

فصل ۵: روش‌های مشخصه‌یابی نانومواد

بخش ۵-۴: روش‌های اندازه‌گیری سطح ویژه

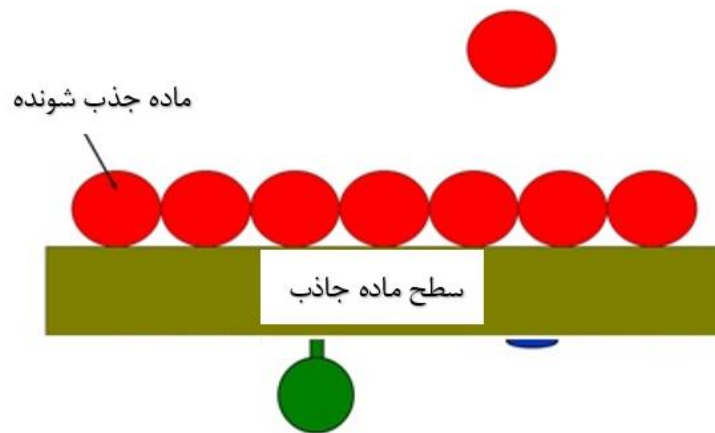
نویسنده: مینا شریفی

مقدمه

برای مشاهده سطح نمونه همواره می‌توان از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی استفاده کرد، در حالی که میزان سطح ویژه، حجم و اندازه حفرات را با این ابزار نمی‌توان اندازه‌گیری کرد. از طرفی برای به کارگیری موادی همچون کاتالیست‌ها، جاذب‌ها، داروها و... نیاز به دانستن دقیق سطح ماده حس می‌شود. بدین منظور روشی بر پایه جذب یک ماده ی جذب شونده بر سطح نمونه ابداع شده است. اگر یک لایه کامل از مولکول‌های گازی روی سطح تشکیل شود، با توجه به حجم و اندازه مولکول‌های جذب شده، مساحت کل نمونه محاسبه خواهد شد. به طور کلی فرآیند جذب به دو صورت فیزیکی و شیمیایی صورت می‌گیرد. در جذب فیزیکی، برهمکنش مولکول‌ها با نیروی ضعیف واندروالس است اما در جذب شیمیایی مولکول‌های گازی با سطح پیوند شیمیایی برقرار می‌کنند. اندازه‌گیری سطح به روش BET و بر اساس تئوری جذب لانگمویر توسط سه دانشمند برونر، امت و تالر ارائه شده‌است.

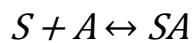
۱. تئوری جذب لانگمویر

این تئوری بر اساس جذب فیزیکی و هم‌دمای تک‌لایه‌ای از مولکول‌های گازی بر سطح جامد بیان شده که در شکل زیر، شماتیک این فرآیند ترسیم شده است.



شکل ۱- جذب تک لایه مولکول‌های گاز بر سطح

استوکیومتری جذب سطحی مدل لانگمویر را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



A مولکول‌های جذب شده، S جایگاه جذب و SA ماده‌ی جذب شده روی سطح است. در ادامه معادله‌ی جذب لانگمویر آمده‌است. در این رابطه θ کسر سطح پوشش داده شده، P فشار یا غلظت گاز و K ثابت تعادل واکنش جذب است.

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

این معادله با فرضیات ساده کننده زیر بیان شده است:

۱. سطح جامد کاملاً همگن بوده و تمام مکان‌های جذب مولکولی شبیه به هم اند و هیچ گونه اولییتی بین مکان‌های جذب وجود ندارد.

۲. هر یک از مکان‌های جذب، فقط یک مولکول را جذب کرده و همواره تک لایه‌ای از مولکول‌ها بر سطح جذب می‌شوند.

۳. مکانیزم جذب بر روی سطح برای همه مولکول‌ها یکسان است.

۴. هیچ گونه برهم کنشی بین مولکول‌های گاز با هم و یا سطح وجود ندارد.

۵. سرعت جذب و واجذب برابر است.

در عمل شرایط بالا عملی نشده و مولکول‌ها روی سطحی ناهموار و پر از نقایص جذب می‌شوند که در همین حین با یکدیگر می‌توانند واکنش دهند و به جای تشکیل تک لایه، چندلایه مولکولی روی سطح ایجاد شود. تئوری جذب BET برای رفع نقص تئوری لانگمویر در شرایط جذب چندلایه مولکولی بر سطح ارائه شد.

۲. تئوری جذب BET

این تئوری بر پایه تئوری لانگمویر ولی گسترش یافته آن است و بر اساس جذب چندلایه‌ای مولکول‌های گاز بر سطح جامد استوار است. اساس کار این روش اندازه‌گیری حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ۷۷ درجه کلون است. سلول حاوی نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع قرار گرفته و فشار گاز نیتروژن به تدریج افزایش می‌یابد. در هر مرحله میزان حجم گاز جذب شده محاسبه می‌شود. همچنین با کاهش فشار گاز، مولکول‌های نیتروژن از سطح واجذب شده و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژنی که جذب و واجذب شده بر اساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم می‌شود. منحنی BET بدست آمده خطی است و سطح ویژه ماده از آن استخراج می‌شود.

۳. نحوه‌ی اندازه‌گیری سطح ویژه

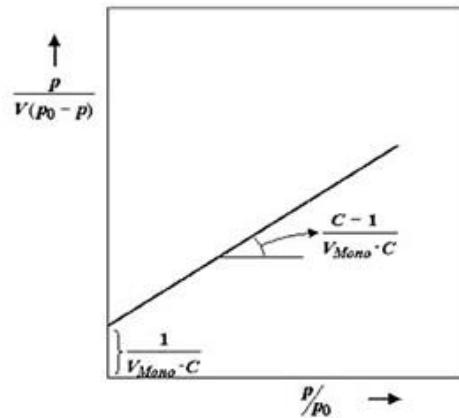
معادله BET به صورت زیر بیان می‌شود:

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

در این رابطه، P فشار گاز در حالت تعادل، P_0 فشاری است که در آن عمل اشباع گاز جذب شونده صورت می‌گیرد. V_a حجم حجم جذب شده در شرایط استاندارد و V_m حجم گاز جذب شده برای تشکیل یک لایه روی سطح نمونه است. فشار بر حسب پاسکال و حجم بر حسب میلی لیتر بیان می‌شود. ثابت C وابسته به آنتالپی جذب گاز در لایه اول و دوم است و طبق رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

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

بنابراین، منحنی V/V_m و P/P_0 در مقادیر مختلف C رسم کرد (شکل ۲).



شکل ۲- منحنی BET

معادله زیر برای محاسبه حجم گاز نیتروژن که به صورت تک مولکولی در شرایط استاندارد جذب سطحی می‌شود، استفاده می‌شود:

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

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

I عرض از مبدا نمودار BET و A شیب نمودار BET است. V_m به دست آمده از رابطه بالا را روش چند

نقطه‌ای می‌نامند. در نهایت سطح ویژه ماده به کمک رابطه زیر به دست می‌آید:

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

N عدد آووگادرو، a سطح مقطع موثر یک مولکول جذب شده بر حسب میلی‌متر مربع، m جرم نمونه تست شده بر حسب گرم و ۲۲۴۰۰ حجم اشغال شده توسط ۱ مول گاز جذب شده در حالت استاندارد بر حسب میلی لیتر می‌باشد. مقدار a برای گازهای مختلف در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- مقادیر سطح مقطع موثر مولکول‌های مختلف در فرآیند جذب

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

لازم به ذکر است روش BET روشی تخمینی است و ضعف آن این است که طبق فرض، جذب در لایه بالاتر هنگامی روی می‌دهد که لایه قبلی آن به طور کامل پر شده باشد. برای رفع این مشکل، بایستی ثابت C با توجه به اطلاعات تجربی تصحیح شود. برای تنظیم و مدرج کردن دستگاه BET، با تزریق حجم مشخصی از گاز نیتروژن به دستگاه و مقایسه آن با حجم جذب شده، مقدار گاز جذب شده تعیین می‌شود.

۴. نحوه آماده سازی نمونه

معمولاً ۰٫۱ تا ۰٫۲ گرم از نمونه برای آنالیز استفاده می‌شود. هرچه سطح موثر نمونه کمتر باشد، به وزن بیشتری از نمونه نیاز داریم. ابتدا نمونه باید به طور کامل خشک و گاز زدایی شود. به همین دلیل نمونه‌ها در دمای ۱۸۰-۱۹۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ الی ۱۵ دقیقه تحت خلا حرارت می‌بینند تا کلیه مولکول‌هایی

که می‌تواند سطح را پر کند خارج شوند. سپس نمونه تا دمای نیتروژن مایع سرد خواهد شد. در این مرحله از آماده سازی، تغییر وزن نمونه‌ها نیز اندازه‌گیری می‌شود. به طوری که ابتدا لوله آزمایش به همراه قفسه و چوب پنبه آن وزن شده و سپس پودر به آن اضافه شده و لوله‌های حاوی نمونه توزین می‌شود. در نهایت پس از اتمام مرحله گاز زدایی و خنک شدن، وزن نمونه‌ها دوباره اندازه‌گیری می‌شود. در مرحله بعد نمونه در معرض گاز نیتروژن قرار می‌گیرد و با توجه به فشار تعادلی گاز و رابطه گازها، مقدار گاز جذب شده محاسبه می‌شود. این مرحله چندین بار تکرار شده تا میزان حجم جذب شده در فشارهای گوناگون محاسبه و به کمک داده‌های بدست آمده نمودار رسم می‌شود.

۵. منابع

۱. عبدالرضا سیم‌چی، خدیجه خدرلو، مسعود وصالی ناصح "روش‌های شناسایی و مشخصه‌یابی مواد"، چاپ اول، ۱۳۹۲، نشر دانشگاهی کیان
۲. فرزاد حسینی نسب، محسن افسری ولایتی "علوم و فناوری نانو ۲ (روش‌های مشخصه‌یابی)" چاپ اول، تابستان ۱۳۹۴، نشر کوچک آموز