**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ**

**ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**«ЛЭТИ» ИМ. В.И. УЛЬЯНОВА (ЛЕНИНА)**

**Кафедра микро- и наноэлектроники**

**ОТЧЕТ ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ №2**

**по дисциплине «Технология инкорпорированных и инкапсулированных микро- и наносистем»**

**Тема: «**АНАЛИЗ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВЫХ И ПОРИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ АДСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ БЭТ»

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Студент гр. 9286 |  | Галякбаров Р. И. |
| Преподаватель |  | Спивак Ю. М. |

Санкт-Петербург

2024

**Цель работы**

Ознакомиться с основными физическими принципами измерения удельной поверхности пористых материалов адсорбционными методами на примере прибора серии Сорби.

**Теоретические сведения**

Адсорбция – процесс самопроизвольного увеличения концентрации вещества на границе раздела фаз (с выделением тепла).

Адсорбент – на ком происходит адсорбция (хозяин), адсорбат уже адсорбированное вещество, находящееся на поверхности или в объеме пор, адсорбтив – способен адсорбироваться, но еще не адсорбирован

Хемосорбция – химическая реакция между адсорбатом и поверхностными атомами или группы адсорбента, при котором молекула адсорбата отдает или получает электрон (гомолитические реакции) или электронные пары (гетеролитические). Физадсорбция – адсорбция только за счет сил межмолекулярного взаимодействия без переноса электрона (как правило обратима).

1). Изотерма адсорбции Генри:



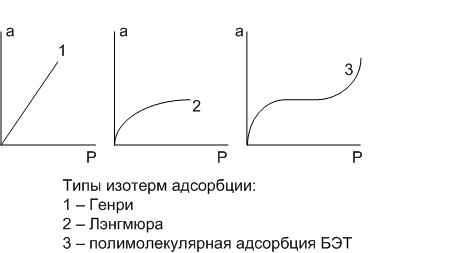


Рисунок 1. Изотермы адсорбции (1- Генри, 2- Ленгмюра, 3- БЭТ)

Где n=NAP/(2πMRT)1/2 число молекул, ударяющихся о единицу поверхности за единицу времени, χ–коэффициент прилипания (относительная доля задерживающихся (“прилипших”) молекул на поверхности).

Это уравнение применимо при минимальных заполнениях поверхности и малых давлениях, когда газ можно рассматривать как идеальный, а число его соударений с поверхностью пропорционально Р.

2). Изотерма адсорбции Ленгмюра

Это уравнение ИА, описывающее ситуации при больших покрытиях. По смыслу вывода, это уравнение мономолекулярной адсорбции на однородной поверхности, полученное без учета взаимодействия адсорбат - адсорбат.

Уравнение Ленгмюра для хемосорбции, сопровождающейся диссоциацией молекул на два фрагмента, каждый из которых занимает один отдельный центр, записывается как



3). Изотерма Фаулера-Гугенгейма

При наличии взаимодействия адсорбированных компонентов и тех же прочих условиях используется уравнение ИА Фаулера-Гугенгейма (ФГ):



В уравнении первый член в квадратных скобках - уравнение Ленгмюра с константой К, характеризующей взаимодействие адсорбат-адсорбент, а константа К1 в экспоненте характеризует межмолекулярное взаимодействие адсорбат-адсорбат в монослое.

4). Полимолекулярная адсорбция (уравнение Френкеля-Хелси-Хилла)



Это уравнение обычно используется при анализе распределения пор по размерам по данным капиллярно-конденсационных измерений.

5). Уравнение БЭТ



емкость заполненного монослоя, С – энергетическая константа, зависящая от теплоты адсорбции, а – общая величина адсорбции, h относительное давление.

Уравнение используется для измерений удельной поверхности.

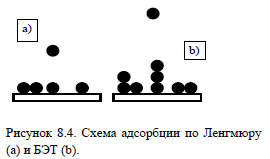


Рисунок . Схема адсорбции по Ленгмюру и БЭТ

Если перенос адсорбтива на поверхность твердого тела осуществляется потоком газа-носителя, принудительно перемещаемого относительно адсорбента, эти методы измерения адсорбции называют проточными или динамическими – эти методы широко используются в экспрессных измерениях. Такой способ исследования реализуется в приборах серии Сорби, в частности, в приборе Сорби MS, используемом в данной работе Преимущество: неразрушающим контроль и отсутствие токсичности. Недостатки: исследование объемной структуры, нужны математические модели.

Определение величины удельной поверхности Sуд на приборах серии Сорби основано на измерении количества газа-адсорбата, сорбируемого на поверхности исследуемого образца при температуре жидкого азота и различных относительных парциальных давлениях Р/Р0 (Р – парциальное давление адсорбата (азот), Р0 – давление насыщенного пара адсорбата при температуре жидкого азота Т= –196°С).

Количество адсорбированного газа можно определить методом тепловой десорбции. Он заключается в том, что, охлаждая образец до температуры кипения жидкого азота (77 К), адсорбцию проводят достаточно длительное время до ее полного завершения. Затем быстро нагревают адсорбер до температуры выше 150 К. При этом газ, адсорбированный на образце, десорбируется быстро, так как движущей силой десорбции является не только диффузия, но и увеличение давления адсорбата внутри образца. В ходе десорбции концентрация адсорбата в выходящем из адсорбера потоке газа вначале возрастает, а затем падает до прежнего значения, что фиксируется детектором в виде десорбционного пика.

В основу определения удельной поверхности на приборах серии Sorbi положен метод Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ), представленный в линейной форме:

где *Vm* – удельная ёмкость монослоя - количество газа - адсорбата в см3 (приведенных к нормальной температуре Т=0°С и барометрическому давлению Р=760 мм рт.ст.,) на грамм образца, которое поглотилось бы образцом при монослойном покрытии всей поверхности молекулами газа - адсорбата;

*V* - объём адсорбированного газа на грамм образца;

*С* – безразмерная энергетическая константа, зависящая от теплоты адсорбции и температуры (для газа - адсорбата азота С = 100).

Зная объём адсорбированного газа на грамм образца *V*, строим график зависимости параметра от величины относительного парциального давления. Из величины тангенса угла наклона прямой «М» [г/см3] и отрезка «В» [г/см3], отсекаемого ею на оси ординат, рассчитывается значение *Vm* по уравнению:

Далее величина удельной поверхности образца *Sуд* [м2/г] определяется по формуле:

где *S0* - площадь, которую занимает 1 см3 газа-адсорбата (для азота *S0*=4,35 м2/см3), адсорбированный мономолекулярным слоем.

Основные факторы, влияющие на результаты измерений в данной работе:

1)Предварительная подготовка образца. От точности и очередности выполнения ручных операций зависит погрешность измерений.

2)Выбор газов. Чувствительность детектора зависит от теплопроводности газа-носителя, поэтому нужно использовать газы с максимально возможной теплопроводностью, такие как гелий, азот или водород.

3)Условия окружающей среды. Диапазон рабочих температур прибора — 5–40 °С, относительная влажность воздуха — не более 75%.

Станция подготовки образцов SORBIPREP® предназначена для дегазации образцов дисперсных и пористых материалов перед проведением измерений. Процесс дегазации заключается в контролируемом нагреве исследуемого образца в потоке инертного газа в течение заданного времени.

Состав газовой смеси, прошедшей через ампулу с пробой образца, регистрируется детектором, снабженным схемой управления и термостабилизации. Схема управления и термостабилизации обеспечивает постоянную температуру нити датчика и формирует сигнал пропорциональный концентрации газа-адсорбата в газовой смеси. В качестве детектора состава газовой смеси используется датчик по теплопроводности. Зная количество газа, адсорбированного на единице массы контролируемых материалов, а также размеры молекул газа (размер молекулы азота равен 0,364 нм), можно рассчитать объем адсорбированного газа.

**Обработка результатов эксперимента.**

Результаты, полученные по итогам выполнения лабораторной работы, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Экспериментальные данные

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| 0,06 | 10,58 | 0,006033 |
| 0,09 | 12,25 | 0,008074 |
| 0,15 | 14,44 | 0,012221 |
| 0,2 | 15,44 | 0,016192 |

На основе табличных данных построим график БЭТ

Рисунок 3 – Экспериментальный график БЭТ

Найдем величину тангенса угла наклона прямой M и отрезок B отсекаемый ею на оси ординат:

Рассчитаем значение удельной емкости монослоя *Vm* по уравнению:

Далее величина удельной поверхности образца *Sуд* определяется по формуле (для азота S0=4,35 м2/см3):

Вывод: в ходе выполненной лабораторной работы было проведено

Полученный в данной лабораторной работе график свидетельствует о линейной зависимости величины адсорбции от относительного давления, следовательно, можно сделать вывод о том, что полученная кривая соответствует изотерме адсорбции Генри. Следовательно, режим адсорбции в данной работе соответствовал области малых давлений при минимальной заполненности поверхности.

Таким образом, в процессе выполнения работы была построена зависимость БЭТ для исследуемого образца и посчитана величина его удельной поверхности, которая составила .