

مروری بر روش‌های اندازه‌گیری سطح ویژه مواد و الیاف

Measurements of Specific Surface Area of Materials Specially Fibers: A Review

رامین خواجهی^{*}، سحر نجف‌آبادی

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۱۳۶۵۱-۱۷۷۷۶

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۱/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۶/۲۵

چکیده

با توجه به اهمیتی که کمیت سطح ویژه در تعیین خواص و ماهیت فیزیکی مواد جامد دارد، تاکنون روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری این مهم ارائه شده‌اند. این نوع روش‌ها معمولاً بر اساس جذب گاز، جذب مولکول از محلول، خواص ترمودینامیکی (گرمای انحلال ماده در مایع) و روش‌های تصویری (مانند میکروسکوپی الکترونی پویشی) عمل می‌کنند. در این مقاله سعی شده تا متداول‌ترین این روش‌ها معرفی و بحث شوند که شامل روش‌هایی بر پایه جذب گاز (مانند گاز نیتروژن و آرگون) و جذب مولکول‌های محلول (مانند آبی متیلن و اتیلن گلیکول) هستند. ابتدا مباحث پایه نظیر نظریه‌هایی لانگمیر (انواع I-IV) و Brunauer-Emmett-Teller (BET) بحث شده و سپس به مطالعات و تجربیات مختلف در این زمینه پرداخته شده است. از آنجا که جامعه هدف این مقاله پژوهشگران فعال در زمینه فیزیک الیاف است و نیز به دلیل منحصر به فرد بودن الیاف از نظر سطح ویژه بسیار زیاد (شکل فیزیکی استوانه‌ای-نواری) که دارند، به بحث و بررسی مقالات درباره الیاف پرداخته شده است و روش‌های مختلف به کار برده شده در مقالات بررسی و ارائه شده‌اند. شاخص سطح ویژه زیاد در الیاف به حدی حائز اهمیت است که در برخی از کاربردها یافتن جایگزین مشابه میسر نیست، به‌عنوان مثال می‌توان کاربردهای فیلتری و نانودار بستی را نام برد.

مقدمه

اندازه‌گیری سطح ویژه به کار رفته‌اند. این روش‌ها معمولاً به‌طور غیرمستقیم و با اندازه‌گیری جذب ماده‌ای واسط روی سطح انجام می‌شود. به‌عنوان مثال در روش جذب گاز، سطح ویژه از رابطه میان فشار و حجم گاز جذب شده روی سطح محاسبه می‌شود یا در روش جذب مولکول‌های محلول (آبی متیلن و اتیلن گلیکول مونواتیل اتر) مساحت سطح کل نمونه بر اساس مساحت پوشیده شده به وسیله یک مولکول و مقدار ماده جذب شده معین می‌شود [۱۲]. در این مقاله، سعی شده است تا روش‌های متداول و کاربردی برای تعیین سطح ویژه مواد و به‌ویژه الیاف ارائه شود. با توجه به محدودیت مطالعات انجام شده روی تمام روش‌ها بیشتر تمرکز روی روش‌های اندازه‌گیری بر پایه

سطح ویژه، کل سطح با قابلیت دسترسی جامد در واحد جرم یا حجم مواد است و مهم‌ترین عاملی محسوب می‌شود که برای ارزیابی کیفی ماده جاذب و بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی آن به کار می‌رود [۱]. ثابت شده که تعیین این عامل در بسیاری از مواد نظیر کاتالیزورها [۶-۲]، نانوجاذب‌ها [۷-۱۰]، فیلترها و نانودار بستی‌های لیفی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. تاکنون روش‌های مختلفی مانند جذب گاز، جذب مولکول از محلول، خواص ترمودینامیکی (گرمای انحلال ماده در مایع) و روش‌های تصویری (شامل میکروسکوپی الکترونی پویشی و میکروسکوپی الکترونی عبوری) برای

کلمات کلیدی

سطح ویژه الیاف،

جذب گاز،

جذب مایعات قطبی،

نظریه لانگمیر،

نظریه Brunauer-Emmett-Teller

(BET)

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: khajavi@azad.ac.ir

که سطح جسم کاملاً یکنواخت و همگن است و تمام مکان‌های سطح دارای اولویت یکسان با سازوکار مشابه برای جذب هستند. همچنین، مولکول‌های گاز با یکدیگر و با سطح جذب هیچ برهم‌کنشی ندارد. در نظریه لانگمیر جذب به شکل معادله (۱) انجام می‌شود که بیان‌کننده رابطه میان مکان‌های جذب و مولکول‌های گاز است:

$$A_g + S \leftrightarrow AS \quad (1)$$

در این معادله، A_g مولکول‌های گاز و S مکان‌های جذب است. رابطه خطی لانگمیر به شکل معادله (۲) است:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KV_{mon}} \frac{1}{P} + \frac{1}{V_{mon}} \quad (2)$$

که V_{mon} حجم گاز جذب شده به شکل تک‌لایه در شرایط استاندارد فشار و دما، K ثابت تعادل و P فشار جزئی گاز است. بنابراین، سطح کل ماده با محاسبه تعداد مولکول‌های جذب شده (V_{mon}) و سطح اشغال شده به وسیله هر مولکول گاز به دست می‌آید [۱۳].

نظریه BET

در عمل سازوکار جذب به دلیل نایکنواخت بودن سطح جذب و برهم‌کنشی مولکول‌های گاز با یکدیگر و سطح جذب، به شکل لایه نیست و معمولاً سازوکار جذب چندلایه است. از این رو، نظریه جذب BET برای رفع

جذب گاز و جذب مولکول‌های محلول روی سطح ماده بر پایه نظریه‌های لانگمیر و BET بحث و بررسی شدند.

علت سطح ویژه زیاد الیاف

سطح ویژه وابستگی زیادی (معادله‌های آمده در جدول ۱) به کوچک‌ترین بعد شکل هندسی ماده جامد دارد. به عنوان مثال، برای شکل هندسی استوانه، قطر آن و برای صفحه، ضخامت آن معین‌کننده است همان‌طور که مشخص است، با کاهش کوچک‌ترین بعد ذره، سطح ویژه به دلیل رابطه معکوس بعد ذره و مساحت سطح افزایش می‌یابد. بنابراین در الیاف معمولاً نسبت به شکل هندسی استوانه یا نواری (صفحه نازک با مقدار b بسیار کم) سطح ویژه مقادیر بسیار زیاد خواهد بود.

روش‌های اندازه‌گیری سطح ویژه

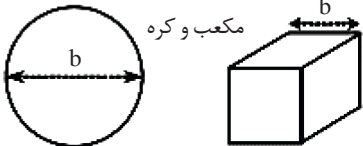
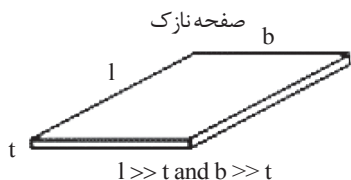
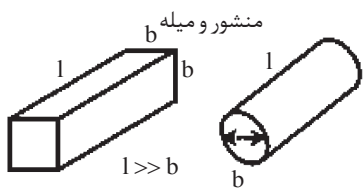
جذب گازها

در این روش سطح ویژه به وسیله حجم گاز جذب شده روی سطح و منافذ جذب به شکل جذب تک‌لایه و جذب چندلایه محاسبه می‌شود [۱۲]. جذب تک‌لایه توسط نظریه لانگمیر و جذب چندلایه توسط نظریه BET بیان شده است.

نظریه لانگمیر

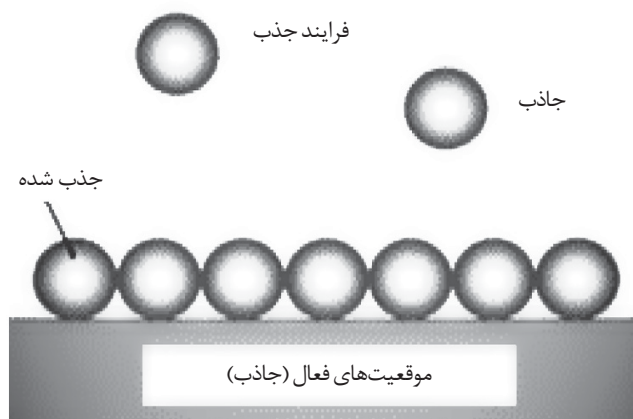
این نظریه درباره جذب فیزیکی مولکول‌های گاز به شکل تک‌لایه روی سطح جامد بنا شده است (شکل ۱) [۱۳]. در این نظریه فرض بر آن است

جدول ۱ - سطح ویژه مواد جامد با شکل‌های هندسی مختلف [۱۲].

مثال	معادله سطح ویژه $S_s = \frac{A_s}{M}$	شکل هندسی ماده جامد
خاکرس-آلوفان خاکرس با ساختار زنجیری ($b = 50 \text{ \AA}$, $G_s = 265$, $S_s = 453 \text{ m}^2/\text{g}$)	$S_s = \frac{6}{b\rho_w G_s}$	مکعب و کره 
الیاف با سطح مقطع نواری خاکرس با ساختار صفحه‌ای، مونت موریلونیت ($t = 9/6 \text{ \AA}$, $G_s = 265$, $S_s = 786 \text{ m}^2/\text{g}$)	$S_s = \frac{2}{t\rho_w G_s}$	صفحه نازک 
الیاف با سطح مقطع استوانه‌ای و خاکرس با ساختار زنجیری ($b = 100 \text{ \AA}$, $G_s = 265$, $S_s = 151 \text{ m}^2/\text{g}$)	$S_s = \frac{4}{b\rho_w G_s}$	منشور و میله 

G_s نیروی گرانش ویژه ذرات معدنی و w_p چگالی جرمی آب (1 g/cm^3).

به‌طور مشابه، Thawaites و همکاران [۲۶] مساحت سطح میکروحفرة و مزوحفرة ییاف کربن فعال با درجه‌های مختلف را با جذب گاز کربن دی‌اکسید (۱۹۵ کلوین معادل -78.15°C) و نیتروژن (در 77°C درجه کلوین معادل -196.15°C) به روش BET محاسبه کردند. سطح ویژه میکروحفرة و مزوحفرة یک نوع ییاف کربن فعال در گاز نیتروژن به ترتیب برابر با $1114\text{ m}^2/\text{g}$ و $9\text{ m}^2/\text{g}$ اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد، ریزحفرة‌ها در گاز کربن دی‌اکسید قابل دسترس‌تر از گاز نیتروژن هستند. افزون بر این، سطح ویژه ییاف کربن در گاز نیتروژن برابر با $1123\text{ m}^2/\text{g}$ و در گاز کربن دی‌اکسید $2188\text{ m}^2/\text{g}$ محاسبه شد. Qain و همکاران [۲۷] مشاهده کردند، سطح ویژه ییاف کربن-نانولوله کربن ($171\text{ m}^2/\text{g}$) محاسبه شده از روش BET سه برابر ییاف کربن اولیه ($57/0\text{ m}^2/\text{g}$) است. Bismarck و همکاران [۲۸] به این نتیجه رسیدند که سطح ویژه ییاف طبیعی مانند کتان، کنف و ییاف سلولوزی بسیار کوچک و تقریباً برابر با $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ است. Svensson و همکاران [۲۹] سطح ویژه ییاف سلولوزی فوق‌متخلخل را از راه جذب آرگون برابر با



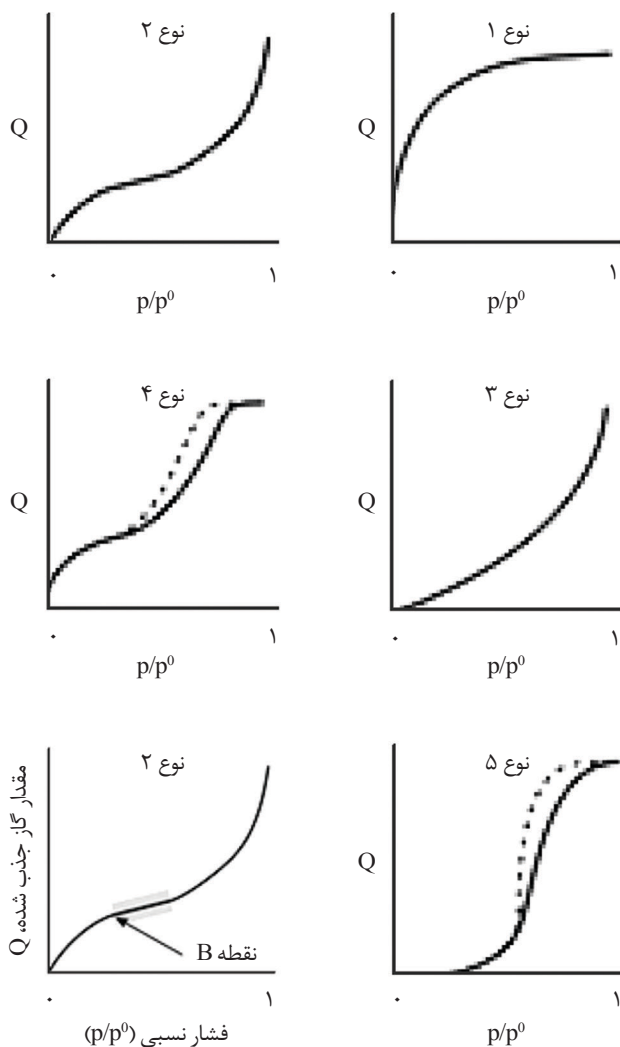
شکل ۱- جذب تک‌لایه [۱۴].

نقص نظریه لانگمیر براساس جذب فیزیکی گاز ارائه شد [۱۶-۱۴]. تعیین سطح ویژه ماده با روش BET براساس اندازه‌گیری حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده به وسیله سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (77°C درجه کلوین) است. می‌توان هم‌دمای جذب را با مقدار گاز جذب شده روی سطح در محدوده گسترده‌ای از فشارهای نسبی و در دمای ثابت اندازه‌گیری کرد. با توجه به خواص ماده، هم‌دمای جذب متفاوتی ارائه شده‌اند که در اغلب دسته‌بندی‌ها پنج نوع تفکیک در هم‌دمای جذب انجام شده که در شکل ۲ نشان داده شده است [۲۰-۱۷].

تاکنون مطالعات زیادی درباره تعیین سطح ویژه ییاف مختلف به روش BET ارائه شده است. به‌طور مثال، Han و همکاران [۲۱] با روش BET سطح ویژه نانوالیاف بسیار ظریف متخلخل سلولوز تری‌استات را به کمک دو محلول متیلن کلرید و متیلن کلرید-اتانول معین کردند. طبق این پژوهش سطح ویژه نانوالیاف سلولوز تری‌استات الکتروروسی شده در متیلن کلرید برابر با $14/47\text{ m}^2/\text{g}$ و در متیلن کلرید-اتانول برابر با $13/65\text{ m}^2/\text{g}$ حاصل شد.

Park و همکاران [۲۲] ییاف توخالی بر پایه کاپوک تولید کردند و روی آن‌ها عملیات‌های گرمایی در دماهای مختلف انجام دادند و سطح ویژه ییاف تولیدی را به روش BET ($P/P^0 = 0.1-0.2$) محاسبه کردند. مقادیر سطح ویژه برای نمونه‌های ییاف عمل‌آوری شده در دماهای 500 ، 600 و 700°C به ترتیب برابر با $16/9$ ، $64/4$ و $26/9\text{ m}^2/\text{g}$ به‌دست آمد.

Bikshapahi و همکاران [۲۳] سطح ویژه ییاف کربن فعال را با استفاده از جذب نیتروژن (در 77°C درجه کلوین معادل -196.15°C) به روش BET محاسبه کردند. مساحت سطح با تغییر دمای مرحله فعال‌سازی متفاوت به‌دست آمدند و از $240\text{ m}^2/\text{g}$ تا $472\text{ m}^2/\text{g}$ تغییر نشان دادند. در مطالعه دیگری Ryu و همکاران [۲۴] سطح ویژه ییاف پلی‌آکریلونیتریل-کربن فعال با تخلخل مزوحفرة را با استفاده از جذب نیتروژن $1265\text{ m}^2/\text{g}$ محاسبه کردند. در حالی که سطح ویژه ییاف دارای تخلخل درشت‌حفرة برابر با $1240\text{ m}^2/\text{g}$ بود. آنها مشاهده کردند، هم‌دمای جذب گاز نیتروژن برای نمونه با تخلخل مزوحفرة بر پایه هم‌دمای جذب نوع IV عمل می‌کند (شکل ۲). Oya و همکاران [۲۵] سطح ویژه ییاف کربن فعال-نقره را برابر با $200\text{ m}^2/\text{g}$ محاسبه کردند.



شکل ۲- انواع هم‌دمای جذب [۱].

لانگمیر روی الیاف محاسبه می‌شود (معادله‌های ۳، ۴ و ۵). این مولکول می‌تواند به شکل‌های مختلف روی سطح قرار گیرد. اما، معمولاً مساحتی که به وسیله یک مولکول آبی متیلن پوشیده می‌شود، برابر با 130 \AA^2 در نظر گرفته می‌شود [۵۹-۵۵].

$$y = \frac{kc}{1+k} \quad (3)$$

$$\frac{C}{N} = \frac{C}{N_m} + \frac{1}{KN_m} \quad (4)$$

که $Y = \frac{N}{N_m}$ ، N تعداد مول‌های آبی متیلن جذب شده بر گرم لیف پنبه در غلظت تعادلی و N_m تعداد مول‌های لازم آبی متیلن بر گرم لیف پنبه برای تشکیل تک‌لایه نسبت سطح الیاف پنبه‌ای است که رنگ جذب کرده‌اند، K ثابت و C غلظت تعادلی رنگ آبی متیلن است. بنابراین سطح ویژه در روش آبی متیلن از معادله (۵) محاسبه می‌شود:

$$S_{MB} = \frac{N_g \times a_{MB} \times N \times 10^{-20}}{M} \quad (5)$$

که S_{MB} مساحت سطح ویژه، N_g تعداد مولکول‌های جذب شده به شکل تک‌لایه ($N_g = N_m \times M$)، a_{MB} مساحت سطح اشغال شده به وسیله یک مولکول آبی متیلن و N برابر با $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ و M وزن مولکولی آبی متیلن (برابر با $373/9 \text{ gmol}^{-1}$) است.

Kaewprakit و همکاران [۴۸] سطح ویژه شش لیف پنبه کالیبره شده از استانداردهای بین‌المللی را به کمک آبی متیلن به دست آوردند. آنها برای تعیین سطح ویژه هم‌دمای جذب رنگ را روی الیاف پنبه مشخص

جدول ۲- سطح ویژه برخی از الیاف.

مرجع	سطح ویژه (m ² /g)	روش	نمونه
۵۳	۱	BET	پنبه
۵۴	۳۴/۴۸	MB*	پنبه
۵۶	۱۳۰	BET	الیاف سلولوزی
۵۷	۲۴۰	BET	آکرلیک
۵۸	۲۰۲۴	BET	الیاف کربن فعال
۵۹	۰/۹۶	BET	پشم
۵۹	۷۶	BET	ابریشم
۵۹	۹۸	BET	ویسکوز ریون
۵۹	۷۲	BET	پنبه
۵۹	۳۸	BET	استات ریون
۵۹	۳۱	BET	نایلون
۶۰	۰/۴۵	BET	سلولوز
۶۰	۰/۷۵	BET	کنف
۶۰	۰/۵	BET	کتان

* آبی متیلن

$130 \text{ m}^2/\text{g}$ محاسبه کردند. Hsieh و همکاران [۳۰] الیافی با سطح ویژه $18/9 \text{ m}^2/\text{g}$ را از پلیمر A و B به روش الکتروریسی و جدایی فاز تولید کردند. نتایج نشان داد، حذف پلیمر B به افزایش سه برابری سطح ویژه ($49/7 \text{ m}^2/\text{g}$) منجر می‌شود.

Huang و همکاران [۳۱] سطح ویژه نانوالیاف پلی‌وینیلیدن فلئورید-آکرلیک اسید با جذب نیتروژن را به روش BET محاسبه کردند. همان‌طور که انتظار می‌رفت، سطح ویژه نانوالیاف با کاهش قطر افزایش یافت. مقادیر به دست آمده برای سطح ویژه در این پژوهش بین $8 \text{ m}^2/\text{g}$ (برای قطرهای زیاد) تا $24 \text{ m}^2/\text{g}$ (برای قطرهای کم) به دست آمد. Rowen و همکاران [۳۲] سطح ویژه الیاف نایلون و ویسکوز ریون را به ترتیب برابر با $0/31$ و $0/98 \text{ m}^2/\text{g}$ تخمین زدند.

Ma و همکاران [۳۳] الیاف کربن فعال با سطح ویژه زیاد را به وسیله الیاف بامبو $20/24 \text{ m}^2/\text{g}$ تولید کردند. Ryu و همکاران [۳۴] سطح ویژه نانوالیاف نایلون را محاسبه کردند. نتایج حاصل از مطالعات آن‌ها نشان داد، با افزایش غلظت ریسندگی ($15-30 \text{ wt}/\%$) سطح ویژه کاهش می‌یابد و از $51 \text{ m}^2/\text{g}$ تا $9 \text{ m}^2/\text{g}$ تغییر می‌کند.

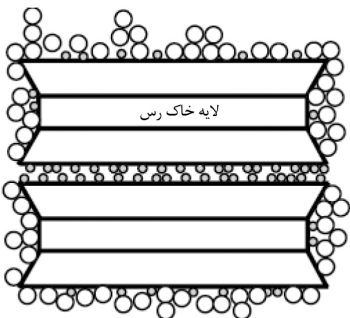
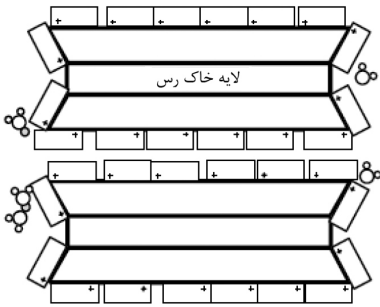
جذب آتیلن گلیکول مونو اتیل اتر (EGME)

روش دیگر برای تعیین سطح ویژه، جذب مایعات قطبی روی سطح نمونه است [۳۵]. تعیین سطح ویژه با اندازه‌گیری جذب مایع (از راه هم‌دمای جذب لانگمیر) ساده‌تر از روش تعیین جذب گاز (از راه هم‌دمای جذب BET) است. در روش جذب مایعات قطبی، سطح ویژه نمونه به واسطه تعیین هم‌دمای جذب محاسبه می‌شود. از شرایط این روش آن است که نمونه در مایع قطبی مصرفی حل نشود و از سوی دیگر قابلیت جذب مناسبی به وسیله ماده مورد آزمون داشته باشد. یکی از مایعات معروف استفاده شده در این روش اتیلن گلیکول مونو اتیل اتر (EGME) است. اندازه‌گیری جذب EGME بیشتر برای خاک‌ها و رسوبات کاربرد دارد [۳۶-۴۰]. زیرا، برخلاف روش BET محلول قابلیت نفوذ به لایه‌های درونی را ندارد و در نتیجه مقادیر خطای اندازه‌گیری کاهش می‌یابد. اساس این روش قرارگیری EGME به شکل تک‌لایه‌ای روی سطح نمونه است و با دانستن سطحی که به وسیله یک مولکول مایع اشغال می‌شود، می‌توان سطح ویژه را محاسبه کرد [۴۵-۴۱]. در برخی از مطالعات انجام شده سطح ویژه محاسبه شده به روش جذب EGME ($48/3 \text{ m}^2/\text{g}$) نسبت به روش نیتروژن ($21/5 \text{ m}^2/\text{g}$) در نمونه خاک‌رس (Kaolinite) بیشتر گزارش شده است [۳۶،۴۶].

جذب آبی متیلن (MB)

روش جذب آبی متیلن در فاز مایع، به‌طور گسترده برای تعیین سطح ویژه برای مواد جامد طبیعی مختلف استفاده می‌شود [۴۹]. آبی متیلن رنگ کاتیونی ($C_{16}H_{18}N_3S^+$) است که بارهای منفی سطح را جذب می‌کند، بنابراین بیشتر می‌تواند برای تعیین سطح ویژه سطوحی مناسب باشد که بار آنیونی دارند و در کل با تعیین مقدار آبی متیلن جذب شده سطح ویژه تخمین زده می‌شود. سطح ویژه الیاف به روش آبی متیلن به وسیله تعداد مولکول‌های جذب شده به شکل تک‌لایه از راه هم‌دمای

جدول ۳- روش‌های جذب نیتروژن و آبی متیلن [۱۲].

روش‌های اندازه‌گیری	طرح برهم‌کنش ماده جذب شده و جاذب در مقیاس مولکولی	مشخصه‌های جذب	مساحت ماده جذب شده
جذب گاز	<p>- N_2 به وسیله نیرو و اندروالس متصل می‌شود (جذب فیزیکی)</p> <p>- جذب چندلایه اتفاق می‌افتد.</p> <p>- نظریه BET</p> <p>- جذب فقط روی سطح بیرونی اتفاق می‌افتد.</p> <p>- مقدار محدودی N_2 در لایه‌های درونی جذب می‌شوند.</p>		$\sim 16/2 \text{ \AA}^2$
جذب آبی متیلن	<p>- برهم‌کنش یونی بین مولکول آبی متیلن و جاذب اتفاق می‌افتد (جذب شیمیایی)</p> <p>- جذب تک‌لایه اولیه</p>		$\sim 130 \text{ \AA}^2$

○ Cations ○ N_2 Water + MB

در شرایط خشک‌بودن خاک رس طی اندازه‌گیری از روش جذب گاز قابل دسترس مولکول‌های گاز نیتروژن نیستند [۴۵، ۵۳، ۵۴]. مقایسه دو روش اندازه‌گیری مساحت سطح به‌طور کلی در جدول ۳ نشان داده شده است.

نتیجه‌گیری

تاکنون روش‌های مختلفی مانند جذب گازی، جذب از محیط مایع (آبی متیلن و اتیلن گلیکول مونو اتیل اتر)، روش ترمودینامیکی (گرمای انحلال ماده در مایع) و روش‌های تصویری (مانند میکروسکوپی الکترونی پویشی) برای اندازه‌گیری سطح ویژه پیشنهاد شده است. در این مطالعه معمول‌ترین روش‌های اندازه‌گیری سطح ویژه مواد شامل جذب گاز و جذب مولکول‌های محلول بر پایه نظریه‌های لانگمیر (جذب تک‌لایه) و BET (جذب چندلایه) معرفی شد و نتایج پژوهش‌های مختلف در این زمینه ارائه شد. در نظریه BET مولکول‌ها به‌طور فیزیکی جذب می‌شوند و مولکول‌های گاز به داخل منافذ و کانال‌ها راه می‌یابند. در حالی که در نظریه لانگمیر جذب روی مکان‌های ویژه و با جذب شیمیایی (برهم‌کنش یونی) است. نتایج حاصل از مطالعات نشان داد، معمول‌ترین روش برای بررسی سطح ویژه الیاف، روش BET است و در برخی موارد روش آبی متیلن استفاده می‌شود. همچنین، تاکنون پژوهشی روی روش جذب اتیلن گلیکول برای الیاف انجام نشده است و این روش فقط برای مواد معدنی مانند رس‌ها به کار رفته است.

کردند، که هم دمای جذب به شکل لانگمیر حاصل شد (جدول ۲). Xue و همکاران [۴۹] سطح ویژه الیاف بور نیتريد را با جذب رنگزای آبی متیلن از آب محاسبه کردند. با این روش الیاف دارای سطح ویژه حدود $627 \text{ m}^2/\text{g}$ و اندازه تخلخل ۳-۴ nm بودند.

Fleischfresser و همکاران [۵۰] سطح ویژه الیاف پشم و نایلون ($0/5 \text{ m}^2/\text{g}$) را به وسیله جذب آبی متیلن اندازه‌گیری کردند. Koltaki و همکاران [۵۱] سطح ویژه الیاف پالپ را با استفاده از قطر ذرات جذب شده (آبی متیلن، آهن هیدروکسید و تیتانیم دی‌اکسید) معین کردند. نتایج نشان داد، اندازه سطح ویژه به محتوای لیگنین وابسته است. سطح ویژه الیاف اندازه‌گیری شده از روش آبی متیلن با افزایش محتوای لیگنین افزایش می‌یابد ($80 \text{ m}^2/\text{g}$). در حالی که در روش جذب ذرات آهن و تیتانیم دی‌اکسید تقریباً ثابت و به ترتیب برابر با $6 \text{ m}^2/\text{g}$ و $35 \text{ m}^2/\text{g}$ است. Yang و همکاران [۵۲] سطح ویژه کامپوزیت گرافن اکسید-نانولوله‌های کربن چنددیواره را به وسیله جذب آبی متیلن اندازه‌گیری کردند. نتایج نشان داد، با تغییر مقدار این دو ترکیب در کامپوزیت سطح ویژه تغییر می‌کند و در ۸۰٪ نانولوله کربن به بیشترین مقدار خود $800 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌رسد. در جدول ۳ سطح ویژه برخی الیاف طبیعی و مصنوعی گردآوری و به‌طور خلاصه آمده است. در اینجا نیز همانند مایعات قطبی سطح ویژه تعیین شده به روش BET، در قیاس با سطح ویژه به‌دست آمده از آبی متیلن برای نمونه‌های خاک رس متفاوت است. در روش آبی متیلن این مقدار به شکل قابل توجهی بیشتر است و نشان‌دهنده نفوذ آبی متیلن به سطوح میان‌لایه‌ای مواد معدنی خاک رس است. لایه‌هایی که

مراجع

1. Heister K., The measurement of the specific surface area of soils by gas and polar liquid adsorption methods-limitations and potentials, *Geoderma*, 216, 75-87, 2014.
2. Peigney A., Laurent C., Flahaut E., Bacsa R.R., and Rousset A., Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotube, *Carbon*, 39, 507-514, 2001.
3. Ledoux M. J., Huu C. P. Guille J., and Dunlop H., Compared activities of platinum and high specific surface area MO_2C and WC catalysts for reforming reactions: I. Catalyst activation and stabilization: Reaction of n-hexane, *J. Catal.*, 134, 383-398, 1992.
4. Burtin P., Brunelle J.P., Pijolat M., and Soustelle M., Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data, *Appl. Catal.*, 34, 225-238, 1987.
5. Iwamatsu E., Moriyama T., Takasaki N., and Aika K. I. Importance of the specific surface area of the catalyst in oxidative dimerization of methane over promoted magnesium oxide, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1, 19-20, 1987.
6. Kitano M., Arai K., Kodama A., Kousaka T., Nakajima K., Hayashi S., and Hara M., Preparation of a sulfonated porous carbon catalyst with high specific surface area, *Catal Lett.*, 131, 242-249, 2009.
7. Chang Y.C. and Chen D.H., Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal Cu(II) ions, *J. Colloid Interface Sci.*, 283, 446-451, 2005.
8. Liu P. and Zhang L., Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbent, *Sep. Purif. Technol.*, 58, 32-39, 2007.
9. Liao M.H. and Chen D.H., Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent, *J. Mater. Chem.*, 12, 3654-3659, 2002.
10. Chang Y.C. and Chen D.H., Recovery of gold (III) ions by a chitosan coated magnetic nano-adsorbent, *Gold Bull.*, 39, 98-102, 2006.
11. Carter D.L., Mortland M.M., and Kemper W.D., *Specific Surface Area*, American Society of Agronomy, 2nd ed., 1986.
12. Santamarina J.C., Klein K.A., and Wang Y.H., Prencke, Specific surface: Determination and relevance, *Can. Geotech. J.*, 39, 233-241, 2002.
13. Lowell S. and Shields J.E., *Powder Surface Area and Porosity*, 3rd ed., Chapman and Hall, New York, 1991.
14. Gregg S.J. and Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic, London, 1967.
15. Feller C., Schouller C.E., Thomas F., Rouiller J., and Herbillon A.J., N_2 -BET specific surface areas of some low activity clay soils and their relationships with secondary constituents and organic matter contents, *Soil Sci.*, 153, 293-299, 1992.
16. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouqu erol J., and Siemieniewska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603-619, 1985.
17. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., and Teller E., On a theory of the vander waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723-1732, 1940.
18. Sing K.S.W., Physisorption of nitrogen by porous materials, *J. Porous. Mater.*, 2, 5-8, 1995.
19. Brunauer S., Emmett P.H., and Teller E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319, 1938.
20. Davis J.A. and Kent D.B., Surface complexation modeling in aqueous geochemistry, *Rev. Miner.*, 23, 177-260, 1990.
21. Han O.S., Son W.K., Youk J.H., Lee T.S., and Park W.H., Ultrafine porous fibers electrospun from cellulose triacetate, *Mater. Lett.*, 59, 2998-3001, 2005.
22. Park J.Y., Hwang K.J., Kim T., Jin S., Kim N., and Lee I.H., Preparation and characterization of hollow CeO_2 structures using kapok fibers as biomass template, *Mater. Lett.*, 128, 340-343, 2014.
23. Bikshapathi M., Verma N., Singh R.K., Joshi H., and Srivastava A.C., Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibers, *Carbon Lett.*, 12, 44-47, 2011.
24. Ryu Z., Zheng J., and Wang M., Porous structure of PAN-based activated carbon fibers, *Carbon*, 36, 427-432, 1998.
25. Oya A. and Yoshida S., Antibacterial activated carbon fiber derived from phenolic resin containing silver nitrate, *Carbon*, 31, 71-73, 1993.
26. Thwaites M.W., Stewart M.L., MacNeese B.E., and Sumner M.B., Synthesis and characterization of activate pitch-based carbon fibers, *Fuel Process. Technol.*, 34, 137-145, 1993.
27. Qian H., Bismarck A., Greenhalgh E.S., Shaffer M.S.P., Carbon nanotube grafted carbon fibers, *Compos., Part A: Appl. Sci. Manuf.*, 41, 1107-1114, 2010.

28. Bismarck A., Askaryorta I., and Springer J., Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers, surface properties and the water uptake behavior, *Polymer*, 32, 872-894, 2002.
29. Svensson A., Larsson P.T., Salazar-Alvarez G., and Wagberg L., Preparation of dry-ultra-porous cellulosic fibres: Characterization and possible initial uses, *Carbohydr. Polym.*, 32, 775-783, 2013.
30. Hsieh Y.L., Warner S.B., and Schreuder-Gibson H., Nanoporous Ultra-High Surface Area Fibers, National Textile Center Annual Report, 2005.
31. Huang F.L., Wang Q.Q., Wei Q.F., Gao W.D., Shou H.Y., and Jiang S.D., Dynamic wettability and contact angles of poly(vinylidene fluoride) nanofiber membranes grafted with acrylic acid, *EXPRESS Polym. Lett.*, 4, 551-558, 2010.
32. Rowen J.W. and Blaine R.L., Sorption of nitrogen and water vapor on textile fibers, *J. Res. Nat Bur. Stand.*, 39, 479-486, 1947.
33. Ma X., Yang H., Yu L., Chen Y., and Li Y., Preparation surface and pore structure of high surface area activated carbon fibers from bamboo by steam activation, *Materials*, 7, 4431-4441, 2014.
34. Ryu Y.J., Kim H.Y., Lee K.H., Park H.C., and Lee D.R., Transport properties of electrospun nylon 6 nonwoven mats, *Eur. Polym. J.*, 39, 1883-1889, 2003.
35. Bower C.A. and Gschwend F.B., Ethylene glycol retention by soils as a measure of surface area and interlayer swelling, *Soil Sci. Am. J.*, 16, 342-345, 1952.
36. Carter D.L., Heilman M.D., and Gonzales C.L., Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals, *Soil Sci.*, 100, 356-360, 1965.
37. Cerato A.B. and Lutenegeger A.J., Determination of surface area of fine-grained soils by the ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method, *Geotech. Test. J.*, 25, 1-7, 2002.
38. Dyal R.S. and Hendricks S.B., Total surface of clays in polar liquids as a characteristic index, *Soil Sci.*, 69, 421-432, 1950.
39. Van Reeuwijk L.P., Procedures for Soil analysis, International Soil Reference and Information Centre, Wageningen, 2002.
40. Churchman G.J., Burke C.M., and Parfitt R.L., Comparison of various methods for the determination of specific surfaces of subsoils, *J. Soil Sci.*, 42, 449-461, 1991.
41. Heilman M.D., Carter D.L. and Gonzalez C.L., The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area, *Soil Sci.*, 100, 409-413, 1965.
42. Pronk G.J., Heister K., Woche S.K., Totsche K.U., and Kögel-Knabner I., The phenanthrene-sorptive interface of an arable topsoil and its particle size fractions, *J. Soil Sci.*, 64, 121-130, 2013.
43. Torres Sánchez R.M. and Falasca S., Specific surface area and surface charges of some argentinian soils, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 160, 223-226, 1997.
44. Pennell K.D., Boyd S.A., and Abriola L.M., Surface area of soil organic matter reexamined, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, 1012-1018, 1995.
45. Yukselen Y. and Kaya A., Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils, *Eng. Geol.*, 102, 38-45, 2008.
46. Martin R.T., ethylene glycol retention by clays, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 19, 160-164, 1955.
47. Derkowski A. and Bristow T.F., On the problems of total specific surface area and cation exchange capacity measurements in organic-rich sedimentary rocks, *Clays Clay Miner.*, 60, 348-362, 2012.
48. Kaewprasit C., Hequet E., Abidi N., and Gourlot J.P., Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: Part I. Methodology, *J. Cotton Sci.*, 2, 164-173, 1998.
49. Xue L., Lu B., Wu Z.S., Ge C., Wang P., Zhang R., and Zhang X.D., Synthesis of mesoporous hexagonal boron nitride fibers with high surface area for efficient removal of organic pollutants, *Chem. Eng. J.*, 243, 494, 2014.
50. Fleischfresser B.E. and Freeland G.N., Measurement of external specific surface area of fibers by solution adsorption, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 3453-3456, 1976.
51. Koltaki L., Baksay M., and Robrsetzer S., Determination of the colloidal structure of pulp fibres by adsorption in liquid medium: The role of pulping process, *Acta Polytechnica, Hungarica*, 5, 87-92, 2008.
52. Yang C., Shen J., Wang C., Fei H., Bao H., and Wang G., All-solid-state asymmetric supercapacitor based on reduced grapheme oxide/carbon nanotube and carbon fiber paper/polypyrrole electrodes, *J. Mater. Chem., A*, 2, 1458-1464, 2014.
53. Forziat F.H., Brownel R.M., and Hunt C.M., Surface areas of cottons and modified cottons before and after swelling as determined by nitrogen sorption, *J. Res. Nat. Bure. Stand.*, 50, 1953.
54. Kaewprasit C., Hequet E., Abidi N., and Gourlot J.P., Application of adsorption to cotton fiber specific surface measurement, *J. Cotton Sci.*, 2, 164-173, 1998.
55. Keawprasit C., Relationships between a cotton fiber's specific surface area and its physical properties, *Text. Res. J.*, 74, 730-734, 2014.

56. Svensson A., Nanocomposites made from nanoporous cellulose fibres, *KTH Chem. Sci. Eng.*, 2012.
57. Bikshapathi M., Verma N., Singh R.K., Jashi H.C., and Srivastava A., Preparation of activated carbon fibers from cost effective commercial textile grade acrylic fibers, *Carbon Lett.*, 12, 44-47, 2011.
58. Xiaojun M., Hongmei Y., Lili Y., Chen Y., and Ying L., Preparation surface and pore structure of high surface area activated carbon fibers from bamboo by steam activation, *Materials*, 7, 4431-4441, 2014.
59. Rowen J.W. and Blaine R.L., Sorption of nitrogen and water vapor on textile fibers, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 39, 1947.
60. Bismarck A., Askargorta I.A., and Springer J., Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; surface properties and the water uptake behavior, *Polym. Compos*, 23, 2002.

Measurements of Specific Surface Area of Materials Specially Fibers: A Review

Ramin Khajavi* and Sahar Najaf Abadi

Department of Textile Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 17776-13651, Tehran, Iran

Received 30 March 2015; Accepted 16 September 2015

Abstract

Specific surface area has an important role in determining chemical and physical properties of materials. Different methods such as gas adsorption, molecules absorption from solution, thermodynamic properties (enthalpy of dissolution), and scanning electron microscopy are employed to measure the specific surface area of materials. In this review paper, conventional methods such as gas adsorption (N_2 , Ar) and adsorption of molecules from solution (such as methylene blue and ethylene glycol mono ethyl ether) were introduced. The principals of Langmuir and Brunauer-Emmett-Teller theories were also presented. Fibers have high specific surface area considering their long cylindrical aspect ratio. The high specific surface area of fibers shows its importance in some applications such as filtration and nano-scaffolds.

Keywords

specific surface area of fibers,
gas adsorption,
polar liquid adsorption,
Langmuir theory,
Brunauer-Emmett-Teller theory

(*) Address Correspondence to R. khajavi, Email: khajavi@azad.ac.ir