ภาคผนวก ข

เทคนิค BET Surface area

ทฤษฎี BET surface area

BET (อ่านว่า "บีอีที") เป็นชื่อย่อของคน 3 คนคือ Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett และ Edward Teller ที่ได้เสนอแบบจำลองการดูดซับของแก๊สบนพื้นผิวของแข็งในปี ค.ศ. 1938 (พ.ศ. 2481) ทฤษฎีของ BET มีหลักการวิเคราะห์การหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) และการกระจายขนาดของรูพรุน (Pore size distribution) รวมถึงปริมาตรรูพรุนทั้งหมด (total pore volume) โดยได้ศึกษาการ

ดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุดังแสดงในภาพที่ 1 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ดังแสดงในภาพที่ 2 ซึ่งจากผลการศึกษานี้สามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (W)กับความดันสัมพัทธ์ (P/Po) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังนี้

$$\frac{1}{w\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right]} = \frac{1}{W_m C} - \frac{C-1}{W_m C}\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

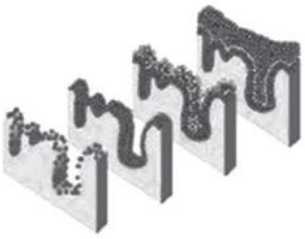
โดย W = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ P/P_O

W_m = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว

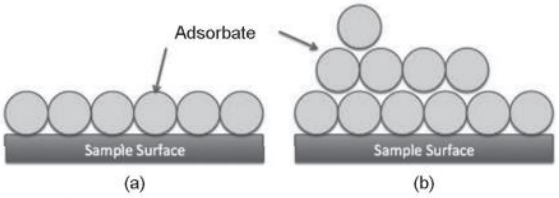
P = ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะทำการทดลอง (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

P_o = ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

C = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ



ภาพที่ ข.1 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ



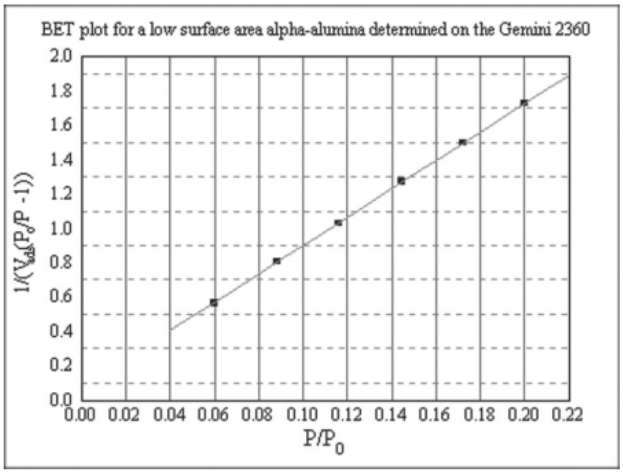
ภาพที่ ข.2 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้น ๆ

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $1/W\,[(P_0/P) - 1]$ กับ P/P_0 จะได้กราฟเส้นตรง ดังแสดงในภาพที่ 3 มีความชัน (slope, s) ดังสมการ ;

$$S = \frac{C-1}{W_m C}$$

และจุดตัดแกน y (y-intercept, i) ดังสมการ ;

$$i = \frac{1}{W_m C}$$



ภาพที่ ข.3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (W_m) คำนวณโดยนำ s และ i แทนค่าในสมการ

$$W_m = \frac{1}{S + i}$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ คำนวณโดยนำ W_m แทนค่าในสมการ

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M}$$

โดย St = พื้นที่ผิวของวัสดุ (หน่วยเป็นตารางเมตร)

N = เลขอาโวกราโดร (6.023 x 1023) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อโมล)

M = น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อโมล)

A_{cs} = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (16.2×10^{-23}) (หน่วยเป็นตารางเมตร)

ค่า S_t ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ (w) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำ เพาะ หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม

$$S = \frac{S_t}{W}$$

ปริมาตรรูพรุนรวม (V_p) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย ($\bar{r}p$) ของวัสดุคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของสมการดังนี้

$$V_p = \frac{W_i}{P}$$

$$\overline{r_p} = \frac{2V_p}{S_t}$$

โดย W_s = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ $(P/P_o) \approx 1$

r = ความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ $(P/P_o) \approx 1$

S_t = พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้

ในการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ดังแสดงในภาพที่ 4 ใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ ส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่วัสดุตัวอย่างแต่ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิง ก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศเพื่อให้ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่น ก่อนจุ่มเซลล์ทั้ง 2 ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้งสองอยู่ในภาวะอุณหภูมิต่ำ จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ทั้ง 2 โดยแก๊สไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างจะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ (P_0) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์

(P/P_o) และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (W) โดยวัสดุตัวอย่าง จากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรก และแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง ($P/P_o \approx 1$) แสดงว่าไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดันสัมพัทธ์และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้ เครื่องทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็น ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน

ภาพที่ ข.4 เครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำ เพาะและปริมาตรรูพรุน