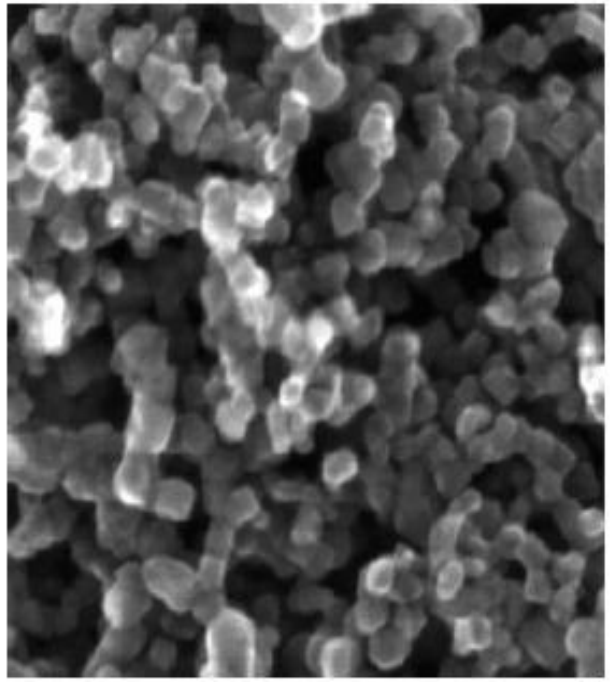
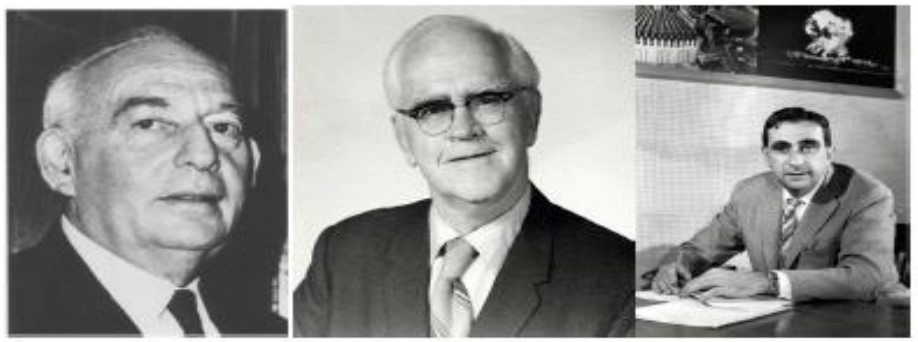
Determination of the surface area by the BET method



Overview



Named after Stephen Brunauer, P.H. Emmet and Edward Teller

Developed in 1938

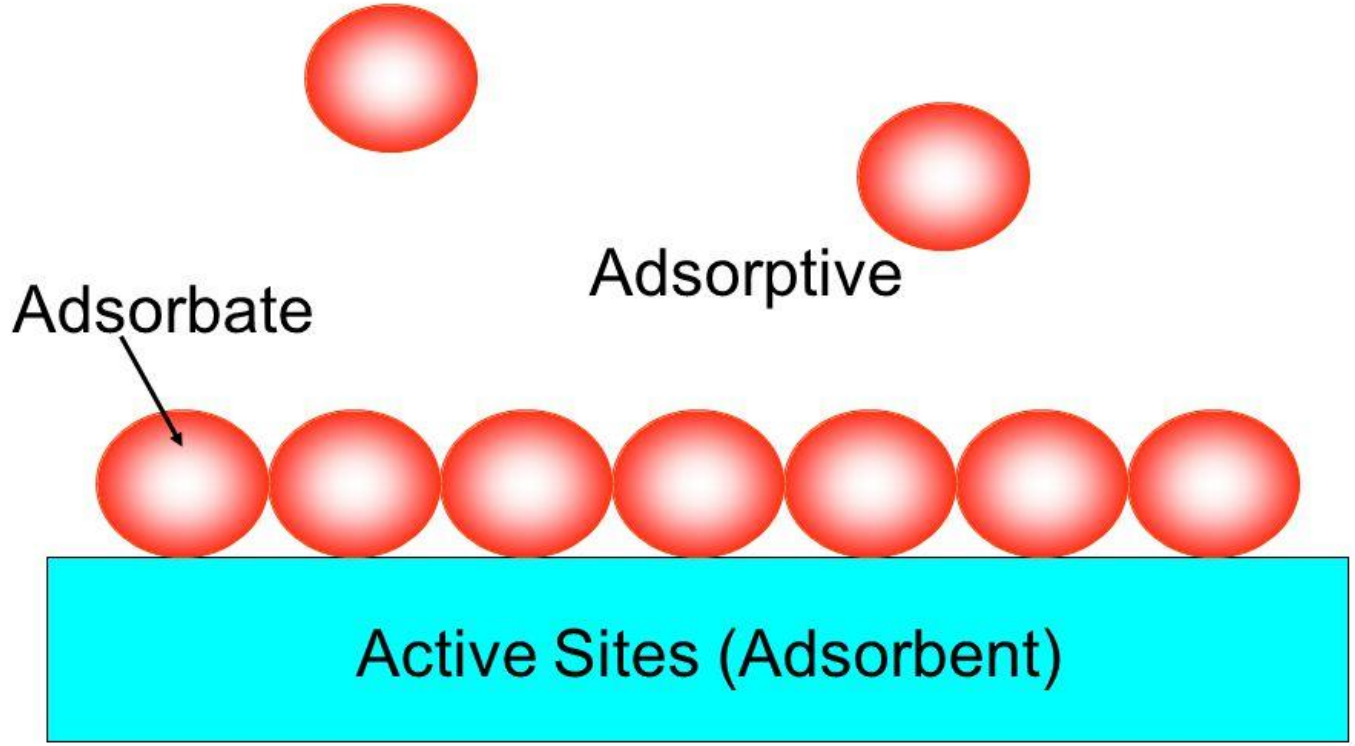
They were working on ammonia catalysts

First method to measure the specific surface of finely divided and porous solids

جذب ایزوترم
Absorption Isotherm

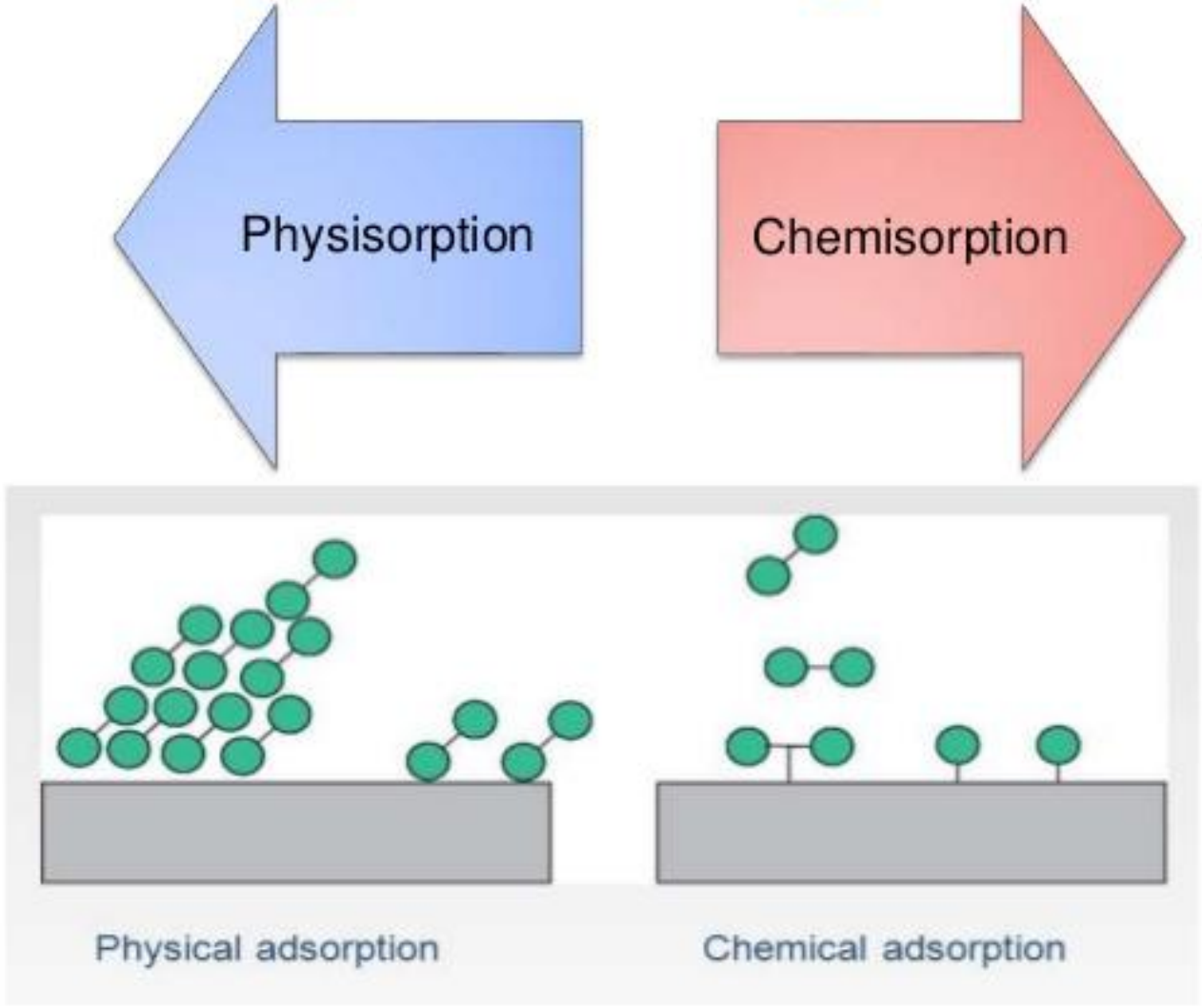
یک رابطه ریاضی(تجربی یا تحلیلی) است که مقدار تعادلی ماده(معمولاً گاز) جذب شده بصورت شیمیایی یا فیزیکی بر روی سطح یک جامد معین را با تغییرات فشار گاز در دمای ثابت بیان می کند.

Adsorption Process



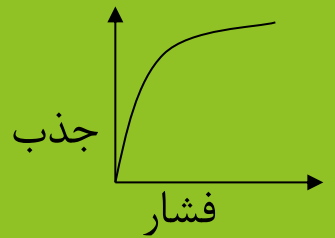
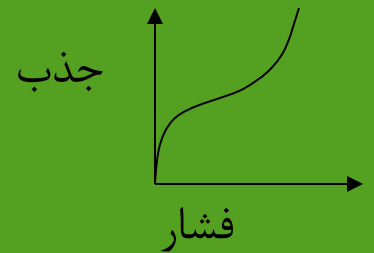
© 2004 Quantachrome Instruments

Types of Adsorption



انواع جذب سطحی گاز روی سطح جامد

جذب شیمیایی	جذب فیزیکی
نیروی جاذبه بین اتم های سطحی و جذب شونده بسیار قوی است	نیروی جاذبه بین اتم های سطحی و جذب شونده زیاد قوی نیست و از نوع نیرو های واندروالسی می باشد .
گرمای جذب معمولابین ۴۰- و ۴۰۰- کیلوژول برمول است	گرمای جذب معمولا به اندازه ۲۰- کیلوژول برمول است
امکان جذب شامل انرژی فعالسازی می‌گردد	امکان جذب به انرژی فعالسازی نیاز ندارد
میتواند سریع یا آهسته باشد به صورت تک لایه ای است	معمولا سریع است مگراینکه توسط نفوذ گازها در جاذب های سطحی محدود شود به صورت چند لایه ای است

جذب شیمیایی	جذب فیزیکی
جذب شیمیایی برگشت ناپذیر است	جذب فیزیکی برگشت پذیر است
مقدار جذب به جذب شونده و جاذب بستگی دارد	مقدار جذب بیشتر تابعی از جذب شونده است
گزینشی است مثلا گازنیتروژن در دمای اتاق بر روی Fe , Ca ,Ti جذب می شود ولی برروی Ni , Ag جذب نمی شود Cu , Pd	گزینشی نیست و دردماهای به اندازه کافی پایین نزدیک به نقطه جوش گازجذب شونده و پایینترازآن جذب برروی هرجامدی اتفاق می افتد
مقدارجسم جذب شده با افزایش فشار کاهش می یابد . 	مقدارجسم جذب شده با افزایش فشار افزایش می یابد. 

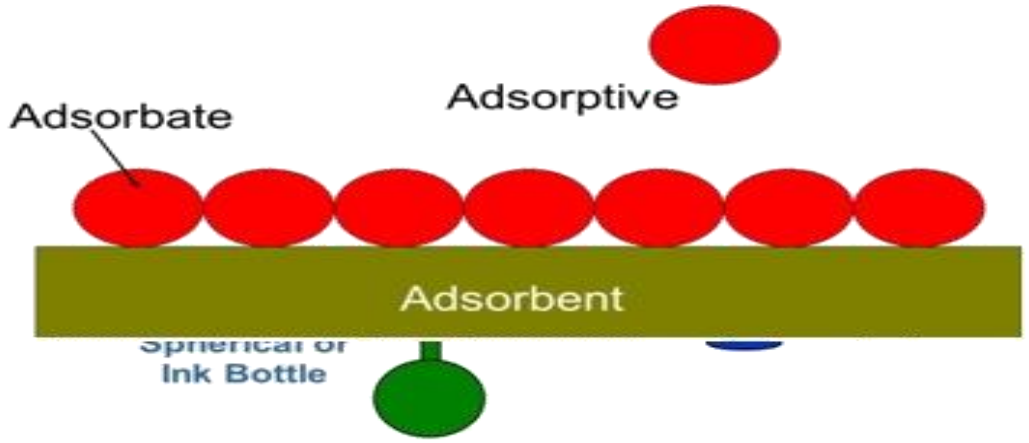
برخی از متداولترین مدلهای ارائه شده برای جذب ایزوترم

- ایزوترم جذب لانگمویر-Monolayer Adsorption
- ایزوترم جذب -Multilayer Adsorption-BET
- ایزوترم جذب تمکین
- ایزوترم جذب فروندلیش

تئوری جذب لانگمویر

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

1) سطح جسم جامد یک سطح کاملا یکنواخت و همگن است و تمام مکان‌ها اولویت یکسان برای جذب دارند.
2) هر مکان بیشتر از یک مولکول جذب نمی‌کند، در چنین شرایطی یک تک لایه از مولکول‌ها بر روی سطح جسم جامد جذب خواهد شد.
3) مولکول‌های گاز جذب شده در فاز بخار یک رفتار ایده‌آل دارند، یعنی هیچ بر همکنشی بین مولکول‌های گاز با هم و با سطح جاذب وجود ندارد.
4) تمام مولکول‌ها با مکانیزمی مشابه هم جذب سطح می‌شوند.

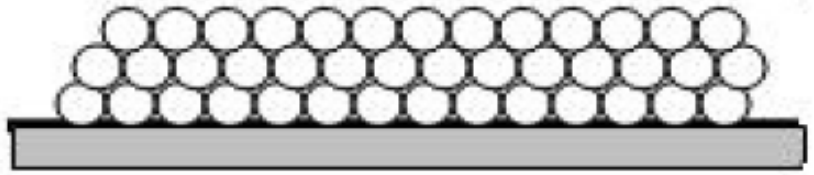


BET Theory

در عمل ساز و کار جذب به دلیل یکنواخت نبودن سطح جاذب و برهم کنش مولکولهای گاز با یکدیگر و سطح جاذب، به شکل تک لایه نیست و معمولاً چند لایه است.

در تئوری BET از روش جذب فیزیکی استفاده می شود.

از این رو تئوری جذب BET برای شرایط جذب چند لایه جهت رفع نقص تئوری لانگمیر ارائه گردید.

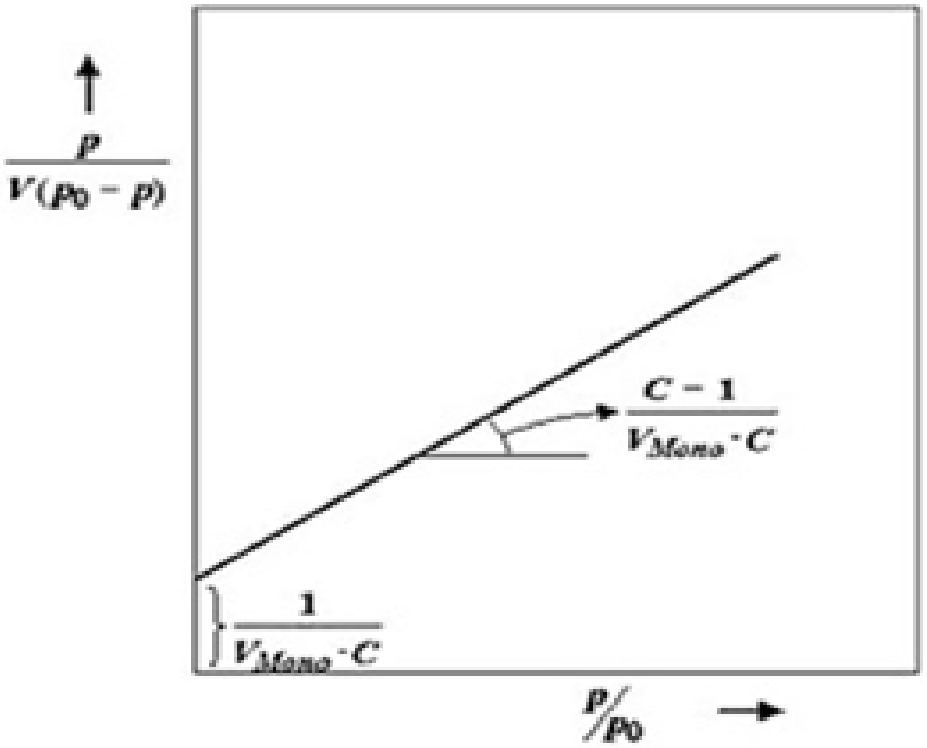


Multilayer

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

BET معادله



- معادله BET:

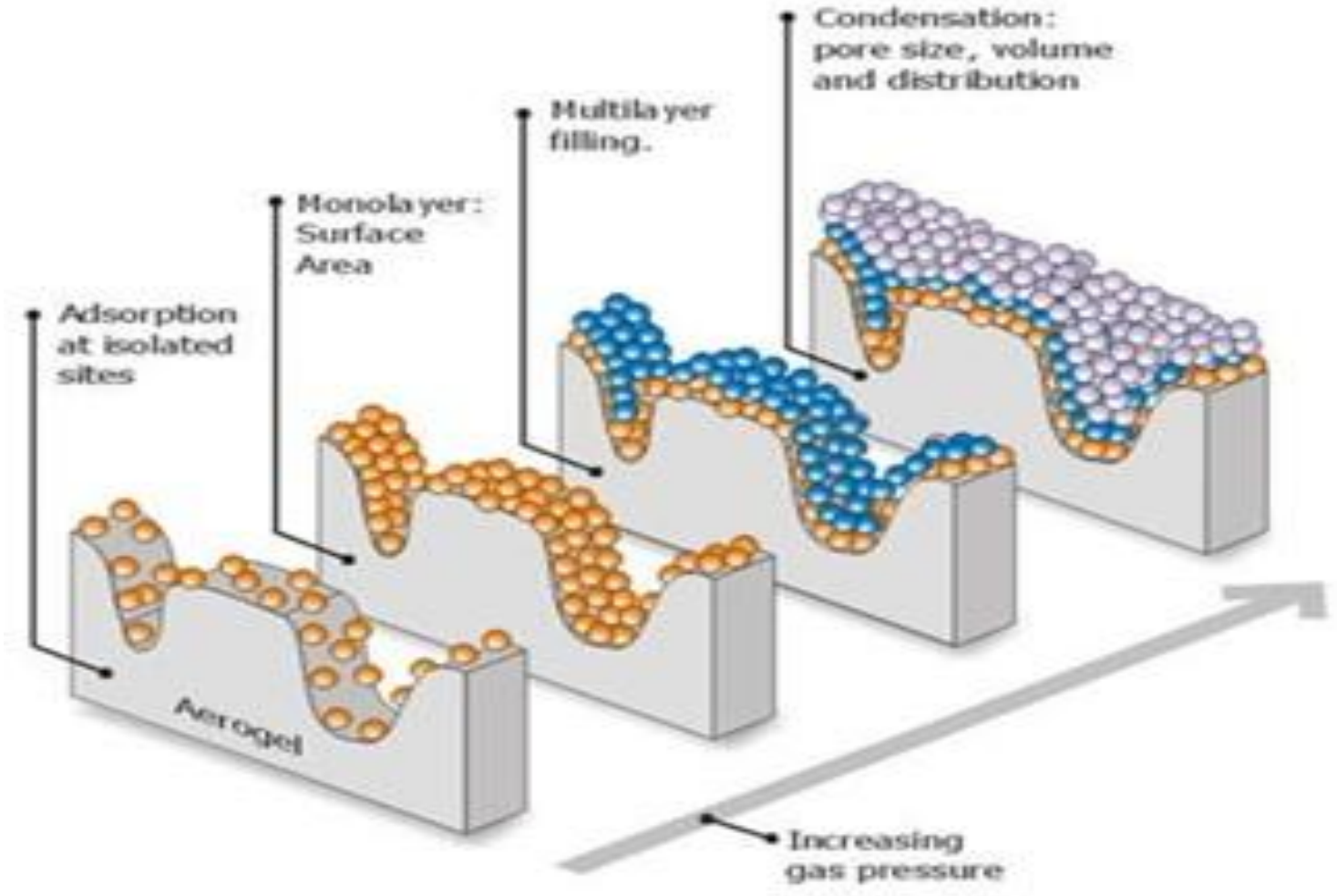
$$\frac{1}{\left[V_a\left(\frac{P_.}{P}-1\right)\right]}=\frac{C-1}{V_mC}\times\frac{P}{P_.}+\frac{1}{V_mC}$$

- P = فشار جزئی گاز جذب شده(دردمای۷۷/۴k بر حسب پاسکال)
- Po= فشار اشباع گاز جذب شده(پاسکال)
- Va= حجم گاز جذب شده در شرایط دما و فشار استاندارد(میلی لیتر)
- Vm= 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

نمودارهای جذب و واجذب همدما
Adsorption/Desorption Isotherm

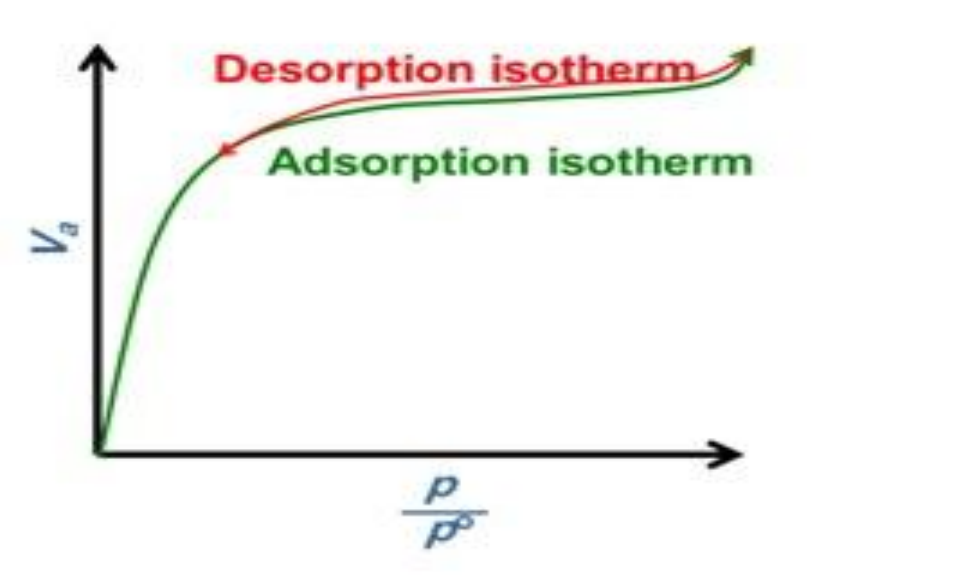
منحنی ای که تغییرات مقدار ماده جذب شده برحسب فشار و یا غلظت در یک دمای ثابت را نشان می دهد، هم دمای جذب سطحی گفته می‌شود .

Pore filling



ایزوترم جذب

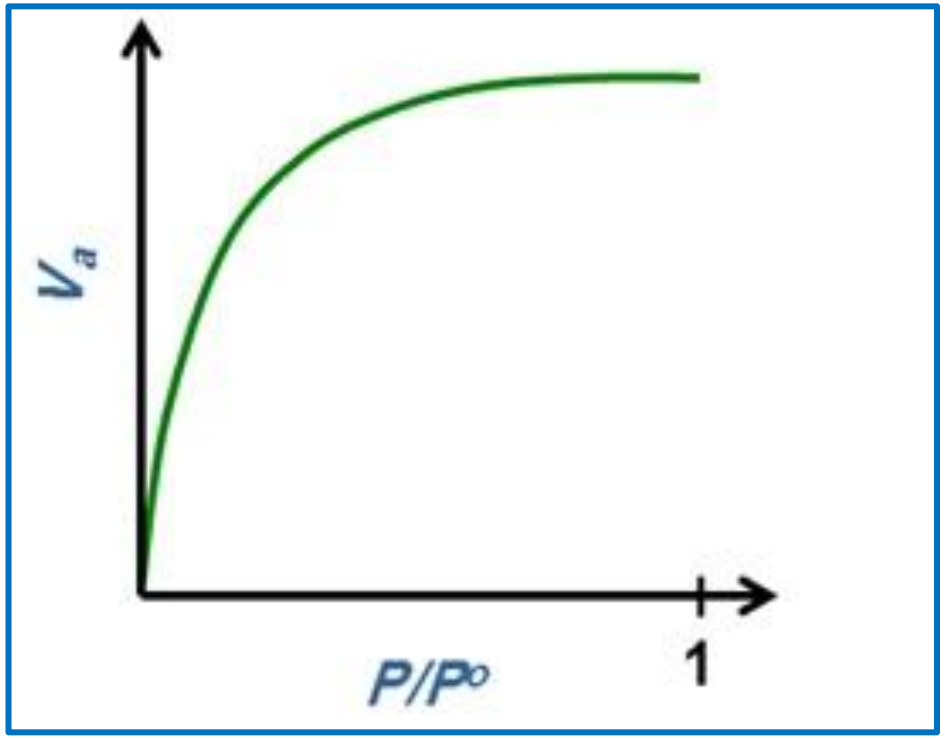
- جذب معمولا از طریق ایزوترم‌هایی بیان می شود که معادل میزان ماده جذب شونده روی سطح جاذب است و تابعی از میزان فشار یا غلظت ماده جذب شونده در شرایط دمای ثابت می‌باشد. ایزوترم‌های جذب به شش گروه طبقه‌بندی می شوند.



- 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.

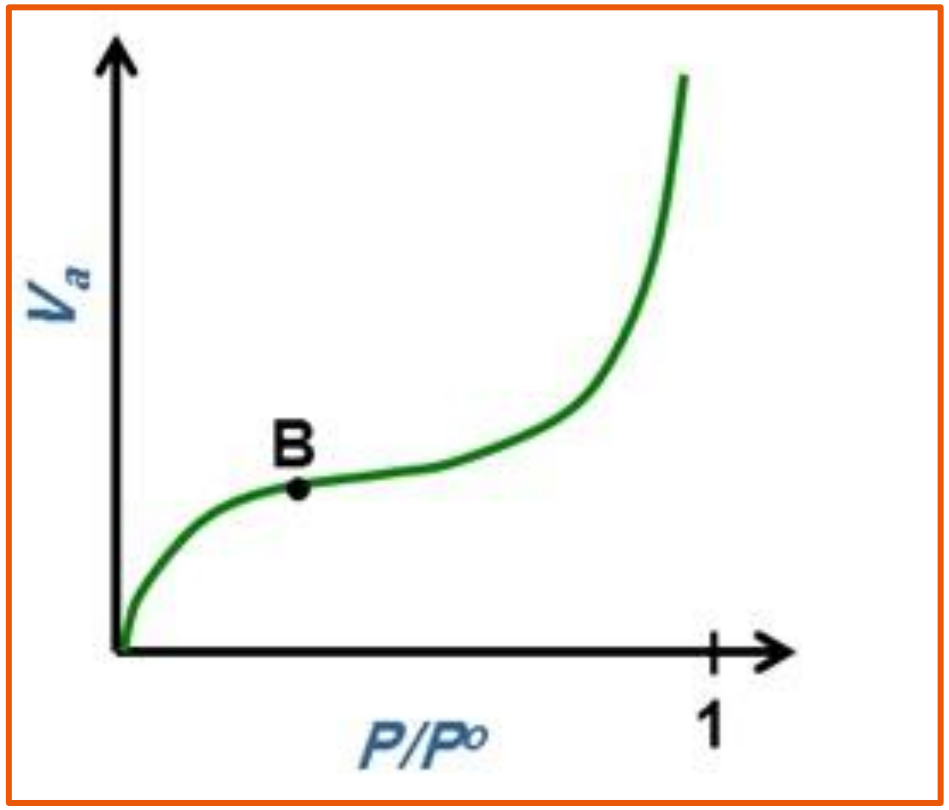
ایزوترم جذب نوع I

- این نوع ایزوترم که اغلب با نام لانگمویر خوانده می‌شود، به ندرت در مواد غیر متخلخل دیده می‌شود و برای ترکیباتی که دارای حفره‌های بسیار ریزی هستند (۲ nm >)، مناسب است.



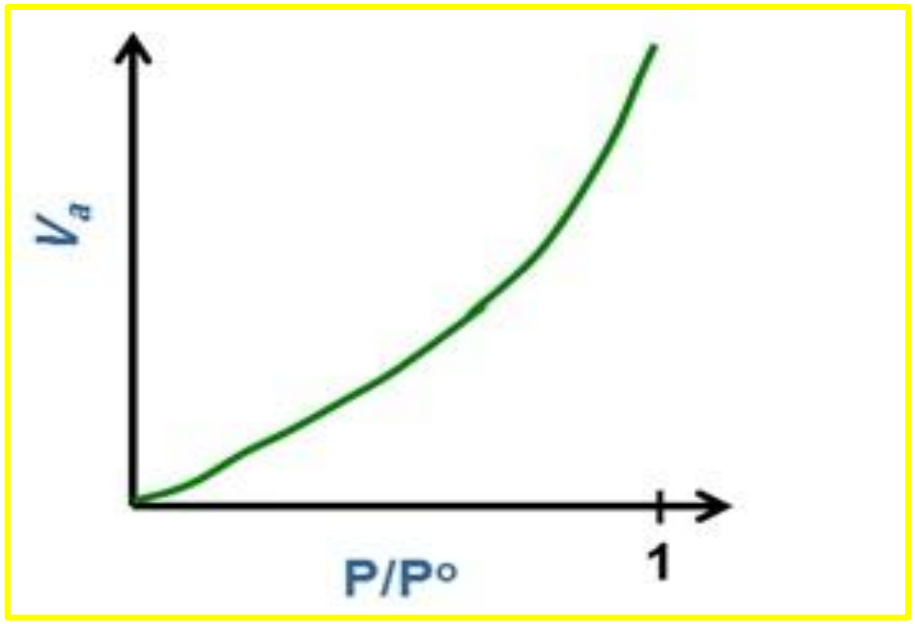
ایزوترم جذب نوع II

- 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. از این نمودار در روش BET استفاده می گردد.



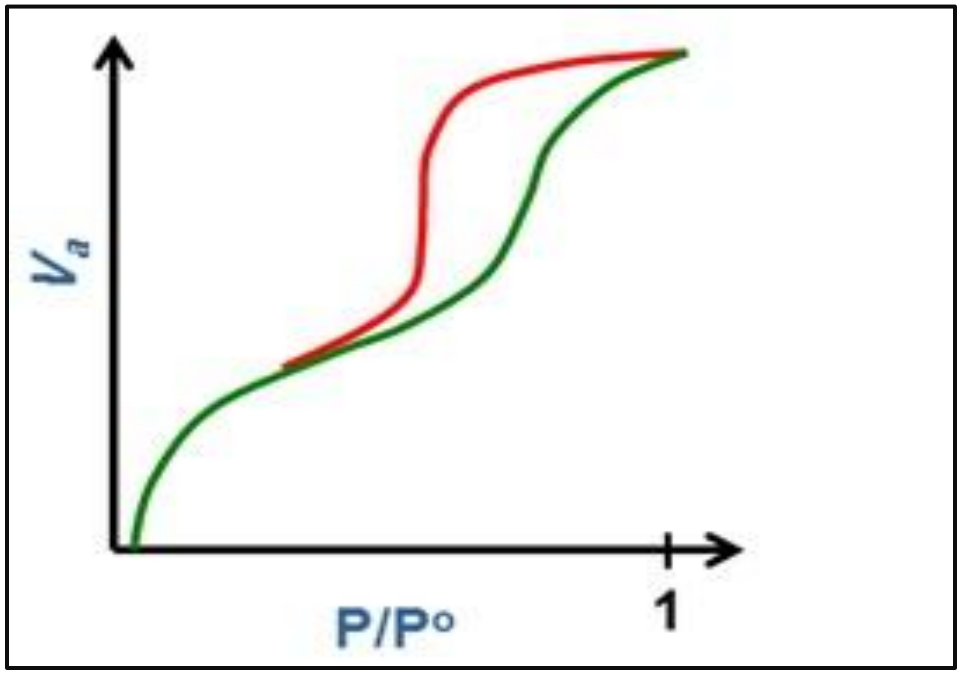
ایزوترم جذب نوعIII

- 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.



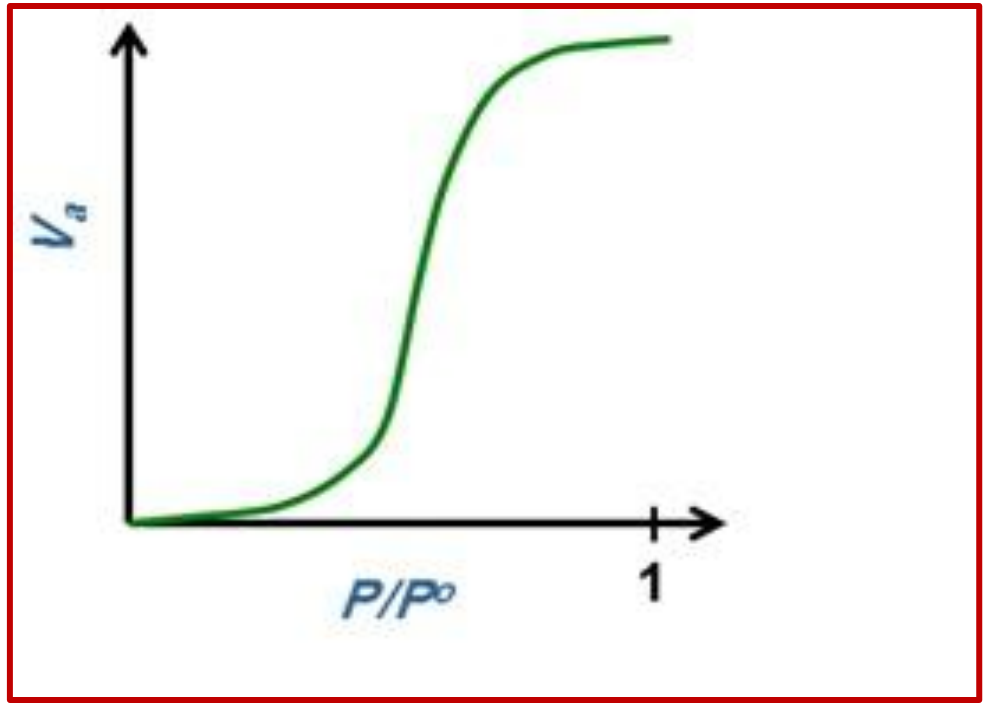
ایزوترم جذب نوع IV

- 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 مویین است که در این حالت میزان جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و ماده جذب شونده روی سطح متراکم می‌شود.



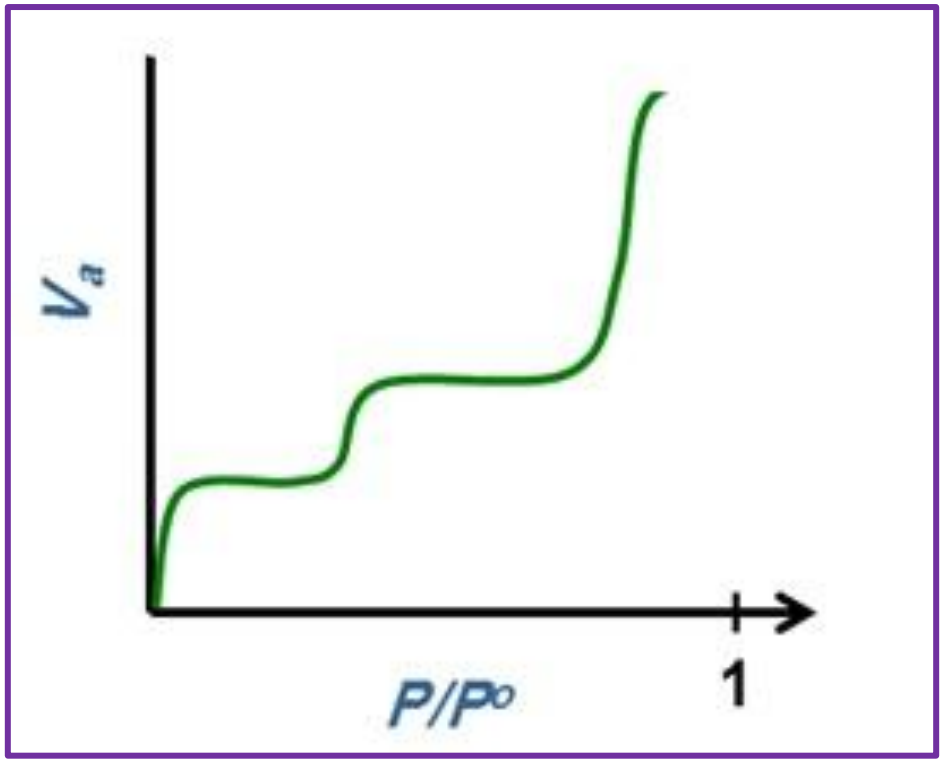
ایزوترم جذب نوع V

- 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/Pبسیار 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.



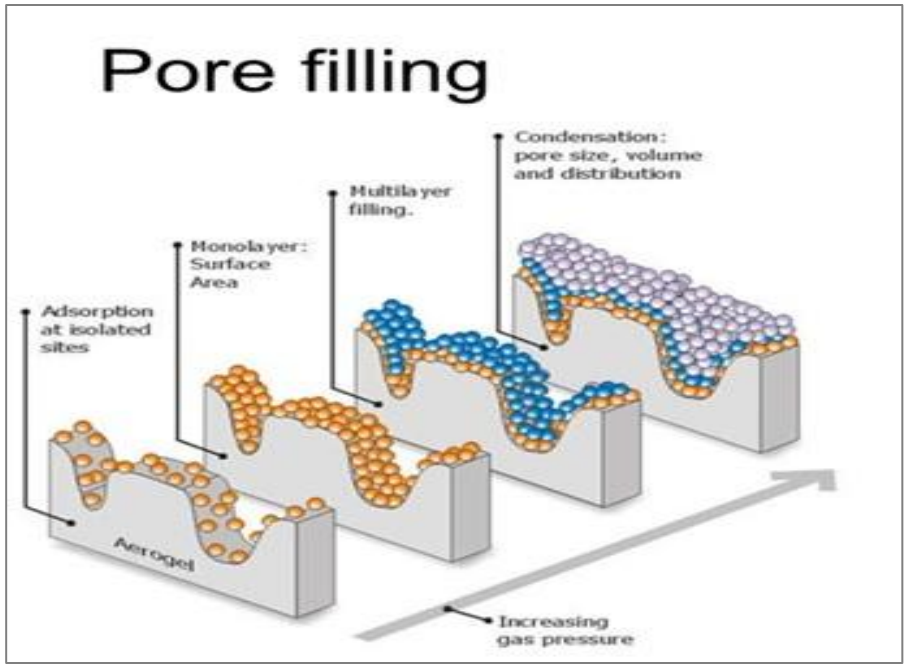
- مناسب‌ترین مواد برای این روش، گازها یا بخار برخی از مواد هستند که ابعاد مولکولی کوچک دارند و می‌توانند به داخل منافذی با ابعاد چند ده نانومتر نفوذ کنند. در روش BET از هر نوع گاز خنثي كه قابليت متراكم شده دارد را مي توان استفاده كرد.
- اما براي اطمينان از گازهايي استفاده مي شود كه اندازه مولكولهاي آن كوچك و كروي باشد و در دماي آزمايش به راحتي كنترل گردد.
- گاز كريپتون، آرگون و نيتروژن انتخاب مناسبي براي اين منظور هستند. ولي به دليل ارزان بودن و خلوص بالاي نيتروژن، بيشتر از اين گاز استفاده مي‌شود.

آماده‌سازی نمونه

- ۱- خشک‌کردن وگاز زدایی(Degas)، که میزان دما و زمان لازم جهت آماده‌سازی به نوع و مشخصات نمونه بستگی دارد. این عمل هم بر روی نمونه و هم بر روی ظرف اندازه‌گیری انجام می‌شود.
- ۲- خنک کردن نمونه تا دمای مایع شدن گاز نیتروژن
- ۳-نمونه و ظرف اندازه گیری تحت خلاء قرار می‌گیرند.
- ۳- 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.
- ۴- 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 ۲۰۰-۰/۵ نانومتر و سطوح ویژه حداقل ۱ مترمربع برگرم 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.

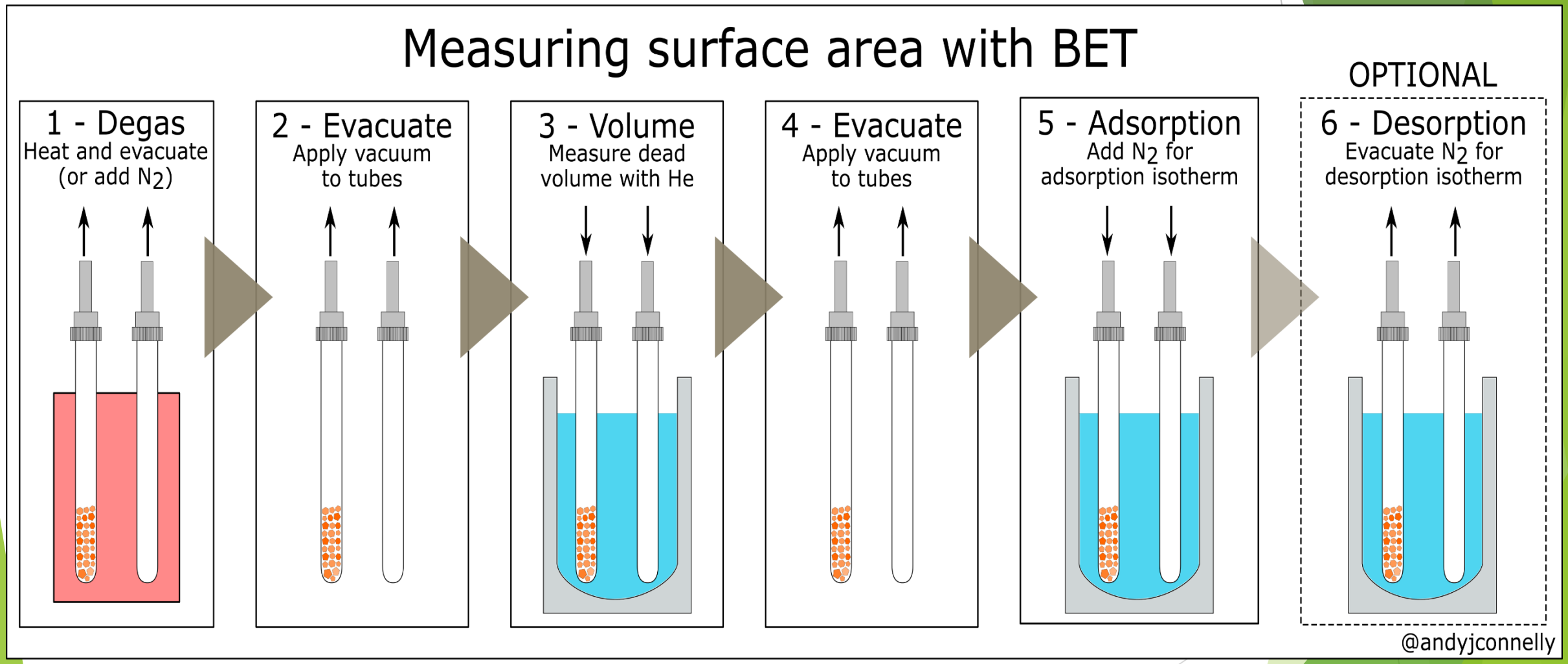


فرایند جذب با
افزایش فشار گاز

روش انجام آنالیز

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

Measuring surface area with BET



روش انجام آنالیز

- سطح نیتروژن باید به طور مرتب چک شود.
- قبل از شروع آزمایش لازم است نوع ماده، فشار اشباع (۷۳۸.۵۲ mmHg) و نرخ خلا به دستگاه داده‌شود.
- بعد از اتمام تست، پودر داخل لوله آزمایش خارج می‌شود. سپس لوله با آب و حمام آلتراسونیک شستشو داده شده و در آون با دمای ۶۰ خشک می‌گردد.

محدودیت‌های روش BET

- روش BET یک روش تخمینی است و از این جهت که در آن فرض می‌شود جذب در لایه nام، هنگامی روی می‌دهد که لایه n-1 کاملاً پر شده باشد، مورد انتقاد جدی است.

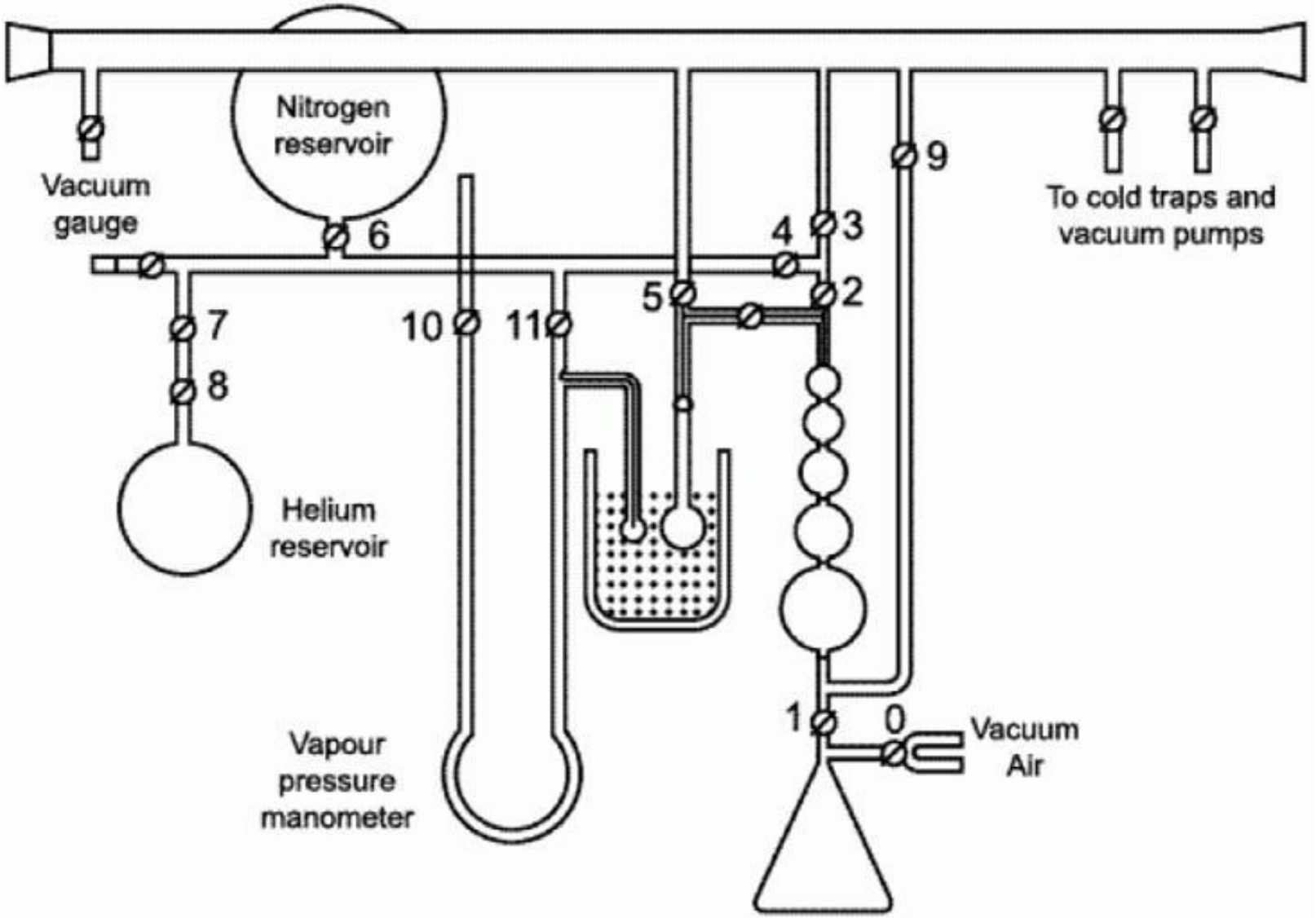
برای رفع این ایراد، لازم است ثابت C با توجه به برخی از پارامترهای تجربی، تصحیح شود. که انجام این اصلاحات، میزان مساحت سطح محاسبه شده را چندان دچار تغییر نمی‌کند:

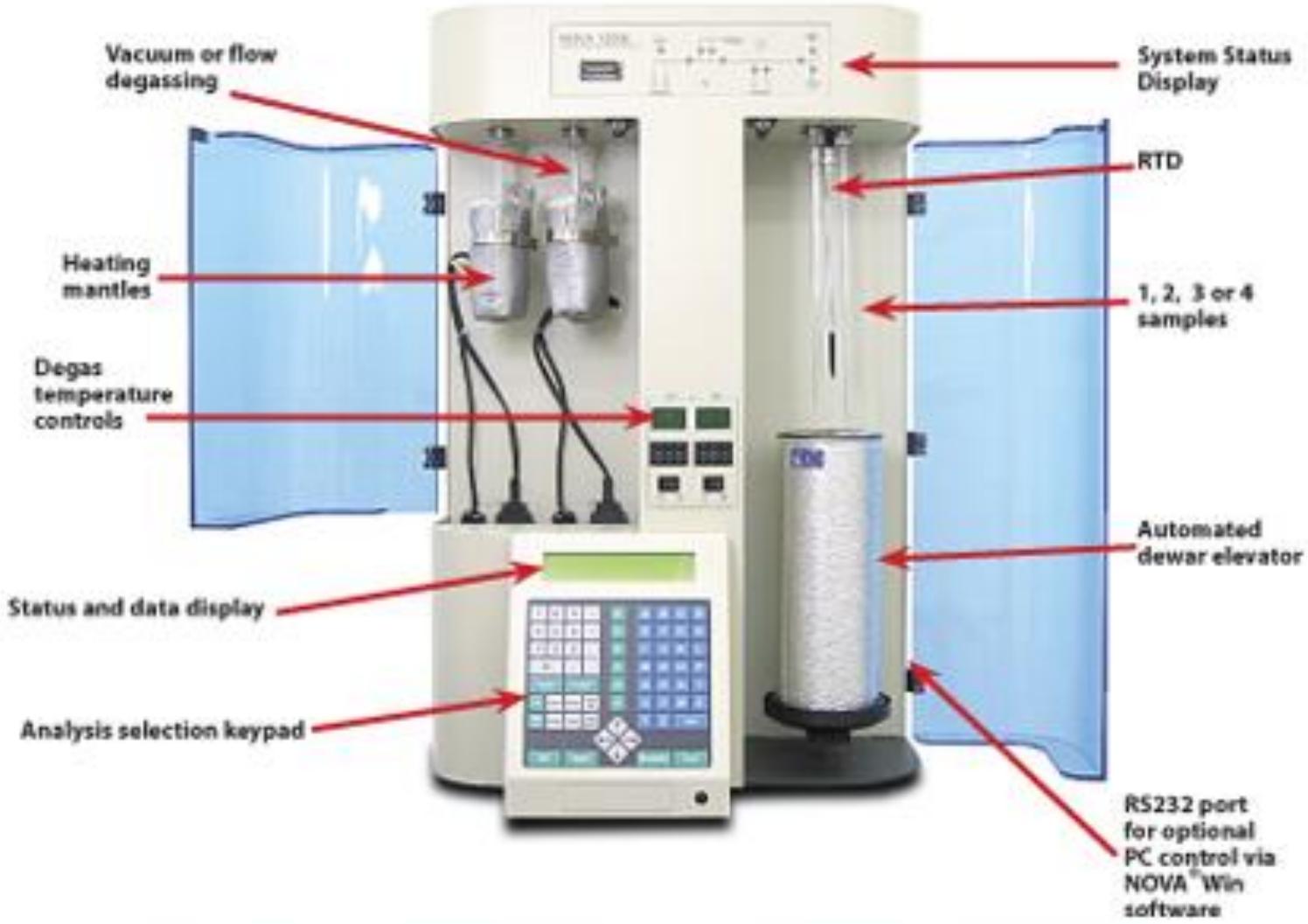
- هنگامی که فشار نسبی بین ۰/۰۵ و ۰/۳ است، در بیشتر موارد، جذب چند لایه‌ای اتفاق نمی‌افتد و داده‌های جذب، تطابق خوبی با معادله BET نشان می‌دهند و معمولاً می‌توان اندازه‌گیری مساحت سطح را با دقت انجام داد.
- هنگامی که مقدار بالاتر از حد فوق باشد، پیچیدگی‌هایی ناشی از انجام جذب در بیش از یک لایه و یا انجام 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.


Nitrogen reservoir
Vacuum gauge
6
9
To cold traps and vacuum pumps
4
3
5
2
7
10
11
8
Helium reservoir
Vapour pressure manometer
1
0
Vacuum Air

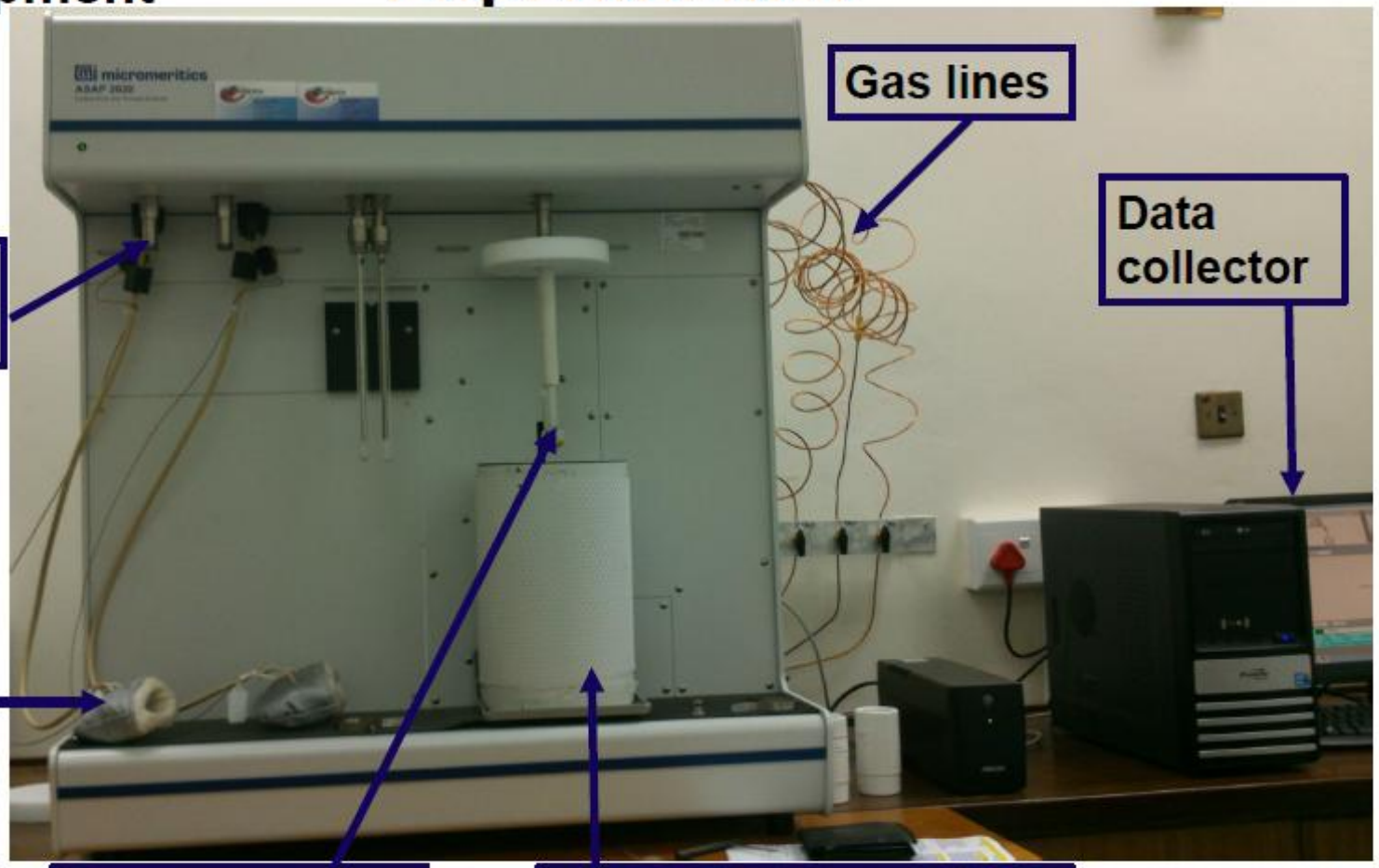


Rear of Instrument: RS 232 Port for PC Control via NOVAWin 2.0 Printer Port

NOVA 2000e

Experimental

BET Equipment



RHODES UNIVERSITY
Where leaders learn

THANK
YOU