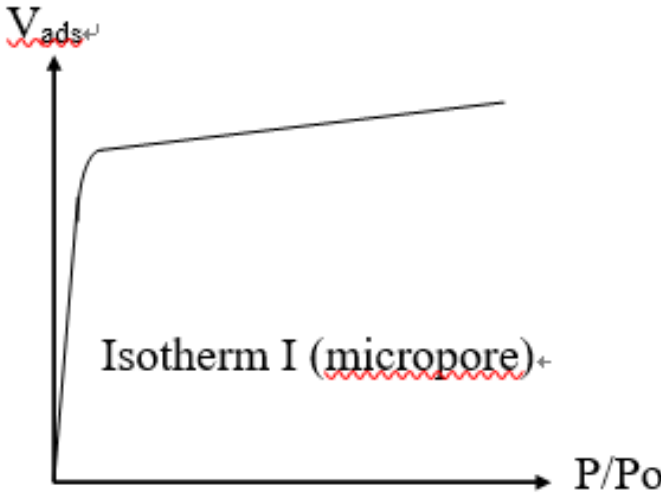



中原大學 薄膜中心 儀器簡介 - 12. BET 微孔洞及表面積分析儀

<p>儀器編號：12</p>	<p>功能</p>
<p>中英文名稱 BET ASAP 2020 微孔洞及表面積分析儀</p> <p>廠牌/型號 ASAP 2020</p>	<p>1. 任何的平面的物質，其在放大的倍數下，所得到的圖像是不規責的表面為，得到表面積的實際面積及相關資訊</p>
<p>圖例</p>	<p>儀器外觀</p>
<p>可看出在一定壓力下孔洞為微孔</p> 	

BET 檢測原理

以真空的理論 $PV=nRT$ 來做探討

P: 壓力

V: 體積

n: 氣體的分子數

RT: 常數

根據凡德瓦爾的發現氮氣(N₂)在液態氮(LN₂)的飽和蒸氣壓最大

凡德瓦爾力 $P/P_0=0.05\sim0.3$

P: 壓力

P₀: 飽和蒸氣壓

而我們根據分子的直徑來計算附著物體表面積的總分子數，即可得知其物體表面積的面積了。



氣體分子的直徑

當然為了達到更精準的數值，而氣體純度的要求必需要達到 99.999%

氮氣的飽和蒸氣壓(P_0)為 740~780mmHg

根據 $P/P_0=0.05\sim 0.3$ ，而假設 $P/P_0=0.1$ ， $P_0=760\text{mmHg}$

則 $P=76\text{mmHg}$

又根據真空的理論 $PV=nRT$

P 由儀器上的壓力計得知、 V 為已知容積、 RT 為氣體常數，則可得知 n 氣體分子的數目。

表面積分析技術，利用存在氣體分子與樣品表面之間的凡德瓦爾作用力，量測系統內的壓力因吸附現象的改變，進而推算出其表面積。

在十九世紀末，廿世紀初，Langmuir 首創 SA(Surface Area)的計算，他認為氣體分子在樣品表面吸附一層後，便不會再吸附；事實上 Langmuir 所假設的計算方程式，僅適用於 Micropore 的樣品 ($<2\text{nm}$)，Isotherm type I (註解 1)；後來 Brunauer，Emmett 以及 Teller 三位化學家則認為氣體分子在吸附於樣品表面一層後，隨著壓力的改變仍會形成多層吸附的現象，但他們認為在形成多層吸附時，氣體分子吸附於單層分子上的機率較多層分子上為高，而多層分子無論是兩層或是三層或更多層的吸附機率則相同，這就是現在大家常用的 BET SA 方程式，BET 適用於 Macropore ($>50\text{nm}$) 或 no pore 樣品，Isotherm Type II；而介於 micropore 及 macropore 之間的樣品孔洞大小，稱之為 mesopore ($2\text{nm} < \text{diameter} < 50\text{nm}$)，Isotherm Type IV。

一般來說，在分析樣品之前必需對樣品進行除氣處理，可施以加熱去除樣品在大氣中吸附的水氣，附著在樣品孔洞內的氣體分子，以及其它的油氣分子等等；接著，對這些分子予以藉由流動的氣體(Carrier gas；如 Model:2300)帶出樣品試管，或著以抽真空系統(Two stage mechanical pump；如 Model:2010)排除。

如此，樣品已達堪實驗狀況，當然；因為我們欲分析的數據是樣品的表面積(平方公尺/克)，所以我們必需以四位天平測得樣品實重(除氣後重量)，然後將樣品試管置於分析槽進行分析。

現在，樣品準備方面已就緒，為求得到一個好的實驗數據，建議檢查其它週邊是否妥當，分析氣體(氮氣)以及回填氣體(氮氣)的壓力設在 15 Psig 以下(一般氣體鋼瓶在一段時間後其壓力會微幅上升)，液氮杯內的液氮存量是否在適當的範圍內(以原廠附的量測工具測量，液面需低於該刻度)。

最後，在先前建立完成的 Sample Information file 內輸入正確的樣品實重後存檔，然後進行實驗。在實驗進行的過程中，系統會進行飽和蒸氣壓 P_0 (註解 2)的測量，熱/冷自由空間(Free Space，註解 3)的量測，以及一連串的抽真空/壓力歸零/測漏等等動作，一般來說，此一部分會花掉將近一個小時的時間(因樣品前處理的狀況而有些許差異)。接著系統會自動控制充填氣體量，以符合我們設定的壓力進行分析；完成了所有的壓力點後，系統也將各壓力點的壓力值及吸附氣體量，儲存在該 Sample Information file 內的 Collected data 表格內，以利未來的各種計算用。

BET 的實驗結果是否可信，先觀察 correction coefficient 值，此值應大於 0.9999 以上，同時， C 值 > 0 且 $Y_{int} > 0$ ；對新樣品進行實驗，則可先做 multipoint SA，若 correction coefficient > 0.9999 ，則代表該樣品的各 single point SA 關連性很高，可直接進行單點 BET 實驗，而且該單點表面積數值正確率很高。

註解 1:在週遭的溫度不變下,壓力相對於吸附的氣體量曲線,稱之為 Isotherm

註解 2:在一個不變的環境條件下,對一密閉空間持續充填氣體,最終會得到一個穩定且最大的壓力值,該壓力稱之為該氣體在該溫度下的飽和蒸氣壓 P_o , P_o 會因環境溫度改變而有些微的變化,同時亦因所在地的大氣壓而異,在海平面之上會隨之下降;實驗過程中, P_o 一般會先下降,經過一段時間後會再上升,因為一開始為液氮的熱傳導現象,使得杯內的溫度下降, P_o 下降;再來因為大氣中的水氣及其他的氣體被吸附,使得液氮的溫度上升, P_o 上升. Ar 在 LN_2 的溫度下的 P_o 為 190 mmHg,所以其實驗數據解析度較 N_2 來得好, Kr 在 LN_2 的溫度下 P_o 則為 2.5 mmHg,所以理上實驗數據應該更好,但 Kr 系統卻不容易實驗,因為 Kr 分子的 CSA(Cross Area)會因吸附樣品而異.

註解 3:樣品試管內的容積扣除樣品的體積之剩餘體積稱之為 Free Space(自由空間(有熱/冷兩個值,樣品試管浸入液氮前後之差別))

附註 1:為何使用 CO_2 當做吸附氣體,因為 $P_o=26142\text{mmHg}$ at 273.15 k,所以即使 $P/P_o=0.01$ 仍為 26mmHg,對於那些有很深的 micropore 樣品,較易填滿.

附註 2:2010 系統平衡時內定值, 2 sec/Calibrate ; 3 sec/warm FS ; 30 sec/cold FS ; 4~10 sec/ P_o ; xx sec/Analysis,當分析氣體為 N_2 時,通常為 10~10 sec.

