‌آل نیتروژن در دمای $78^\circ C$ و تغییرات حجم لوله نمونه‌برداری را به حساب می‌آورد. آزمایش‌ها نشان داده‌اند که در مورد مواد با سطح ویژه کمتر، روش اصلاحی در مقایسه با فرمول اصلی ارائه شده توسط اینس مطابقت بیشتری با تئوری BET دارد.

اخیراً روش اینس بیشتر توسعه یافته است. لانگ [۲] اصلاحیه‌ای با نرخ جریان بسیار کم ارائه کرد که باعث شد تعیین ایزوترم جذب کاملاً امکان‌پذیر باشد. بنابراین نتایج دقیق‌تری از سطح ویژه می‌توان به دست آورد.

۳ روش مبتنی بر طرح نلسون و اگرستن

نلسون و اگرستن روشی ظریف برای تعیین سطح ویژه ابداع کردند. می‌توان این روش را به عنوان یک روش کروماتوگرافی گاز در نظر گرفت. نمونه تحت یک جریان پیوسته از مخلوط گازهای هلیوم-نیتروژن با فشار نسبی معین قرار می‌گیرد. میزان نیتروژن جذب شده

روش‌های دینامیکی اندازه‌گیری سطح ویژه BET به عنوان جایگزین روش‌های استاتیک جهت انجام سریع‌تر اندازه‌گیری طراحی و پیاده‌سازی شده‌اند. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های مبتنی بر طراحی اینس، نلسون و اگرستن و نهایتاً هاول و دامگن اشاره کرد.

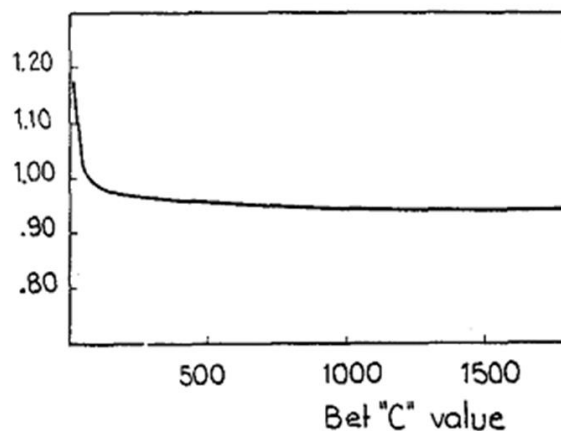
۲ روش دینامیکی مبتنی بر طرح اینس [۱]

اینس یک دستگاه برای اندازه‌گیری جذب مستمر توسعه داد. در اینجا فقط اصول اندازه‌گیری این روش توضیح داده می‌شود. نقطه شروع این روش رابطه زیر بین سطح ویژه و $X_{0.2}$ و مقدار گاز جذب شده در فشار $P/P_0 = 0.2$ است:

$$S = K_1 / \rho X_{0.2} \quad (1)$$

که در آن K از 3.5×10^9 تا 3.68×10^9 تغییر می‌کند. این معادله به طور مستقیم از تئوری BET در $P/P_0 = 0.2$ استخراج شده است. در این معادله فرض می‌شود که گاز مورد استفاده، نیتروژن باشد. مقدار پارامتر $K - 3.5 \times 10^9$ متناظر با مولکول‌های نیتروژن با اندازه 4.15 \AA و پارامتر 3.68×10^9 متناظر با مولکول‌های نیتروژن با اندازه 2.16 \AA است. استفاده از معادله‌ای مانند معادله (۱) برای همه‌ی مقادیر ثابت C غیرممکن است. بنابراین فاکتور تصحیحی وابسته به C باید معرفی شود (شکل ۱).

Correction factor



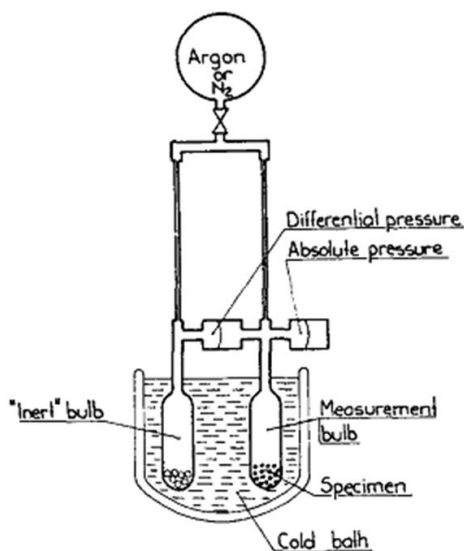
شکل ۱: فاکتور اصلاحیه برای محاسبه سطح ویژه از روش BET معادله اینس



در مقایسه با محاسبات معمول BET از ایزوترم جذب فوق‌العاده است. این روش به ویژه برای سطح ویژه‌های کوچک به دلیل حساسیت بالا در تشخیص هدایت حرارتی سودمند است. اصلاحیه این روش توسط گرگ [۳] ارائه شد. بحث کلی روش بر اساس کروماتوگرافی گاز است که توسط شول [۴] ارائه شده بود.

۴ روشی طبق نظریه هاول و دامبگن

هاول و دامبگن روشی ساده برای محاسبه ی جذب نیتروژن ارائه کردند [۵]. در این روش نیز سطح ویژه با استفاده از تئوری BET محاسبه می‌شود. نمونه شماتیک تجهیزات در شکل ۳ نشان داده شده است.



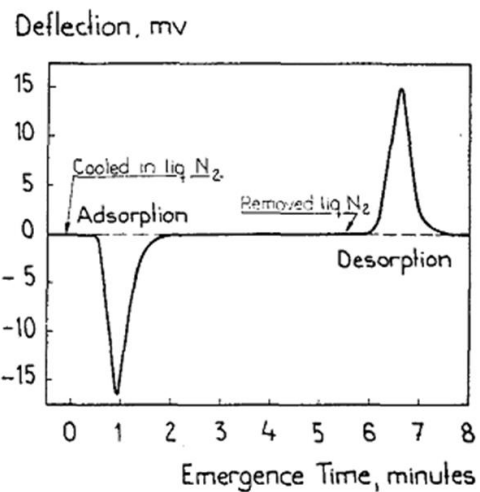
شکل ۳: شماتیک دستگاه طراحی شده توسط هاول و دامبگن

نمونه‌ی خشک شده درون لوله‌ای قرار می‌گیرد. نمونه تحت نیتروژن برای مدت کوتاهی گرم و سپس تا دمای اتاق سرد می‌گردد. لوله دوم با همان حجم لوله اول با نیتروژن با همان فشار پر می‌شود. هر دو لوله در نیتروژن مایع غوطه‌ور می‌شوند. نمونه متخلخل نیتروژن را جذب می‌کند که به معنی کاهش فشار در لوله اول در مقایسه با فشار در لوله خالی است. اختلاف فشار بین دو لوله، با یک فشار سنج اندازه‌گیری می‌گردد که معیاری برای تعیین سطح ویژه می‌باشد. فشار مطلق در حالت تعادل با فشار سنج معمولی اندازه‌گیری می‌شود.

این روش، یک روش تک نقطه‌ای است و حفظ فشار در محدوده فشار روش BET ضروری است و فشار نسبی P/P_0 نباید بیش‌تر از ۰.۳ باشد.

با اندازه‌گیری غلظت نیتروژن در جریان گاز تعیین می‌شود. در نهایت سطح ویژه طبق تئوری BET محاسبه می‌شود.

نمونه‌ها خشک شده و در لوله نمونه قرار داده می‌شوند. مخلوط خشکی از گازهای هلیوم و نیتروژن که در آن نیتروژن دارای فشار معینی است از روی نمونه عبور می‌کنند. هدایت حرارتی مخلوط گاز اندازه‌گیری و به صورت خودکار ثبت می‌شود. زمانی که نمونه در دمای اتاق قرار دارد، جذبی رخ نمی‌دهد و هدایت حرارتی ثابت است. سپس لوله‌ی حاوی نمونه در نیتروژن مایع غوطه‌ور و جذب نیتروژن رخ می‌دهد. این جذب نیتروژن به عنوان ثبت تغییرات هدایت حرارتی ثبت می‌گردد (شکل ۲). زمانی که جذب کامل شد، میزان هدایت برابر با مقدار قبل از جذب می‌باشد. یک پیک در نمودار هدایت ایجاد شده است. لوله نمونه در نهایت از حمام نیتروژن مایع خارج می‌گردد و امکان گرم شدن فراهم می‌گردد. پس از افزایش دمای لوله واجذب رخ می‌دهد که با تغییری در خلاف هدایت حرارتی ثبت می‌گردد که پیک جدیدی در نمودار خواهد بود.



شکل ۲: منحنی جذب و واجذب نیتروژن [۱۴]

مساحت این پیک‌ها باید یکسان باشد، زیرا نشان دهنده مقدار کل گاز جذب شده و واجذب شده هستند. این مساحت در یک ثابت کالیبراسیون اندازه‌گیری می‌گردد که از اندازه‌گیری تغییرات هدایت حرارتی ناشی از تزریق مقدار معینی گاز نیتروژن در مخلوط نیتروژن-هلیوم به دست می‌آید.

این روش نسبتاً سریع است. با افزایش فشار نیتروژن در مراحل آزمایش، ایزوترم کامل جذب و واجذب را می‌توان به دست آورد که امکان محاسبه توزیع اندازه تخلخل‌ها را فراهم می‌سازد. دقت این روش



به میزان قابل توجهی بزرگ‌تر از سطح ویژه محاسبه شده از جذب نیتروژن است [۸].

فیلدمن [۹] ادعا کرد که بیش‌تر بودن جذب بخار آب به علت نفوذ آب در بین لایه‌های بلورهای جامد است که این نظریه توسط بروناور [۱۰] بنابه دلایل مهمی رد شد.

اولاً خمیرهای استفاده شده توسط فیلدمن به خوبی خشک نشده بود، خشک کردن تحت عنوان P-Drynig انجام شد که در فشار بخار دی هیدرات منیزیم پرکلرات و تتراهدرات mm/Hg $10^{-3} \times 8$ انجام می‌شود ولی روش خشک کردن مناسب برای سیمان، d-Drynig است که در فشار بخار یخ در دمای $78^\circ C$ می‌باشد که برابر با mm/Hg $10^{-4} \times 8$ است. این تفاوت جزئی در شرایط خشک کردن در فرایند جذب تاثیرگذار است.

ثانیاً ساختار تخلخل‌ها به گونه‌ای است که نیتروژن نمی‌تواند به داخل بسیاری از منافذ بزرگ نفوذ کند و سطح را بپوشاند [۱۰]. تفاوت بین توانایی نفوذ نیتروژن و آب تا حدی بستگی به اندازه‌ی مولکول‌ها (مولکول آب کوچک‌تر است) دارد. علاوه بر این مولکول آب دارای یک دو قطبی قوی است که به شدت در سطوح یونی ترکیبات موجود در سیمان هیدراته جذب می‌شود. مولکول نیتروژن دو قطبی نمی‌باشد. بعلاوه وقوع انقباضات در گردن منافذ به عنوان سد انرژی برای نفوذ جاذب به داخل تخلخل‌ها عمل می‌کند. اگر انرژی فعال‌سازی نفوذ برای هر دو جاذب یکسان در نظر گرفته شود (احتمالاً برای بخار آب کوچک‌تر است که به علت اندازه‌ی کوچک‌تر مولکول‌های آن است)، مولکول آب باید با سرعتی 5° برابر بیش‌تر از نیتروژن از سد انرژی عبور کند. به طوری که آب در $298K$ جذب می‌شود در حالی که نیتروژن در $78K$ جذب می‌گردد. از این رو جذب تعادلی با استفاده از آب ۲ الی ۳ هفته طول می‌کشد و با نیتروژن حدود یک سال زمان نیاز است.

در صورت انتخاب جاذب مناسب و ایزوترم مناسب ممکن است مشکلات دیگری حاصل شود. حتی در صورت انتخاب جاذب مناسب و تعیین درست ایزوترم، برخی از مشکلات اضافی وجود می‌آیند. فشار اشباع (p_0) برخی جاذب‌ها ممکن است نامشخص باشد. این مشکل توسط هاینس [۱۱]، سینگ و سوالو [۱۲] در مورد جذب کریپتون و آرگون بحث شد. منطقه‌ی اشغال شده برای هر مولکول جاذب باید شناخته شده باشد اما گاهی اینگونه نیست. مقدار دقیق عمدتاً وابسته

معادله‌ای برای محاسبه‌ی مقدار گاز جذب شده از فشار تقاضی و فشار ماده جذب شده در گزارش اصلی ارائه شده است که در اینجا به آن اشاره نمی‌کنیم. ظرفیت تک لایه با استفاده و سطح ویژه با استفاده از معادلات نظریه BET محاسبه می‌شود. یک نمودار به منظور محاسبه سطح ویژه توسط گال [۶] ارائه شد. این روش مقادیر تکرارپذیری را ارائه می‌دهد که ۵ تا ۱۰ درصد کوچک‌تر از مقادیر به دست آمده با روش BET است.

۵ کاربردهای نظریه BET در زمینه مواد ساختمانی

تئوری BET در زمینه مواد ساختمانی کاربردهای گسترده‌ای دارد. در واقع یکی از کاربردهای مهم آن توسط پاور [۷] در زمینه سیمان پورتلند مطرح شد. اگر ایزوترم از نوع II و IV باشد، مدل BET از نقطه نظر تئوری قابل اجراست. در مورد ایزوترم نوع I که برای جامدات میکرومتخلخل کاربرد دارد، تئوری‌های خاصی برای محاسبه سطح ویژه گسترش یافته است. که توسط گرگ گزارش شده است [۳]. با در نظر گرفتن کاربردهای تئوری BET در زمینه مصالح ساختمانی، اولین سوال انتخاب جاذب است. استفاده از جاذبی که ایزوترم نوع II و IV را حاصل کند، ضروری است. از این رو مقدار C باید بالا باشد تا نقطه B مشخصی در نمودار به دست آید. جاذب‌های مرسوم عبارتند از:

- نیتروژن در دمای پایین
- کریپتون در دمای پایین
- $Kr^{85} \sim$ یک ایزوتوپ رادیواکتیو
- بخار آب
- انواع مختلف هیدروکربن‌ها
- جاذب‌های دیگر، برای مثال گازهای خنثی مانند هلیوم، زنون، آرگون.
- جاذب‌های دیگر، برای مثال گازهای خنثی مانند هلیوم، زنون، آرگون. سطح ویژه محاسبه شده عمدتاً به نوع جاذب بستگی دارد. بحث‌های جالب و آموزنده‌ای در مورد سطح ویژه سیمان پورتلند وجود دارد. شواهد زیادی وجود دارد که سطح ویژه محاسبه شده از ایزوترم آب/بخار



- surement, Analytical Chemistry 23, no. 5 (1951): 759-763.
- [2] Lange, Klaus Robert. "Adsorption isotherms by a rapid flow method." Journal of Colloid Science 18, no. 1 (1963): 65-72.
- [3] Gregg, Sidney John, Kenneth Stafford William Sing, and H. W. Salzberg. "Adsorption surface area and porosity." Journal of The Electrochemical Society 114, no. 11 (1967): 279C-279C.
- [4] Gall, L. "Über ein neues Gerät zur Schnellen Bestimmung Spezifischer Oberflächen." Angew. Mess Regeltechn. 4 (1964): 107-107.
- [5] Haul, R., and G. Dümbgen. "Vereinfachte Methode zur Messung von Oberflächengrößen durch Gasadsorption." Chemie Ingenieur Technik 32, no. 5 (1960): 349-354
- [6] POWERS T.C., BROWNYARD T.L. "Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. Res. Lab. Portland Cement Ass. Bull., 22, 1948.
- [7] POWERS T.C. Physical properties of cement paste. Proc. 4th Int. Symp. on the Chemistry of Cement. Nat. Bureau of Standards. Wash. D C , 1960.
- [8] Feldman, R. F., and P. J. Sereda. "A new model for hydrated Portland cement and its practical implications." Engineering Journal 53, no. 8-9 (1970): 53-59.
- [9] Brunauer, Stephen, Ivan Odler, and Marvin Yudenfreund. "The new model of hardened Portland cement paste." Highway Research Record 328 (1970).
- [10] Haynes, J. M. "Use of krypton for surface area measurements." The Journal of Physical Chemistry 66, no. 1 (1962): 182-185.
- [11] Sing, K. S. W., and D. Swallow. "The determination of specific surface area by low-temperature krypton adsorption." In Proc. Brit. Ceram. Soc, vol. 39. 1965.
- [12] Fagerlund, Göran. "Determination of specific surface by the BET method." Materials and structures 6, no. 3 (1973): 239-245.
- [13] Fagerlund, Göran. "Determination of specific surface by the BET method." Materials and structures 6, no. 3 (1973): 239-245.
- [14] NELSON F.M., EGGERTSEN F.T. - - Analyt. Chem., 30 (1963), 1387.

به حرارت خالص جذب است. هنگامی که این مقدار بسیار بزرگ باشد جاذب بیش‌تر شبیه جامد است تا مایع. این مشکل با جزئیات بیش‌تری توسط گرگ [۳] و بروخوف [۸] مطرح شده است.

۶ نتیجه‌گیری

روش‌های دینامیکی اندازه‌گیری سطح ویژه BET به عنوان جایگزین روش‌های استاتیک جهت انجام سریع‌تر اندازه‌گیری طراحی و پیاده‌سازی شده‌اند. اینس یک فاکتور اصلاحی برای مدل BET یک اندازه‌گیری برای محاسبات و عدم امکان اندازه‌گیری تخلخل‌ها با این روش است. نتایج حاصل از روش اینس با تئوری BET برای مواد با سطح ویژه $5m^2/g$ یا بالاتر مطابقت دارد. لانگ اصلاحیه‌ای با نرخ جریان بسیار کم ارائه کرد که نتایج دقیق‌تری از سطح ویژه به دست آورد. روش نلسون و اگرتسن برای تعیین سطح ویژه آرایه گردید. این روش را می‌توان به عنوان یک روش کروماتوگرافی گازی در نظر گرفت. در این روش محاسبات توزیع اندازه تخلخل‌ها با دقت بالا امکان‌پذیر می‌باشد. هاول و دامبگن روشی ساده برای محاسبه‌ی جذب نیتروژن ارائه کردند. در این روش نیز سطح ویژه با استفاده از تئوری BET محاسبه می‌شود. اندازه‌گیری صحیح سطح ویژه و تخلخل نیازمند انتخاب مناسب جاذب‌ها می‌باشد. به طور مثال در زمینه مصالح ساختمانی می‌بایست ایزوترم از نوع II و IV باشد. هم‌چنین ایزوترم نوع I که برای جامدات میکرومتخلخل کاربرد دارد. سطح ویژه محاسبه شده عمدتاً به نوع جاذب به علت متفاوت بودن توانایی نفوذ جاذب‌های مختلف بستگی دارد.

مراجع

- [1] Innes, W.B., Apparatus and Procedure for Rapid Automatic Adsorption, Surface Area, and Pore Volume Mea-

