

物理吸附基本知识的普及性读物#

# 物理吸附 100 问#

*100 Questions on Physisorption*



杨正红 编著

## 序

静态气体吸附分析是一个分析过程，而不是一个测量过程。首先要根据样品性质选择正确的预处理和分析条件，以获得准确的实验数据。其次，针对孔结构的计算必须考虑材料的固有性质，如表面极性、孔型（圆柱孔、狭缝孔、球状孔等）甚至孔与孔之间的连接方式等。正确地计算材料的孔分布不仅要求实验的准确性，更要求对样品性质有清晰地认识，方可选择正确的计算方法和模型，进而获得有意义的结果。

目前，气体吸附分析技术作为多孔材料比表面和孔径分布分析的不可或缺的手段，得到了广泛应用。物理吸附分析不仅应用于传统的催化领域，而且渗透到新能源材料、环境工程等诸多领域。但是，仪器的自动化也带来了对仪器原理和分析过程不求甚解的问题，加上在市场上某些不负责任的误导，使得对数据的采信存在着误区，部分发表出的文章存在明显错误。在很多应用中，对如何设计实验，对所得到的数据如何判断，存在着很大的盲目性。大量的应用甚至概念性的基础问题，亟待澄清。

2007年，作者曾受中国化学会催化分会的邀请，从事《多孔物质气体吸附理论及应用概论》的讲座培训和基础知识普及，并负责《现代催化研究技术》丛书的有关章节的写作。但由于工作繁忙，这项工作被搁置起来。而这些年来，新的材料不断涌现，各种有序介孔分子筛、微孔分子筛、金属-有机框架等不断地被合成出来，新材料的孔分析技术也随之得到了飞跃式发展。2015年8月，国际化学领域最权威的国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）公布了最新的比表面积和孔径的气体吸附分析规范，这是自该机构于1985年颁布的规范之后，气体吸附分析领域30年来的头等大事之一，是随后制定新的比表面积、孔径分析的ISO、ASTM标准的最重要科学基础。

由于目前国内对物理吸附知识介绍的书籍还比较匮乏，并且多集中在理论推导，应中国颗粒学会之约，作者以多年的教学和研究心得，结合IUPAC2015年公布的最新规范，编纂这本《物理吸附100问》成书。本书分为基础篇，实验篇和应用篇，旨在以实用为目的，力求避免冗余和数学公式，按实验的思维顺序进行编写，力争成为物理吸附基本知识的普及性读物，使它既能为普通研究生提供入门级知识，作为一般操作人员的应用和指导手册，亦能为中高级研究人员进行正确的比表面和孔结构分析提供指南。

能帮助科学工作者在应用物理吸附分析技术时，能够“测得准”和“算得准”，这是作者最大的心愿。囿于作者的知识水平和精力，本书内容难免挂一漏万。欢迎读者对其中的错误批评指正。

杨正红

2015年10月15日

于北京

## 一、基础篇

### 1. 什么是表面和表面积？

表面是固体与周围环境，特别是液体和气体相互影响的部分；表面的大小即表面积。

表面积可以通过颗粒分割（减小粒度）和生成孔隙而增加，也可以通过烧结、熔融和生长而减小。

### 2. 什么是比表面积？为什么表面积如此重要？

比表面积英文为 specific surface area，指的是单位质量物质所具有的总面积。分外表面积、内表面积两类。国际标准单位为 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

表面积是固体与周围环境，特别是液体和气体相互作用的手段和途径。一般有下列三种作用：

- 1) 固体-固体之间的作用：表现为自动粘结，流动性(流沙)，压塑性等。
- 2) 固体-液体之间的作用：表现为浸润，非浸润，吸附能力等。
- 3) 固体-气体之间的作用：表现为吸附，催化能力等。

### 3. 什么是孔？

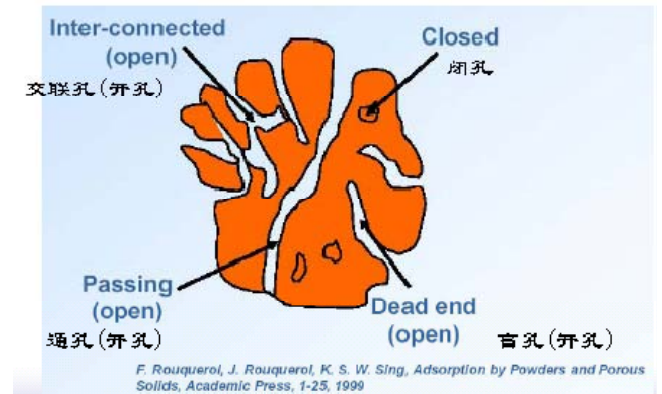
根据 ISO15901 中的定义，不同的孔（微孔、介孔和大孔）可视作固体内的孔、通道或空腔，或者是形成床层、压制体以及团聚体的固体颗粒间的空间（如裂缝或空隙）。

### 4. 什么是开孔和闭孔？

多孔固体中与外界连通的空腔和孔道称为开孔（open pore），包括交联孔、通孔和盲孔。这些孔道的表面积可以通过气体吸附法进行分析。

除了可测定孔外，固体中可能还有一些孔，这些孔与外表面不相通，且流体不能渗入，因此不在气体吸附法或压汞法的测定范围内。不与外界连通的孔称为闭孔(close pore)。

开孔与闭孔大多为在多孔固体材料制备过程中形成的，有时也可在后处理过程中形成，如高温烧结可使开孔变为闭孔。



### 5. 什么是孔隙度？

孔隙度是指深度大于宽度的表面特征，一般用孔径及其分布和总孔体积表征。

## 6. 什么是多孔材料？

多孔材料是一种由相互贯通或封闭的孔洞构成网络结构的材料，孔洞的边界或表面由支柱或平板构成。多孔材料可表现为细或粗的粉体、压制体、挤出体、片体或块体等形式。其表征通常包括孔径分布和总孔体积或孔隙度的测定。在某些场合，也需要考察其孔隙形状和流通性，并测定内表面和外表面面积。

## 7. 真实的表面是什么样的？

立方体和球体是在数学计算上最简单的理想模型。对于边长为  $L$  cm 立方体 其表面积为  $6L^2$  cm<sup>2</sup>。但在现实情况中，数学中的理想几何形状是根本不存在的，因为在显微镜下看所有真实表面，它们都是有缺陷，都是凸凹不平的。如果有一个“超级显微镜”，你就能看到表面有多粗糙，这不仅是由于空隙，孔道，台阶和其它的非理想情况，更是由于原子或分子轨道的分布。这些表面的不规则性总是创造出比相应的理论面积更大的真实表面积。

## 8. 影响表面积的因素有哪些？

影响表面积大小的因素包括颗粒大小（粒径）和颗粒形状（粒形）以及含孔量。

设想一个一米边长的真实立方体被切割成一微米( $10^{-6}$  m)的小立方体, 这样将产生  $10^{18}$ 个颗粒。每个颗粒暴露的面积是  $6 \times 10^{-12}$  平方米(m<sup>2</sup>), 所有颗粒贡献的总面积则为  $6 \times 10^6$  m<sup>2</sup>。与未切割材料比较，这种暴露面积的百万倍的增加是超细粉体具有大表面积的典型。

除了粒度以外，颗粒形状也对粉体的表面积有所贡献。在所有几何形状中，球形具有最小的面积/体积比，但一串原子如果仅沿着链轴线键合，则会有最大的面积/体积比。所有的颗粒物质都具有几何形状，因而具有在两个极端之间的表面积。通过比较两个有相同组成和相同质量，但形状分别为球形和立方体的颗粒表面积，很容易看到颗粒形状对表面积的影响。计算得出，在颗粒重量相同的情况下，立方体面积大于球体面积。

因为粒径、粒形和孔隙度的不同，比表面积的范围可以有极大的变化，但孔的影响往往使粒径和外部形状因素的影响完全湮没。由密度大约为  $3\text{g/cm}^3$  的  $0.1$  微米半径球形颗粒组成的粉末比表面大约为  $10\text{m}^2/\text{g}$ ，而  $1.0$  微米半径的类似颗粒比表面会减少  $10$  倍；但是如果同样的  $1.0$  微米半径颗粒含有大量的孔隙，其比表面可能超过  $1000\text{m}^2/\text{g}$ 。这清楚地表明孔对表面积的重要贡献。

## 9. 在粒度分析仪上计算出的表面积值准确吗？

尽管颗粒形状能被假设为规则的几何形，但是绝大多数的情况下它是不规则的，只不过目前流行的粒度测量方法是基于“等效球体积”。如果试图利用粒度测量方法（包括激光衍射法、光散射法、电域敏感法、沉降法、透过法、筛分法和电子显微镜法）测量比表面，由于粒形、表面的不规则及孔隙度的影响，其结果会比真值严重偏小，甚至相差  $1000$  倍以上。因此，由粒径计算表面积只能通过球形或其它规则几何形状的绝对假设建立一个低限值。

## 10. 孔的类型有哪些？

工业催化剂或载体作为多孔材料，是具有发达孔系的颗粒集合体。一般情况是一定的原子（分子）或离子按照晶体结构规则组成含有微孔的纳米级晶粒；而因制备化学条件和化学组成的不同，若干晶粒又可聚集为大小不一的微米级颗粒，然后工业成型成更大的团粒或有不同几何外形的颗粒集合体。

不同的制备方法会生成不同的孔结构。如，高温烧结或挤压成型的多孔固体的孔结构是无规则的；而由胶体在充水的初级结构中沉淀、收缩、老化，会产生特征性的微孔结构（典型例子如水泥和石膏）。

沸石和分子筛具有稳定的晶体结构，它内部的孔是由晶体内的孔道、缝隙或笼组成的具有均匀尺寸和规则的形状。在沸石内部，笼是由直径 0.4 – 1nm 的窗口相连。一个笼可以看作是一个球形孔。

所以，实际体积中的孔结构都是复杂的，是由不同类型的孔组成的。在分子水平上看，孔的内表面几乎都是不光滑的。但是，我们可以从几个基本类型开始（如图），然后建立它们的各种组合。

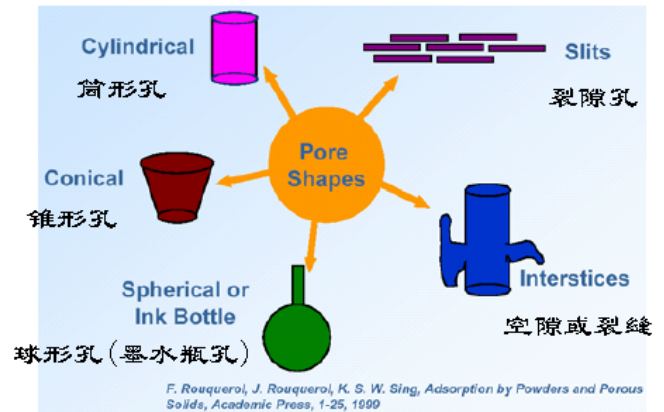
最典型的是筒形孔（圆柱孔），它是孔分布计算的一个基础模型。

挤压固化但还未烧结的球形或多面体粒子多是锥形孔（楔形孔，棱锥形空隙）。

裂隙孔是由粒子间接触或堆砌而形成的空间。这个模型也是溶胀和凝聚现象的计算基础。

墨水瓶孔都有孔颈。孔径是较大孔隙的颈口，因此墨水瓶孔也可以看成是球形孔与筒形孔的组合。沸石类的孔隙是稳定的，但被“颈口”所控制，它可以被看作是筒形孔和墨水瓶孔的中间状态。

## 孔形的分类



### 11. 孔宽是如何分类的？

按照国际纯粹与应用化学协会（IUPAC）在 1985 年的定义和分类，**孔宽**即孔直径（对筒形孔）或两个相对孔壁间的距离（对裂隙孔）。因此，

- (i) **微孔 (micropore)** 是指内部孔宽小于 2nm 的孔；
- (ii) **介孔 (mesopore)** 是宽度介于 2nm 到 50nm 的孔；
- (iii) **大孔 (macropore)** 是孔宽大于 50nm 的孔。

2015 年，IUPAC 对孔径分类又进行了细分和补充，即

- (iv) **纳米孔 (nanopore)**：包括微孔、介孔和大孔，但上限仅到 100nm；
- (v) **超微孔 (ultramicro pore)**：孔宽小于 0.7nm 的较窄微孔；
- (vi) **极微孔 (supermicro pore)**：孔宽大于 0.7nm 的较宽微孔。



### 12. 比表面和孔径分析方法都有哪些种类？

这些方法包括气体吸附法、压汞法、电子显微镜法（SEM 或 TEM）、小角 X 光散射（SAXS）



和小角中子散射 (SANS) 等。2010 年,美国分散技术公司 (DT) 和美国康塔仪器公司还联合开发了电声电振法,比利时 Occhio 公司开发了图像法大孔分析技术。总体来说,每种方法都在孔径分析方面有其应用的局限性。

纵观各种孔径表征的不同方法,气体吸附法是最普遍的方法,因为其孔径测量范围从 0.35nm 到 100nm 以上,涵盖了全部微孔和介孔,甚至延伸到大孔。另外,气体吸附技术相对于其它方法,容易操作,成本较低。如果气体吸附法结合压汞法,则孔径分析范围就可以覆盖从大约 0.35nm 到 1mm 的范围。气体吸附法也是测量所有表面的最佳方法,包括不规则的表面和开孔内部的面积。

### 13. 什么是吸附?它与吸收有什么区别?

固体表面的气体与液体有在固体表面自动聚集,以求降低表面能的趋势。这种固体表面的气体或液体的浓度高于其本体浓度的现象,称为固体的表面**吸附 (adsorption)**。整个固体表面吸附周围气体分子的过程称为气体吸附。事实证明,监测气体吸附过程能够得到丰富的关于固体特征的有效信息。

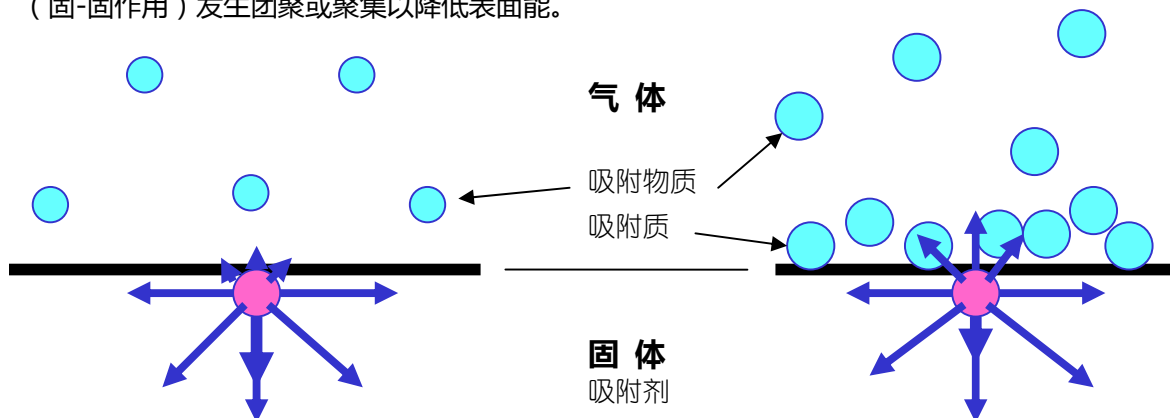
当吸附物质分子穿透表面层,进入松散固体的结构中,这个过程叫**吸收 (absorption)**。有时,区分吸附和吸收之间的差别是困难的,甚至是不可能的,这样,更方便或更广泛使用的术语**吸着 (sorption)**就包含了吸附和吸收这两种现象,以及由此导出的术语:**吸着剂 (sorbent)**,**吸着物 (sorbate)**和**吸着物质或吸着性 (sorpitive)**。

当**吸附 (adsorption)**用于表示过程时,其对应的的逆过程是**脱附 (解吸, desorption)**。在脱附过程中,由于分子热运动,能量大的分子可以挣脱掉束缚力而脱离表面,吸附量逐渐减小。名词“吸附”和“脱附”后来作为形容词,表示用实验测定吸附量的走向研究,即**吸附曲线 (或点)**或**脱附曲线 (或点)**。当吸附曲线和脱附曲线不重合时,会产生**吸附回滞 (Adsorption hysteresis)**。

### 14. 吸附的本质是什么?

一切物质都是由分子组成的,而原子构成了分子的基础。气态的原子和分子可以自由地运动。相反,固态时原子由于相邻原子间的静电引力而处于固定的位置。但固体最外层(或表面)的原子比内层原子周围具有更少的相邻原子。这种最外层原子的受力失衡导致了表面能的产生。固体表面上的原子与液体一样,受力都是不均匀的,但是它不像液体表面分子可以移动,而是定位的。因此,大多数固体比液体具有更高的表面能。为了弥补这种静电引力不平衡,表面原子就会吸附周围空气中的气体分子。

当一个颗粒被切割成超细粉体时,因表面积迅速增加,而导致极高的表面能,从而导致颗粒间(固-固作用)发生团聚或聚集以降低表面能。



### 15. 什么是吸附剂、吸附质、吸附物质和吸附空间？

在一般情况下，**吸附**被定义为在一个界面的附近富集分子，原子或离子的现象。在气/固系统的情况下，吸附发生在邻近固体表面的结构上。发生吸附的固体材料称为**吸附剂 (adsorbent)**；处于被吸附状态的物质称为**吸附质(adsorbate)**；处于流动相中，但与吸附质组成相同的物质称为**(被)吸附物质 (adsorptive)**。**吸附空间**是指由吸附质所占空间。吸附过程是物理吸附或化学吸附。

吸附系统是由三个区域组成的：固体，气体和吸附空间（例如，吸附层）。吸附空间的内容量就是**吸附量 (the amount adsorbed)**。吸附量依赖于体积、质量和吸附空间。

### 16. 什么是物理吸附和化学吸附？

气体分子在固体表面的吸附机理极为复杂，其中包含物理吸附和化学吸附。

由分子间作用力（范德华力）产生的吸附称为物理吸附。物理吸附是一个普遍的现象，它存在于被带入并接触吸附气体（吸附物质）的固体（吸附剂）表面。所涉及的分子间作用力都是相同类型的，例如能导致实际气体的缺陷和蒸汽的凝聚。除了吸引色散力和近距离的排斥力外，由于吸附剂和吸附物质的特定几何形状和外层电子性质，通常还会发生特定分子间的相互作用（例如，极化、场-偶极、场梯度的四极矩）。

任何分子间都有作用力，所以物理吸附无选择性，活化能小，吸附易，脱附也容易。它可以是单分子层吸附和多分子层吸附。

由分子间形成化学键而产生的吸附称为化学吸附；它有选择性，活化能大，吸附难，脱附也难，往往需要较高的温度。化学吸附一定是单分子层吸附。

实际吸附可能同时存在物理吸附与化学吸附；先物理吸附后再化学吸附。吸附量可以用标准大气压下单位质量的样品（吸附剂）上吸附物质（吸附质）的体积量度，可以用 ml/g 或 cc/g @STP 表示。

在低温下以发生物理吸附为主，而可能的化学吸附发生在高温下(发生了特异性反应)。全过程涉及高真空,低温,高温,高精度真空量度,阀门按事先设定的程序自动开关等问题。

性能	物理吸附	化学吸附
作用力	范德华力	化学键
$\Delta H_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	< 40	50-200
$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Rare	60-100
可逆性	有	没有
范围	多层	单层

© Copyright Qianfeng.com Corporation 2009. All rights reserved.

### 17. 介孔材料的物理吸附过程是怎样的？

根据 IUPAC 于 2015 年发布的报告，发生在介孔材料上的物理吸附都有以下三个左右的不同阶段：

- 1) 单分子层吸附 (monolayer multilayer)：所有的被吸附分子都与吸附剂的表面层接触。
- 2) 多层吸附 (multilayer adsorption)：吸附空间容纳了一层以上的分子，使得并非所有的吸附分子都与吸附剂表面直接接触。在介孔中，多层吸附后紧跟着会发生在孔道中的凝聚。
- 3) 毛细管 (或孔) 凝聚现象 (Capillary (or pore) condensation)：即一种气体在压力  $p$  小于其饱和压力  $p_0$  的情况下，在孔道中冷凝成液体状的相态。毛细管凝聚反映了在一个有限

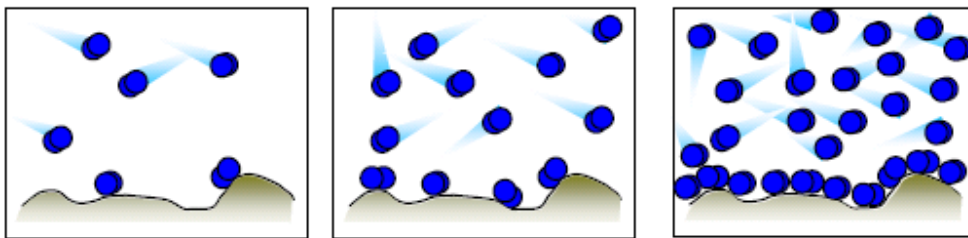
的体积系统中发生的气-液相变。术语“毛细管(或孔)凝聚”不能用于描述微孔填充过程，因为在微孔中不涉及气-液之间的相变。

### 18. 什么是气体吸附等温线？

如果绝对温度，压力和气体（吸附质）和表面（吸附剂）的作用能不变，则在一个特定表面的吸附量是不变的。因为固体表面对气体的吸附量是温度、压力和亲和力或作用能的函数，所以我们在恒定温度下，就可以用平衡压力对单位重量吸附剂的吸附量作图。这种在恒定温度下，吸附量对压力变化的曲线就是特定气-固界面的吸附等温线。

### 19. 如何利用气体吸附原理分析比表面？

固体多孔材料的单位重量的表面积（即比表面积）是重要的物理参数。真实表面包括不规则的表面和孔的内部表面。它们的面积无法从颗粒大小的信息中计算出来，但却可以通过在原子水平上吸附某种不活动的或惰性气体来确定。气体的吸附量，不仅仅是暴露表面总量的函数，还是 (i) 温度，(ii) 气体压力，以及 (iii) 气体和固体之间发生反应强度的函数。因为多数气体和固体之间相互作用微弱，为使其发生相当的吸附，使其吸附量足以覆盖整个表面，必须将表面充分冷却到气体的沸点温度。随着气体压力的提高，表面吸附量会以一种非线型方式增加。但是，当气体以一个原子厚度全部覆盖表面后（单分子层气体），对冷气体的吸附并没有停止！随着相对压力的提高，超量的气体被吸附从而构成“多分子层”，进而可能进一步液化而填满整个孔道。



为了达到上述目的，首先要把样品进行真空脱气，对样品表面进行清洁；如果用氮气作为分子探针（尺子），需要随后将样品连同样品管称重后放入液氮中（ $-273^{\circ}\text{C}$ ），有控制地通入已由压力传感器计量的氮气，记录样品的吸附量。该过程相当复杂和漫长。在取得不同压力下样品饱和和吸附量的数据后，再通过由样品性质决定的经验公式(模型)计算出所需要的结果。

打一个不完全恰当的比方：要测量一间屋子的面积，但是除了有许多篮球并没有合适的尺子，而篮球的直径和截面积是已知的。于是，在测量屋子的面积之前，首先要将屋子中放置的家具搬出去，然后往屋里扔篮球，扔进来的数目是可以控制并计算出来的，等篮球铺满了屋子，我们将篮球的截面积乘以扔进来的篮球数就能估算出该房间的面积。同理，接着扔篮球，直至这个房间都被篮球充满直到房顶，我们就能推断出这个房间的空间大小。物理吸附仪就是为了实现这整个过程而设计的。



## 二、实验篇

### 20. 物理吸附分析仪（比表面和孔隙度分析仪）的工作原理是什么？

由于没有工具对比表面进行直接测量，人们就根据物理吸附的特点，以已知分子截面积的气体分子作为探针，创造一定条件，使气体分子覆盖于被测样品的整个表面（吸附），通过被吸附的分子数目乘以分子截面积即认为是样品的比表面积。比表面积的测量包括能够到达表面的全部气体，无论外部还是内部。物理吸附一般是弱的可逆吸附，因此固体必须被冷却到气体的沸点温度，并且选择一种理论方法从单分子覆盖中计算表面积。

比表面和孔隙度分析仪器就是创造相应的条件，实现复杂计算的这样一种仪器。

### 21. 比表面积值是测出来的吗？

比表面积值不是测出来的，是计算出来的。我们测量的是样品的吸附等温线，然后根据样品的特性，选择恰当的理论模型计算出样品的比表面积。所以，比表面的测定过程实际是一个分析过程。由于不同的人对样品的认知可能不同，对同一组吸附等温线的实验数据分析可能会报告不同的比表面积结果。因此，在“测定”比表面的时候，要牢记这是一个“分析”过程。

### 22. BET 就是比表面吗？计算比表面积的方法有多少种？

BET 法只是比表面分析方法中的一种理论。

Langmuir 第一次揭示了吸附的本质，其方法是单分子层吸附理论，适合于仅有微孔的样品分析。

BET 理论发表于 1938 年，其正式名称是多分子层吸附理论，是对 Langmuir 理论修正。BET 是该理论的两个提出者姓氏的首字母缩写。由于 BET 法适合大部分样品，目前成为最流行的比表面分析方法。但 BET 法并不适用于所有样品，因此按介孔材料的分析方法分析微孔材料时，由物理吸附分析仪自动生成的 BET 比表面值是错误的。ISO9277-2010 和 IUPAC 都对含微孔材料的 BET 比表面分析方法及判断 BET 结果的方法做出了规定。

不同的理论模型给出的计算结果是不同的，所以要根据理论模型的假设条件，选择最适合样品性质的理论模型。大多数理论模型是根据发明人的名字或缩写命名的，能计算出比表面的理论模型包括 Langmuir, BET, BJH, DR 和 NLDFT。

NLDFT 是非定域密度泛函理论。研究表明，NLDFT 计算出的比表面值最接近真实值，并且该理论适用于微孔和介孔材料。

### 23. 通过物理吸附测定比表面的原则是什么？

常用的吸附气体是氮气，它已经成为比表面分析的标准吸附物质。这是因为高纯度的氮气很容易得到；另外，液氮作为最合适的冷却剂也很容易得到；其三，氮气与大多数固体表面相互作用的强度比较大；最后，氮气分子在 77.35K 时的截面面积为  $0.162 \text{ nm}^2$ ，这个在 BET 计算中必须用到的数值已经被广泛接受。

在传统的容量法技术中，小于整数的相对压力是通过造成部分真空条件来实现的。在已知的固

定体积里，用精确的高精度压力传感器监控因吸附过程引起的压力变化情况。需要测得在不同相对压力下一系列的气体吸附量。通常，测定仪器在相对压力范围0.025 和0.30 之间至少采集3 个数据点。实验测定的数据以成对数值的方式进行记录：以在标准温度和压力( STP )下的体积 ( $V_{STP}$ ) 表示气体吸附量，其对应的是相对压力 ( $P/P_0$ )。根据这些数据绘制的图就称为吸附等温线。

#### 24. 在物理吸附分析中，应该至少了解哪些重要术语？

在比表面积计算和仪器参数设置中，应该会接触到以下术语或参数：

- (1) 阿伏加德罗常数： $6.022 \times 10^{23}$
- (2) BET：这是三个人的名字缩写，他们分别是：S. Brunauer, P. Emmet 和 E. Teller。他们是用多层气体吸附理论计算比表面积的发明者。
- (3) 截面面积 ( Cross-sectional Area )：单个被吸附的气体分子所占有的面积。
- (4) 摩尔体积：一摩尔气体所占有的体积。等于在标准温压下的22,414cc (22.414 升)
- (5) 摩尔 ( 无量纲 )：含有阿伏加德罗常数个数的原子或者分子的一种物质的量。
- (6) 单分子层：由下标m表示，它的意义是厚度仅仅为单个分子厚度的一层被吸附的气体。
- (7) 相对压力  $P/P_0$ ：绝对压力P与饱和蒸汽压力之比。其值在0和1之间。
- (8) 饱和蒸汽压力  $P_0$ ：在给定温度下，一种气体液化时的压力。
- (9) 标准温压体积：在标准温度为 $0^\circ\text{C}$ (273.15K) 和一个标准大气压下，一定数量的气体所占有的体积。

#### 25. 比表面和孔径分析为什么常用氮气？用其它气体可以吗？

如前所述，气体分子是作为吸附探针来分析比表面的，所以它应该满足以下应用条件：

- 1) 气体分子相对惰性，保证不与吸附剂发生化学作用；
- 2) 为了使足够气体吸附到固体表面，测量时固体必须冷却，通常冷却到吸附气体的沸点，因此要求冷却剂相对容易得到；
- 3) 符合或满足理想气体方程的使用条件。

在恒定低温下测量气体的吸附和脱附曲线，所使用的气体是那些在固体表面形成物理吸附的气体，尤其是在77.4K时的氮气、77.4K或87.3K时的氩气、或195K和273.15K时的二氧化碳。因为氮气非常便宜，所以作为被吸附物质得到广泛应用。由于气体分子尺寸各异，可以进入的孔也各不相同，因此测量温度不同，得出的结果可能不同。

由于氮气不是完全的惰性气体，与孔壁可以发生四极矩作用，IUPAC 于 2015 年正式建议，氮气不适合微孔样品的分析，应该采用 87K 下的氩气作为吸附气体。

#### 26. 比表面和孔径分析为什么要用液氮？不用可以吗？

如果用氮气作为被吸附气体，固体样品在分析时就需要被冷却到液氮的沸点温度 (77.35K)。液氮是相对容易得到的价格低廉的实验材料，因此，我们要用液氮获取样品所需要的温度。但需要注意的是，只有纯的液氮才能达到这个温度，而不纯的液氮因温度偏高会造成计算误差，不能使用。另外，暴露于空气中的液氮会冷凝空气，造成液氮纯度下降。所以，实验后剩余的液氮应弃之不用，而不能倒回液氮储罐从而造成贮存液氮的纯度下降。

如果不使用液氮，我们可以采用机械制冷的方式使样品端处于 77.35K。目前，商用 Cryocooler 低温恒温系统可在 20K 到 320K 之间设置样品分析温度，极大地方便了实验设计。

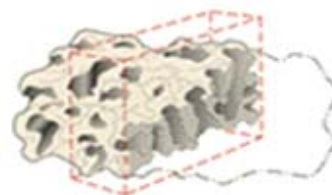
### 27. 如何判断液氮不纯？

因为氮气占空气中的比例为 78%，其饱和蒸汽压约为大气压加 10。出现以下情况，说明液氮明显不纯：

- ◆ 环境大气压为 760mmHg，但测出的氮气饱和蒸汽压大于 790mmHg；
- ◆ 液氮颜色发蓝，说明其中含有液氧；
- ◆ 测出的氮气饱和蒸汽压为 750mmHg，但环境大气压仅有 700mmHg，与当时的大气压比明显偏高；
- ◆ 仪器的液位传感器“失灵”，探测不到液位。这说明液位温度可能高于传感器设置的温度响应范围；
- ◆ 分析过程中线性很好，但偏离常规值很多。

### 28. 在进行物理吸附分析前，为什么要对样品进行脱气处理？

在进行气体吸附实验之前，固体表面必须清除污染物，如水和油。大多数情况下，表面清洁（脱气）过程是将固体样品置于一玻璃样品管中，然后在真空下加热。右图展示了预处理后的固体颗粒表面，它含有裂纹和不同尺寸和形状的孔。



### 29. 如何选择样品的脱气温度？

系统温度越高，分子扩散运动越快，因此脱气效果越好。

通常仪器配备的脱气站加热温度可达 400 °C，但是选择脱气温度的首要原则是不破坏样品结构。一般来说，氧化铝、二氧化硅这一类氧化物的安全脱气温度可达 350 °C；大部分碳材料和碳酸钙的安全脱气温度在 300 °C 左右；而水合物则需要低得多的脱气温度。对于有机化合物，也可以通过脱气站进行预处理，但是大部分有机化合物的软化温度和玻璃化温度较低，因此必须提前加以确认。例如在医药领域常用的硬脂酸镁，美国药典（USP）规定的脱气温度为 40 °C。

如果脱气温度设置过高，会导致样品结构的不可逆变化，例如烧结会降低样品的比表面积，分解会提高样品的比表面积。但是如果为了保险，脱气温度设置过低，就可能使样品表面处理不完全，导致分析结果偏小。

因此在不确定脱气温度的情况下，建议使用化学手册，如 the Handbook of Chemistry and Physics (CRC, Boca Raton, Florida)，以及各标准组织发布的标准方法，如 ASTM，作为相关参考。脱气温度的选择不能高于固体的熔点或玻璃的相变点，建议不要超过熔点温度的一半。当然，如果条件许可，使用热分析仪能够最精确地得到适合的脱气温度。一般而言，脱气温度应当是热重曲线上平台段的温度。

### 30. 如何确定样品的脱气时间？



与脱气温度对应的是脱气时间。脱气时间越长，样品预处理效果越好。脱气时间的选择与样品孔道的复杂程度有关。一般来说，孔道越复杂，微孔含量越高，脱气时间越长；选择的脱气温度越低，样品所需要的脱气时间也就越长。可以通过在相同脱气温度下，分析样品的 BET 结果变化来确定脱气时间。如果在不同的脱气时间（2 小时，4 小时和 6 小时）得到的 BET 结果相同，肯定选择脱气时间最短的；如果变化不大，则需要选择折衷的方案；如果 BET 结果随脱气时间延长不断变大，说明孔道复杂，深层次有因氢键结合的吸附水分子，暴露了被堵塞的孔道及面积。对于一般样品，IUPAC 推荐脱气时间不少于 6 小时，而那些需要低温脱气的样品则需要长得多的脱气时间。对一些微孔样品，脱气时间甚至需要在 12 小时以上。但是作为特例，美国药典(USP)规定硬脂酸镁的脱气时间就仅为 2 小时。

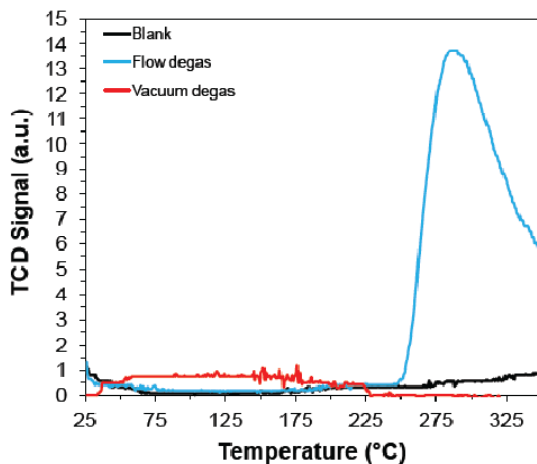
由于脱气温度、脱气时间以及脱气真空度都与比表面积值有关，所以 BET 结果存在误差是不可避免的。所以，测样时需要固定样品处理条件进行相对比较。与文献值比较时，也要注意文献上的样品预处理和分析条件。

### 31. 样品脱气时，应该选择真空脱气还是流动脱气？两种方法各有什么特点？

流动脱气一般是用于比表面快速分析的，它对于除去表面大量弱结合的吸附水非常好，但对在孔道中吸附的水，只有经长时间吹扫使之扩散至表面，才能被带出。

真空脱气对于除去表面大量弱结合的吸附水是不好的，因为水会在泵中扩散，导致泵的抽力下降。但对孔中吸附的水，不需要经很长时间就能扩散至表面，继而被带出。所以，对于含水量较高的样品，应先在烘箱中烘烤过夜，再上真空脱气站，以保护真空泵。

对于真空脱气来说，其对样品清洁能力明显优于流动脱气（见下图），但同时需要考虑的是真空度不同，脱气效率是明显不同的。对于含有超微孔样品，深层次的吸附水分子因氢键结合可以堵塞孔道，它们必须经过分子泵脱气才能清除，即脱气站真空度必须达到与分析站同样的真空度。

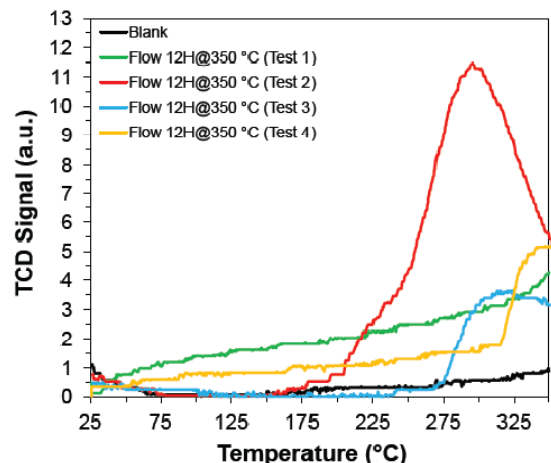


5 埃分子筛脱气处理后的程序升温脱附 (TPD) 曲线：

黑色：空白曲线

蓝色：在 350°C 下氮气流吹扫 3 小时脱气，可看见在 300°C 仍有大量被吸附物溢出

红色：在 350°C 下用涡轮分子泵抽真空 3 小时脱气，可见样品已“清洁”



5 埃分子筛脱气处理后的程序升温脱附 (TPD) 曲线：

黑色：空白曲线

其它：在 350°C 下氮气流吹扫 12 小时脱气，可看见在 300°C 仍有大量被吸附物溢出，并且每次脱气结果都不相同，重现性很差。

### 32. 对于亲水性超微孔样品脱气，应该有什么要求？

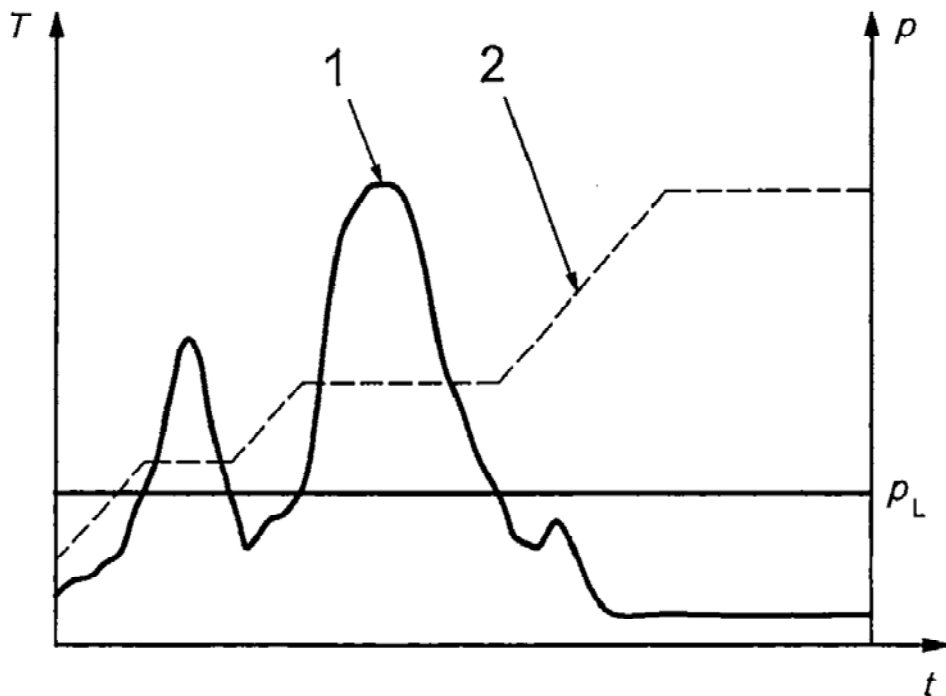
对于吸附测定往往起始于相对压力 ( $P/P_0$ )  $10^{-7}$  的微孔材料，特别推荐通过低真空隔膜泵加上涡轮分子泵的真空脱气方法。这样，样品可以在完全的无油系统中实现脱气。

亲水微孔样品的脱气是极具挑战性的，因为从窄微孔去除以前吸附的水非常困难。所以，高温 ( $350^{\circ}\text{C}$ ) 和长的脱气时间 (通常不低于 8 小时) 是必需的。对于一些沸石分子筛样品，还需要特殊的加热程序，即在低于  $100^{\circ}\text{C}$  的温度下，可以缓慢除去大部分预吸附的水。其脱气温度是逐步增加的，直到最终脱气温度为止。这样做是为了避免由于表面张力的影响和蒸汽的水热蚀变作用 (hydrothermal alteration)，造成样品的电位结构遭到破坏。

最近的 ISO 9277 : 2010 标准《固体气体吸附比表面积的测定 - BET 法》要求：

对于敏感的样品，建议采用压力控制的加热方式 (见下图)。此过程包括在真空脱气的条件下，伴随着多孔材料的气体压力的变化，改变加热速率。当从样品表面解吸下来的物质使压力超过一个固定的限制  $P$  (通常大约 7 到 10Pa)，升温即停止并温度保持恒定，直到压力低于极限。然后，系统继续升温。

此方法对避免微孔材料的结构变化特别适用，因为较快的加热速率导致大量的吸附水集中汽化，从而破坏脆弱的微孔结构。另外，该方法对防止超细粉末材料因孔道中水蒸汽或其他蒸汽的释放导致的扬析是非常安全的。



压力控制加热图

图例 —— P: 压力; T: 温度; t: 时间; P<sub>L</sub>: 固定压力极限  
1: 压力曲线 2: 温度曲线



### 33. 脱气后应该回填什么气体并卸载？

最好选择吸附气体（氮气）作为回填气体，以防止或尽量减少气体浮力所带来的称重误差。当样品管中回填氮气时，与回填空气或氦气相比，样品管的重量会少很多，大约每毫升样品池体积能引入 1 毫克的误差。如果称样量 < 50 毫克时，这个称重误差是非常显著的。

### 34. 物理吸附测量的实验技术都有哪些？

物理吸附分析主要测量的是在一定温度下，样品吸附量与压力的关系，即吸附等温曲线。吸附量作为压力的函数可以由体积测量法（容量法）和重量分析法实现。

- 1) 重量分析法是由一个灵敏的微量天平和一个压力传感器构成，可以直接测量吸附量，但是需要做浮力修正（而浮力是无法直接测量的）。重量分析法在以室温为中心的不太大的温度范围内进行时，是一种很方便的研究方法。

在重量法中，吸附质不能与温度调节装置直接相连，所以无论在低温或高温，都不容易控制和测量吸附质的真实温度。因此，在液氮温度下（77.35K）或液氩温度（87.27K）下测量氮气、氩气和氦气吸附主要依靠体积测量法。

- 2) 体积测量法即真空容量法，是基于被校准过的体积和压力，利用总气量守恒实现的。利用进入样品管的总气体量和自由空间中的气体量的差值计算出吸附量。

体积测量法和重量分析法都需要被测量吸附反应发生在静态和准平衡状态下。在准平衡状态下，被吸附气体以一定的低速率连续地进入样品管，而脱附曲线是通过压力的连续降低获得的。相关准静态平衡过程的最难点是我们需要达到每时每刻的令人满意的平衡状态。为了检测这样的平衡状态，应该反复利用缓慢的气体释放速率（投气）进行分析。如果在两个不同的气体速率下获得相同的数据，就可以确认分析结果的正确性。这种方法的主要优势在于它能够达到真的平衡状态，并可得到极高分辨率的吸附等温线。

- 3) 连续流动法：和准静态平衡方法相反，这是载气（氮气）和吸附气体（如，氮气）的混合气流连续通过放有样品的流化床的方法。样品吸附氮气会引起气体组成的改变。热导检测器（TCD）可以监控这一变化，并由此计算出吸附量。这个方法仍然广泛用于单点比表面积的快速分析。

### 35. 什么是自由空间？什么是死体积？它对测量灵敏度有什么影响？

真空体积法进行物理吸附实验是在一个密闭空间进行的。样品管阀门以上的歧管体积和样品管阀门以下的体积共同组成了静态容量法物理吸附测量中所需的系统体积，在后者的这个空间中（即样品管的空间中），除了样品所占据的体积，剩余的空间就是**自由空间**（free space），其所占据的体积叫**死体积**（void volume）。自由空间是系统中吸附质分子传递、扩散的区域，如果要精确计算样品的物理吸附量，死体积值是准确采集数据的基础。

因为真空体积法的测量基础是压力，吸附量的计算基础是理想气体状态方程，所以吸附质气体在扩散过程中压力差越大，则气体绝对量计算越准确。系统死体积越小，对压力变化的灵敏度越高，吸附量计算越准确。换句话说，在同样的条件下，系统死体积越小，则仪器测量精度越高。

### 36. 测定自由空间的死体积有哪些方法？

在测定吸附等温线之前或之后，应该测定死体积。根据 ISO15901 标准，测定死体积有两种方法：

1) 测量法：在测定温度下，采用氦气进行体积校准。这是经典的死体积测定方法，精度最高。其应用前提是基于以下两个假设：

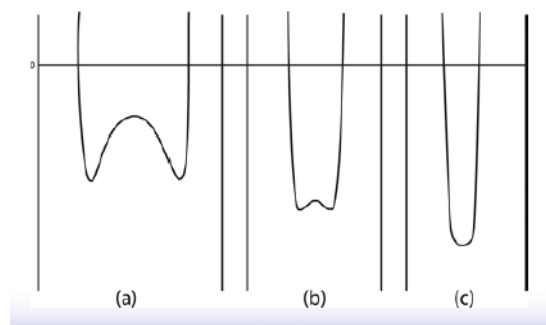
- i. 氦气不被吸附剂材料吸附或吸收；
- ii. 氦气不能渗入吸附物质（如氮气）不能进入的区域。

2) 校准曲线法：将死体积的测定从吸附测定中分离开来，事先用吸附气体测空管进行空白实验，然后保存待用（NOVA 方式）。例如，在环境温度下先将空样品管的体积用氦气测定，随后，再在与吸附测定相同的实验条件下（温度和相对压力范围相同）用该空管进行一次空白实验。得到的校准曲线实质上代表了多点自由空间的检测。通过输入样品密度（即骨架密度）对样品体积进行必要的校正，或在环境温度下，吸附分析开始前，用氦气测定比重（如果氦气在室温的吸附效应可以忽略不计）。这种方法不仅适用于比表面积分析和介孔等温吸附线的测定，还可以节约氦气，并将管路材质对吸附气的吸附校正包括在内。针对特定样品管的空白曲线可以多次使用，因此省略了每个样品都需要用氦气测死体积的步骤，缩短了分析时间，是一种快速测定比表面或吸附曲线的方法。

IUPAC 在 2015 年的报告中还特别指出，校准曲线法对包含极其狭窄的微孔的沸石和活性炭的吸附剂是有利的，也就是说，NOVA 方式测定死体积也适用于沸石分子筛和活性炭的微孔分析，对 MOF 材料的适用性也得到了实验支持。

### 37. 微孔孔径与气体压力有什么关系？

在微孔中，孔壁间的相互作用势能是相互重叠的，因此微孔内的物理吸附比在较宽的孔内或外表面的物理吸附要强（见右图）。于是，在非常低的相对压力（ $<0.01$ ）下微孔被顺序充填。也就是说，孔径与压力有对应关系，随着压力从高真空逐渐增加，气体分子总是先填充最小的孔（c），再填充较大的孔（b），然后是更大一点的孔（a），以此类推。

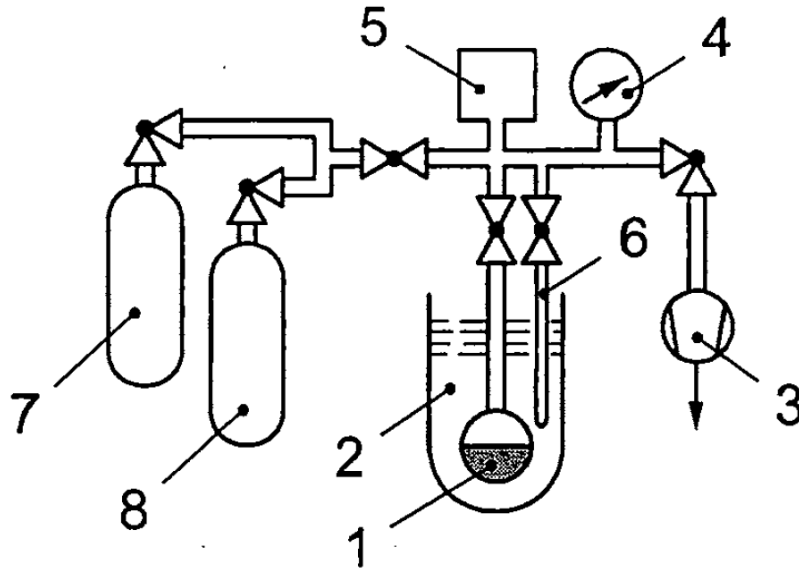


在无限长狭缝微孔中表面与孔内流体间相互作用的势能随微孔宽度变化关系的放大示意图（横坐标：孔壁间距；纵坐标：相互作用势能）

### 38. 静态容量法物理吸附分析仪一般由哪些部分组成？

静态容量法的分析仪器多种多样，为了不同的应用目的设计有不同的特点，但都包含以下基本要素（如下图）：一个真空泵、一个或多个气源、一个连接样品管的金属或玻璃歧管、一个冷却剂杜瓦、一个样品管、一个饱和压力测定管、一个压力测量装置（压力传感器）。歧管的体积需要进行校准。需要具有记录歧管温度的手段。

可以使用各种尺寸的样品管，体积一般为  $10 \sim 20 \text{ cm}^3$ 。为尽可能减小误差，样品上方的自由空间应尽可能减小，可以通过在样品管的颈部放入玻璃棒（填充棒）来减小死体积。



静态容量法物理吸附分析仪原理图

图例 —— 1: 样品; 2: 低温杜瓦; 3: 真空泵系统; 4: 压力计(压力传感器)  
5: 校准体积(气体定量管) 6: 饱和蒸汽压测定管 7: 吸附气体  
8: 死体积测定气体(He)

### 39. 物理吸附分析仪对气体纯度有什么要求？

因为吸附气体是用来评估吸附剂表面积和孔径的，氦气是用来测定死体积的，所以根据 ISO15901 的要求，这些气体的纯度必须在 99.99% 以上，但 IUPAC 在 2015 年的最新报告中指出，吸附气体的纯度不得低于 99.999%。

### 40. 为什么要称量样品质量（称重）？称样量多大为好？

比表面积是单位质量的表面积，所以必须在脱气后和分析前对样品管中的样品用减重法进行称重计量。对于氮气吸附测定，我们要考虑样品在样品管中的总表面积，也就是比表面积  $\times$  样品质量。样品量以总表面积达到 5 ~ 200  $\text{m}^2$  之间为好。

用天平计量出来的是质量，不是重量。为方便说明，此处混用这两个概念。测试前应对仪器精度（可测量的最小总表面积）及样品的表面积有个大概的估计，以确定所需样品量。小于仪器精度，测试结果相对误差则较大。当样品有很高的比表面积时，称样量较少，这时称量过程可能带来较大的误差。称样量的判断原则是：

- 1) 尽量减少天平的称重误差；
- 2) 样品管中的样品要有足够的吸附量，其引起的压力变化应远大于压力平衡所允许的公差 (Tolerance)；
- 3) 样品管中的样品吸附量也不能过大，否则吸附平衡时间太长，导致实验时间过长；
- 4) 如果仅需要比表面积测量，则称样量应使样品管中的总表面至少在 1-5  $\text{m}^2$  间；
- 5) 如果是测定吸脱附等温线，在样品管中的总表面积应至少为 15-20  $\text{m}^2$ 。

对于氮气吸附，有关称重的经验如下：

- 尽可能称重到 100mg 以上，以减少称重误差
- 如果比表面大于 1000: 称重 0.05 - 0.08g



- 如果比表面大于10,小于1000: 称重0.1 -0.5g
- 如果比表面小于1: 称重需要在1g以上,甚至到5g以上

为确保测量精度,分析后应重新称量样品的质量。如果分析后的质量不等于脱气后、分析前的初始质量,应采用分析后的质量进行重新计算。

#### 40. 样品管都有哪些规格? 样品管和填充棒的选择原则是什么?

一般厂家都能提供 6mm、9mm 和 12mm 管径的多种规格样品管。管径越细,死体积就越小,测量精度也就越高,但装填样品时比较困难。所以,要根据样品情况,权衡利弊,酌情使用。

减小冷自由空间是所有仪器设计制造人员的共识。所以,选择样品管时,都遵从“尽量使用填充棒、尽可能细的样品管颈、尽可能小的样品舱”原则。

除此之外,还需综合考虑如下因素:

1) 样品形态的影响:对于粉末样品,尤其是低密度的粉末样品,如活性碳等,在抽真空的过程中粉末扬起会引起分析结果不准确,如果粉末沾染到 O 形圈将造成系统漏气,一旦粉末进入系统歧管还将引起更加难以修复的系统污染。因此,对于这类样品推荐使用管颈相对较粗、样品舱相对较大的管子,并且不推荐使用填充棒。而对于大颗粒、高密度样品,如金属、某些分子筛等,受抽真空力影响较小,不会引起系统污染,因此选择样品管就可以直接遵从首要原则,“尽量使用填充棒、尽可能细的样品管颈、尽可能小的样品舱”。

2) 分析类型的影响:对于微孔材料的孔径分析,由于实验起始压力相对低(通常从相对压力  $10^{-7}/10^{-6}$  区段起始),在低温下分子扩散速率较慢,加之气体非理想性对数据采集的影响较大,因此推荐不使用填充棒,以减少实验误差。对于介孔段的孔径分析以及比表面积测试,由于气体非理想性对数据采集的影响极小,因此使用填充棒倒是可以提高实验结果的准确性。

3) 样品比表面积的影响:对于小比表面样品,在试验过程中所需样品量较大,通常需要几克甚至十几克。这种情况下,为保证实验的准确性,应注意的是样品量不要超过样品舱(直管、小球或大球)总体积的 2/3。此外,若小比表面样品还具备 1) 中所提到的密度小的特性,那么也不推荐使用填充棒。

样品管的选择经验有如下参考:

- 9 mm 样品管是最常用的样品管,适合大部分样品;
- 标准样品管用于颗粒样品及常规比表面分析;
- 大球样品管用于粉末样品及低表面样品分析;
- 6mm 样品管对于高精度的微孔分析是非常必要的。

#### 42. 什么是歧管? 它对仪器测量精度有何影响?

歧管(manifold)是物理吸附分析仪中连接进气端口、真空系统、压力传感器和样品管等的多支路管路系统。歧管体积是计算物理吸附初始进气量的依据之一。这部分体积固化在仪器内部,可通过校正得到精确数值。另一方面,吸附质气体在扩散过程中压力差越大,则气体绝对量计算越准



确。因此，歧管体积越小，则仪器精度越高。

#### 43. 为什么要记录歧管温度？歧管温度控制对测量精度有什么影响？

在理想气体方程中，体积、压力均为温度的函数，因此，准确的系统温度也是吸附量准确计算的一个基础。通常系统温度是通过与歧管相连的温度传感器实时记录的。目前市售的大部分仪器大多使用精度 $\pm 0.1$  °C 的温度传感器，均可满足实验精度的要求。

但是必须指出的是，最新的仪器设计趋势是所谓“高分辨微孔分析”的技术，该类型仪器均采用 0.1 torr 压力传感器采集低压区数据，以使在高真空区域（相对压力 $< 10^{-6}$ ）的数据分辨率和稳定性更高。但是，该类型传感器对温度变化更为灵敏，因此，为了获得数据的高稳定性，需要特别配置更为稳定的系统温度，例如采用系统加热的方式，保持歧管恒温在 50 °C，避免温度波动。

如果是静态高压吸附系统，歧管温度波动 $\pm 0.5$  °C，就会造成吸附量计算的明显误差（如 $\pm 0.3$  mol @ CO<sub>2</sub>），因此要求对歧管温度的控温精度在 $\pm 0.1$  °C 以内。

压力传感器作为静态容量法的基本计量单元，应该自身都有电子陶瓷恒温系统。如果选用没有恒温装置的压力传感器，虽然成本较低，但压力测量精度也会极低，就没有可能测量 10nm 以上的较大介孔分布。

#### 44. 在分析过程开始前，为什么要除掉氦气？

在用氦气测量死体积时，是基于氦气不吸附的假设。但事实上，物理吸附是非特异性吸附，对任何气体都存在吸附，因此，某些材料，特别是微孔材料会吸附较多的氦气，其影响无法忽略不计，也就是存在氦污染。氦污染的典型现象是吸附等温线在  $P/P_0 < 10^{-5}$  以下时出现“S”线形。因此，对于这种情况，应该关心死体积测定后，是否经历了除氦过程，再进行等温线测定；或在测定吸附等温线之后，对其进行修正。

IUPAC 在 2015 年的报告中指出：最近的研究已经证实，具有极窄微孔的纳米多孔固体可以在液氮温度下吸附无法忽略的氦气量（氦截留）。如果在分析之前不除去被截留的氦气，可以显著影响在超低压范围的吸附等温线的形状。因此，建议在继续分析之前，应当至少将样品放在室温下使氦气溢出后，将其脱气。

氦气作为单原子分子，直径只有 0.26nm，远小于氮气分子的截面积，可以进入氮气不可能进入的极细孔道。美国康塔仪器公司的研究表明，用氦气在液氮温度下分析活性炭纤维的 BET 比表面积在液氮温度下用氮气表征，其 BET 比表面积值增加 1/3。

#### 45. 什么是冷自由空间？什么是暖自由空间？冷暖自由空间的相对大小有什么意义？

在分析过程中，样品管是部分浸没在冷浴（如液氮）中的，因此总自由空间是由冷自由空间和暖自由空间两部分组成的。其中浸没于液氮液位下的部分称为冷自由空间（冷域，cold-zone），在液位以上处于室温环境部分称为暖自由空间（暖域，warm-zone）。

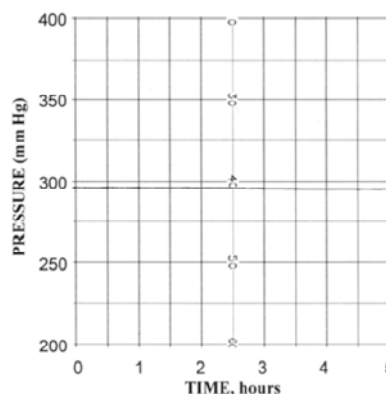
自由空间是系统中吸附质分子传递、扩散的区域。液氮温度（77 K）下同体积所包含的分子数是室温 300 K 的 4 倍，可以说在整个自由空间中冷自由空间对死体积的贡献远大于暖自由空间。冷自由空间越小，或者暖自由空间中所含气体分子数越多，压力测量也就越准确。

#### 46. 为什么要进行液氮或液氩的液位控制？控制液位都有哪些方法？



在一个敞开的杜瓦中，制冷剂如液氮和液氩是挥发的。因此，样品管颈的制冷剂液位是不断降低的，从而造成冷域和暖域体积的连续变化。为避免系统自由空间受冷浴温度及冷浴液位的影响，在测量中的关键就是保持样品管颈与制冷剂液位的相对恒定。一般要求，至少浸没样品 20mm，并保持液面恒定，波动不超过 1~2mm。在实际操作中，有两种不同的方式达到上述目的：

(1) RTD 实时反馈伺服方式，即利用包括液位传感器和自动电梯在内的实时反馈伺服系统调整冷浴液位并保持冷自由空间最小化。实验证明，用液位传感器控制浸于液氮中的样品池液位，得到的样品管中的氮气压力（大约 295 毫米汞柱）与时间的函数关系见右图。液氮液位的任何变化都会造成管内气压的变化。压力恒定的结果清楚地说明，液位控制伺服反馈系统补偿了液氮蒸发的损失，极好地控制了样品管中的死体积（最小的“冷域”和最大的“暖域”）保持恒定。



(2) 夹套方式，即用高分子多孔材料包裹样品管颈，通过毛细管蒸腾作用保持液位，也就是用较大冷自由空间换取冷浴液位高度的恒定。

#### 47. 什么是饱和蒸汽压？为什么要测饱和蒸汽压？

在液体(或者固体)的表面存在着该物质的蒸汽，这些蒸汽对液体(或固体)表面产生的压强叫作该液体(或固体)的蒸汽压。在一定温度下，与同种物质的液态(或固态)处于平衡状态的蒸汽所产生的压强就是饱和蒸汽压。

当样品管浸于制冷剂（如液氮）中，样品管中的纯吸附物质（氮气）呈现的饱和平衡蒸汽压用  $P_0$  表示。液态纯物质蒸汽所具有的压力为其饱和蒸汽压力时，汽液两相即达到了相平衡。所以，真空饱和吸附，吸附压力不可能大过吸附物质的饱和蒸汽压，即相对压力（ $P/P_0$ ）不可能大于 1。

饱和蒸汽压是吸附物质的一个重要性质，它的大小取决于物质的本性和温度，与吸附层厚度、孔填充压力以及孔中的毛细管凝聚有关。饱和蒸汽压越大，表示该物质越容易挥发。只有得到准确的气体饱和蒸汽压，通过吸附量与相对压力  $P/P_0$  关系的精确表征才能进行准确的孔径及比表面积分析。

#### 48. 如何测量饱和蒸汽压？

饱和蒸汽压的大小与温度相关。有多种实验方法可以用于计算物理吸附过程中的饱和蒸汽压。但是准确度最高的方法是在物理吸附实验过程中在独立的  $P_0$  管中连续测量饱和蒸汽压。

通常吸附等温线都是在液氮（77.35 K）或液氩（87.27 K）温度下测量，液氮、液氩放置于杜瓦瓶中，保持常压。此时液体温度不仅与压力，更与液体纯度相关。水蒸汽、氧气以及空气中的其它气体组分均可影响液体纯度，当液体纯度降低则液体温度也会随之升高，温度升高幅度 0.1 ~ 0.2 K 可导致饱和蒸汽压上升 10 ~ 20 torr。在物理吸附过程中，当相对压力为 0.95 时，饱和蒸汽压的误差达 5 torr 时，会导致孔径计算的近 10 % 误差。因此在物理吸附过程中准确、实时地测量饱和

蒸汽压是非常重要的。

具有独立饱和蒸汽压传感器的仪器,能够实时监测  $P_0$  的变化,而对实验过程不产生干扰。但是,若相对压力中的饱和蒸汽压并非取自该点平衡时刻的饱和蒸汽压,则测量的精度依然会有很大折扣,这对微孔材料的微孔分布分析有着重要意义。

#### 49. 物理吸附分析系统的进气模式都有哪些?各有什么特点?

由于物理吸附分析系统测定的基础数据是平衡吸附量与压力的关系,因此我们必须设定一个量值,而测定另一个量值。这样,就产生了两种进气模式:

(1) 定投气量模式(设定纵坐标,测量横坐标):

由仪器采集压力信息的方法称之为“定投气量方式”。该方法对于仪器硬件及固件设计的要求较低,是各个生产厂家广泛使用的方法。该方法的一个亮点是可以扩展进行吸附动力学的相关研究以及低温反应的相关研究,但对于常规的微孔孔径分布分析,定投气量方式存在如下不确定性:

如果投气量设置过小,得到的等温线固然细节丰富,但是却与实验所花时间呈反比。如果投气量设置偏大,等温线上的部分信息就会丢失。

投气量设置偏大,可以缩短测试时间,但并没有达到真正的吸附平衡,造成吸附等温线向右“漂移”,导致微孔分析的误差(见图 49-1)。

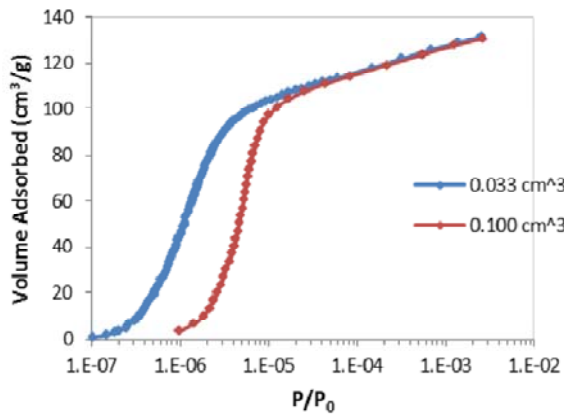


图 49-1 以定投气量的方式,用不同的投气量测定八面沸石的低压数据。氮(77K)的等温线半对数坐标图,到  $P/P_0 = 0.01$ 。

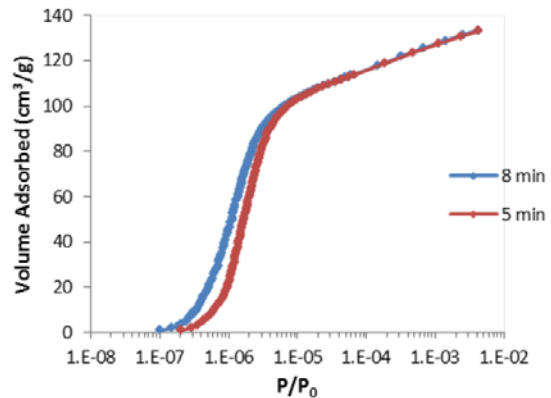


图 49-2 以定投气量的方式,用不同的平衡时间测定八面沸石的低压数据。氮(77K)的等温线半对数坐标图,到  $P/P_0 = 0.01$ 。

IUPAC 在 2015 年的报告中指出:太短的平衡时间会导致未平衡的数据生成,等温吸附线移向过高的相对压力。因为在窄微孔中的平衡往往是非常慢的,未平衡往往是在等温线的极低相对压力区域内容易发生的问题(见图 49-2)。

(2) 定压力方式(设定横坐标,测量纵坐标):

由仪器采集并计算饱和吸附量的方法称之为“定压力方式”,该方法最大的优点是:由仪器内置程序计算各定义压力下的吸附量,这种方法对于吸附量未知的样品可以既快又准地得到吸附等温线,尤其对于未知的微孔样品。

快速、准确地测量与数据的准确性同样具有重要实践意义。但是,定压力方式对内置程序设计要求极高,尤其是对于微孔定压力测量(实验起始相对压力需达到  $10^{-7} \sim 10^{-5}$  量级),必须同时考虑

饱和蒸汽压、系统体积、样品量等信息，具有其复杂性。不正确的“定压力方式”宏命令编程设计很容易导致等温线测量的偏差。

## 50. 吸附平衡条件是如何设置的？

在静态容量法物理吸附实验中，所谓吸附平衡是在一定的扩散时间内，体系中气体压力变化始终在允许误差范围内的状态。它与投气方式共同组成了物理吸附仪器测量准确度中最核心的环节。

若平衡时间不够，则所测得的样品吸附量或脱附量小于达到平衡状态的量，而且前一点的不完全平衡还会影响到后面点的测定。例如，测定吸附曲线时，在较低相对压力没有完成的吸附量将在较高的压力点被吸附，这导致等温吸附线向高压方向位移。由于同样的影响，脱附曲线则向低压方向位移，形成加宽的回滞环，或者产生不存在的回滞环。对于微孔测量，由于其孔径较小，需要的平衡时间相应增加。

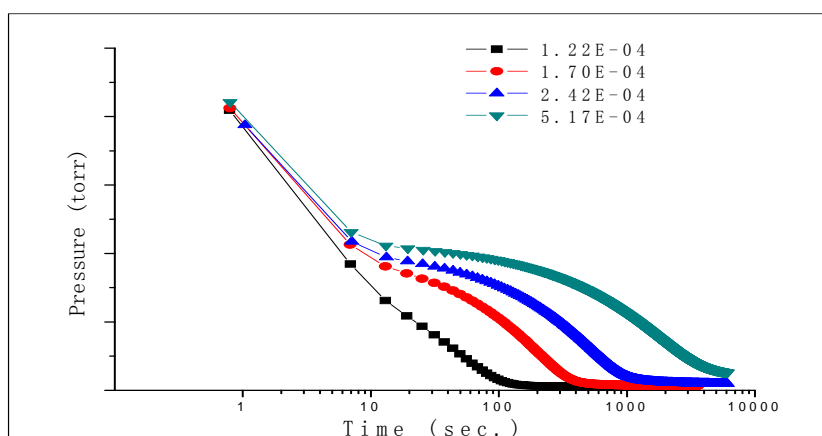


图50 使用定投气量方法进行柔性MOF材料吸附动力学研究中的代表性数据。

其中各条曲线均为仪器按设置投气量投气后，系统压力随时间的变化。起始段（< 10 秒）的压力变化一般归属为气体扩散及热力学影响，之后的压力变化则属于由材料吸附性质引起的压力变化。

绿色曲线代表平衡相对压力为 $5.17 \times 10^{-4}$ 时的系统压力变化曲线，可以看到该曲线由前段的平台期（时间10 ~ 100 S量级）、相对压力下降区段及最终平衡区段（时间 > 5000 s）组成。只有当进气后至少需要5000 s以上才有可能达到真正的吸附平衡，而在平台期，无论其压力变化是否在测量误差许可范围之内，均不代表材料真实的吸附状态。应对材料以上特性，在设置平衡时间时必须能够将平衡时间设置在5000 s以上才能够得到材料真正的吸附信息。

如果说平衡时间（Equilibrium time）规定的是达到平衡的最低时间要求，那么平衡压力误差（Tolerance）则是用于认定达到平衡时允许压力变化范围的参数。

这两个参数共同决定了吸附平衡条件。随着各种特色新材料的快速涌现，吸附平衡条件设置必须具有足够的灵活性以适应不同类型材料分析的需求。例如，对于柔性MOF材料（也有人称之为会呼吸的材料），由于其孔道结构变化需要相当长的时间，在实验平衡条件设置时，必须能够针对具体材料的孔道结构变化时间设定仪器的平衡时间（见图50）。

因此，能否进行灵活的吸附平衡条件设置就成了衡量物理吸附仪器测量准确度的一个重要标准，

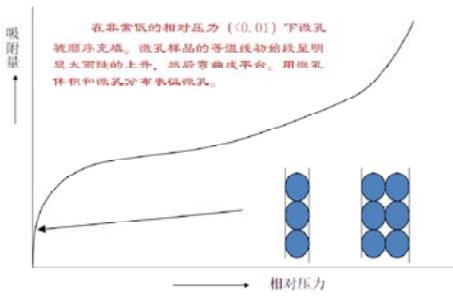
这是进行高端复杂孔道材料研究的必要条件。

### 三、应用篇

#### 51. 含有微孔的吸附等温线是什么样的？我们从中能得到哪些信息？

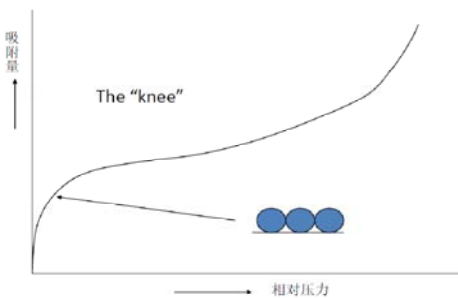
##### 极低压力下的吸附行为(微孔填充)

Very Low pressure behavior (micropore filling)



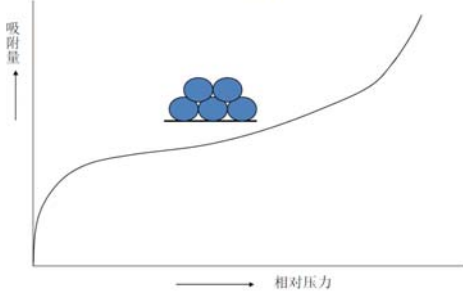
##### 低压下的吸附行为(单层吸附)

Low pressure behavior (monolayer)



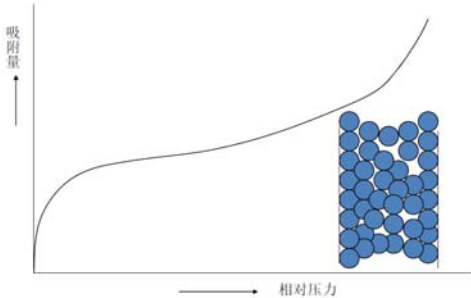
##### 中等压力下的吸附行为(多层吸附)

Medium pressure behavior (multilayer)



##### 相对高压下的吸附行为(毛细管凝聚)

High pressure behavior (capillary condensation)



样品一旦清洁后, 就要转移至外置的杜瓦瓶 (或其它恒温浴) 中使其处于恒温状态。然后, 使少量的气体 (被吸附物, 即吸附质) 逐步进入被抽真空的样品管。进入样品管的吸附质分子很快便到达固体样品 (即吸附剂) 上每一个孔的表面。如果样品既有微孔也有介孔, 那么其吸附等温线应该包含如下几个阶段:

1) 极低压力下的微孔填充 (相对压力小于 0.01) 区: 含微孔样品的等温线初始段呈明显大而陡的上升, 然后弯曲成平台。这一段曲线的的数据可以表征微孔体积和微孔分布。因为其孔径接近于气体分子直径, 所以选择正确的吸附质气体是十分必要的。

2) 单层吸附区: 随着越来越多的气体分子被导入系统, 当微孔被填满, 吸附质分子会在整个吸附剂表面形成一个薄层。吸附等温线呈现像膝盖似的弯曲。

3) 多层吸附区: 紧接着吸附曲线进入平台区, 表明在这里发生了表面多层吸附。BET 理论恰恰需要在这个阶段的吸附曲线数据计算比表面积。

4) 毛细管凝聚区: 当相对压力大于 0.4 时, 持续地多层吸附伴随着毛细管凝聚过程。毛细管凝聚即在孔道中的被吸附气体随分压比增高转化为液体的过程, 描述这一过程的经典方程是开尔文方程。该方程量化了平衡气体压力与可以凝聚气体的毛细管尺寸的比例。利用 Barrett, Joyner and Halenda (BJH) 法等计算方法可以根据平衡气体压力计算孔径, 得到累积的或微分孔径分布图。

随着吸附质平衡压力趋于饱和, 吸附剂的孔道将被吸附质完全填充。如果知道吸附质的密度, 就可以计算出其所占的体积, 然后就可以相应地计算出样品的总孔体积。如果此时我们将吸附过程逆向操作, 从系统中逐步减少气体量, 就可以得到脱附等温线。

由于吸附和脱附的机理不同, 吸附和脱附等温线很少能够重叠。等温线的回滞现象与固体颗粒的孔形有关。



## 52. 吸附等温线都有哪些类型？

在1985年，IUPAC建议物理吸附等温线分为六种类型。然而，经过30年的发展，各种新的特征类型等温线已经出现，并证明了与其密切相关的特定孔结构。所以，于2015年，IUPAC更新了原有的分类。新规范的主要变化是I类、IV类吸附等温线增加了亚分类，用孔宽代替了孔径。所提出的新的物理吸附等温线分类如右图。

## 53. I 类吸附等温线都有哪些特点？哪种多孔材料表现为 I 类吸附等温线？

I型等温线弯向 $P/P_0$ 轴，其后的曲线呈水平或近水平状，吸附量接近一个极限值，是典型的Langmuir等温线。吸附量趋于饱和是由于受到吸附气体能进入的微孔体积的制约，而不是由于内部表面积。在 $P/P_0$ 非常低时吸附量急剧上升，这是因为在狭窄的微孔（分子尺寸的微孔）中，吸附剂-吸附物质的相互作用增强，从而导致在极低相对压力下的微孔填充。但当达到饱和压力时（ $P/P_0 > 0.99$ ），可能会出现吸附质凝聚，导致曲线上扬。

微孔材料表现为I类吸附等温线。对于在77K的氮气和87 K的氩气吸附而言，

I(a): 是只具有狭窄微孔材料的吸附等温线，一般孔宽小于1 nm。

I(b): 微孔的孔径分布范围比较宽，可能还具有较窄介孔。这类材料的一般孔宽小于2.5 nm。

具有相对较小外表面的微孔固体（例如，某些活性炭，沸石分子筛和某些多孔氧化物）具有可逆的I型等温线。其特点是吸附很快达到饱和。

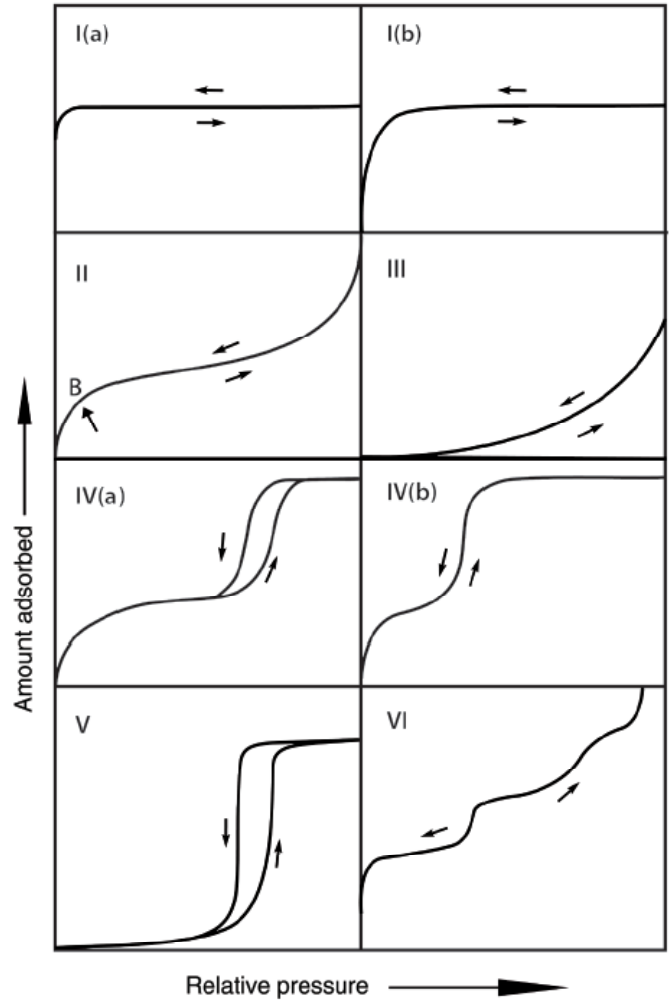
## 54. II 类吸附等温线都有哪些特点？哪种多孔材料表现为 II 类吸附等温线？

无孔或大孔材料产生的气体吸附等温线呈现可逆的 II 类等温线。

其线形反映了不受限制的单层-多层吸附。如果膝形部分的曲线是尖锐的，应该能看到拐点 B，它是中间几乎线性部分的起点——该点通常对应于单层吸附完成并结束。如果这部分曲线是更渐进的弯曲（即缺少鲜明的拐点 B），表明单分子层的覆盖量和多层吸附的起始量叠加。

当 $P/P_0 = 1$ 时，还没有形成平台，吸附还没有达到饱和，多层吸附的厚度似乎可以无限制地增加。

## 55. III 类吸附等温线都有哪些特点？哪种多孔材料表现为 III 类吸附等温线？





III型等温线也属于无孔或大孔固体材料。它不存在B点，因此没有可识别的单分子层形成；吸附材料-吸附气体之间的相互作用相对薄弱，吸附分子在表面上在最有引力的部位周边聚集。对比II型等温线，在饱和压力点（即，在 $P/P_0=1$ 处）的吸附量有限。

#### 56. IV 类吸附等温线都有哪些特点？哪种多孔材料表现为 IV 类吸附等温线？

IV型等温线是来自介孔类吸附剂材料（例如，许多氧化物胶体，工业吸附剂和介孔分子筛）。介孔的吸附特性是由吸附剂-吸附物质的相互作用，以及在凝聚状态下分子之间的相互作用决定的。在介孔中，介孔壁上最初发生的单层-多层吸附与II型等温线的相应部分路径相同，但是，随后在孔道中发生了凝聚。孔凝聚是这样一种现象：一种气体在压力 $P$ 小于其液体的饱和压力 $P_0$ 时，在一个孔道中冷凝成类似液相。一个典型的IV型等温线特征是形成最终吸附饱和的平台，但其平台长度是可长可短（有时短到只有拐点）。

IVa 型等温线的特点是在毛细管凝聚后伴随回滞环。当孔宽超过一定的临界宽度，开始发生回滞。孔宽取决于吸附系统和温度，例如，在筒形孔中的氮气/77K和氩气/87 K吸附，临界孔宽大于4 nm。

具有较小宽度的介孔吸附材料符合IVb型等温线，脱附曲线完全可逆。原则上，在锥形端封闭的圆锥孔和圆柱孔（盲孔）也具有IVb型等温线。

#### 57. V 类吸附等温线都有哪些特点？哪种多孔材料表现为 V 类吸附等温线？

在 $P/P_0$  较低时，V型等温线形状与III型非常相似，这是由于吸附材料-吸附气体之间的相互作用相对较弱。在更高的相对压力下，存在一个拐点，这表明成簇的分子填充了孔道。例如，具有疏水表面的微/介孔材料的水吸附行为呈V型等温线。

#### 58. VI 类吸附等温线都有哪些特点？哪种多孔材料表现为 VI 类吸附等温线？

VI型等温线以其台阶状的可逆吸附过程而著称。这些台阶来自在高度均匀的无孔表面的依次多层吸附，即材料的一层吸附结束后再吸附下一层。台阶高度表示各吸附层的容量，而台阶的锐度取决于系统和温度。

在液氮温度下的氮气吸附，无法获得这种等温线的完整形式。VI型等温线中最好的例子是石墨化炭黑在低温下的氩吸附或氮吸附。

#### 59. 为什么很多吸附等温线都有回滞环？它是怎么产生的？

在许多等温线类型中存在多种回滞环。2015年，国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）在其报告中对回滞环的来源进行了阐述。

处于物理吸附等温线的多层吸附范围内的永久性的回滞环通常与毛细管凝聚有关，重现性较好，这种形式的回滞是由于吸附亚稳态和/或网状分子结构的影响。在一个开放的孔道中（通孔，如圆柱形的几何形状），凝聚的延迟是多层吸附气体的亚稳态造成的，这类孔的回滞环吸附分支部分同时存在气-液相变和可逆的液-气相变的两种状态，而没有达到热力学平衡状态。由于蒸发过程不涉及成核，脱附阶段相当于可逆的液-气相变。因此，如果孔被液体状的凝聚物所填充，热力学平衡是建立在脱附曲线的。

在更复杂的孔隙结构中，脱附路径通常取决于网络效应和各种形式的孔道阻塞（图59右）。如果宽孔都只能通过狭窄的孔颈通道连接外表面（例如，墨水瓶孔形），就会发生回滞现象。宽孔的填充和以前一样，但在脱附阶段，孔道一直保持充满状态，直到在较低的蒸汽压下，狭窄的孔颈中的吸附气体先蒸发腾空，宽孔中的吸附质才可能蒸发脱附。在一个孔网结构中，脱附蒸汽压取决于孔颈的尺寸和空间分布。如果孔颈直径不是太小，孔网可以在到达一个相对压力下开始腾空，这个压力点相当于特征性的渗透阈值。这样，我们可以从等温线的脱附分支上获得有关孔颈大小的有用信息。

理论和实验研究表明，如果孔颈宽度 ( $W$ ) 小于临界尺寸 ( $W_c$ ，在77K的氮吸附是大约5-6nm的孔喉)，由墨水瓶肚的较大孔脱附还存在气穴效应机理（即在亚稳态凝聚流体中自发成核和生成气泡，见图59左）。例如，在某些微介孔二氧化硅、介孔沸石、粘土，以及某些活性炭中已经发现气穴控制的蒸发现象。与孔道阻塞/渗流控制蒸发相反，在气穴存在的情况下，无法获得孔喉直径及其分布等定量信息。

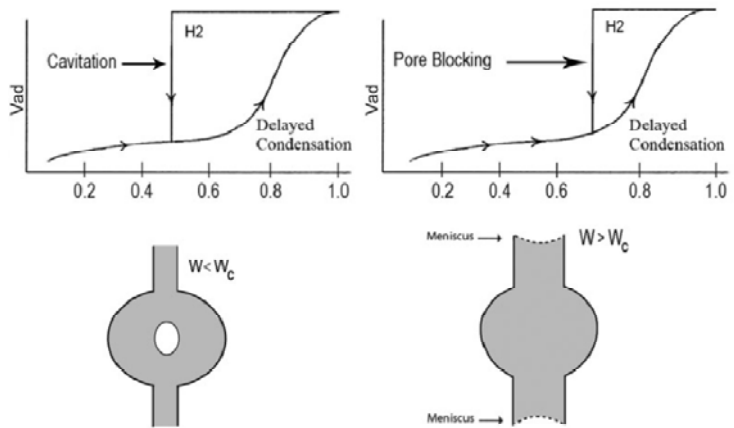
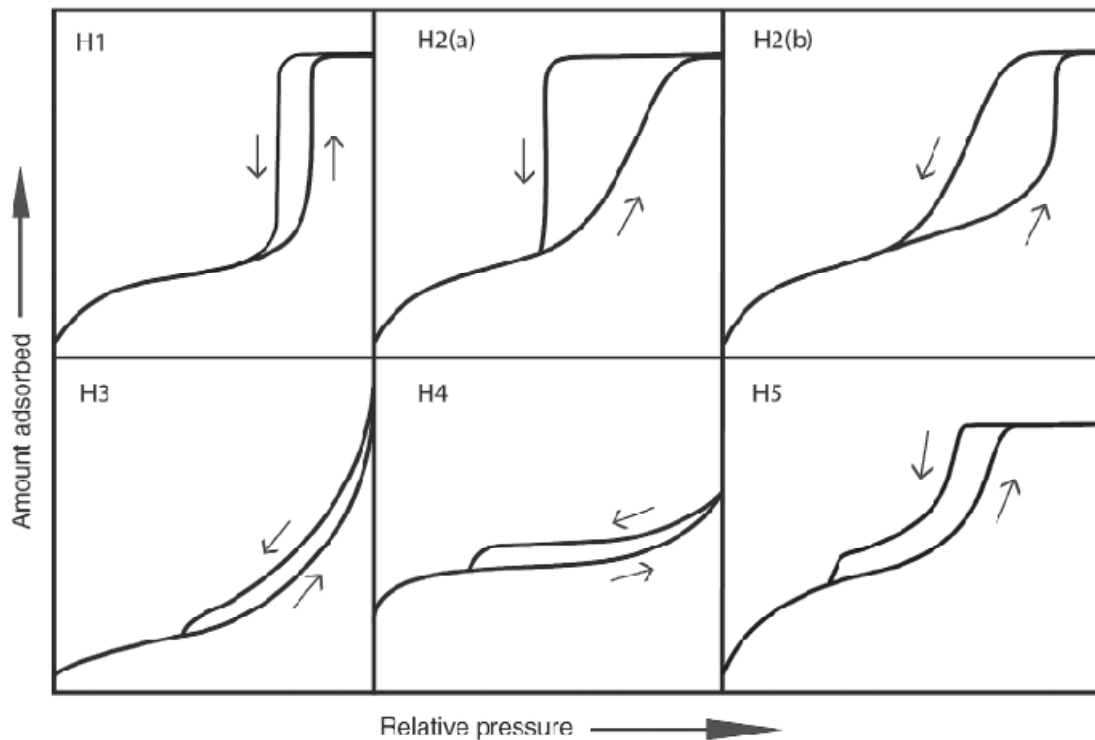


图 59 孔道阻塞和气穴控制的蒸发现象示意图

引自 M. Thommes, B. Smarsly, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* 2006, 22, 756.

60. 等温吸附线的回滞环都有哪些类型？



2015年，国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）在其报告中对回滞环进行了重新分类，将原来的四类增加为五类。如上图。

### 61. H1型回滞环都告诉我们哪些孔结构信息？

孔径分布较窄的圆柱形均匀介孔材料具有 H1 型回滞环，例如，在模板化二氧化硅（MCM-41，MCM-48，SBA-15）可控孔的玻璃和具有有序介孔的碳材料中都能看到 H1 型回滞环。通常在这种情况下，由于孔网效应最小，其最明显标志就是回滞环的陡峭狭窄，这是吸附分支延迟凝聚的结果。但是，H1 型回滞环也会出现在墨水瓶孔的网孔结构中，其中“孔颈”的尺寸分布宽度类似于孔道/空腔的尺寸分布的宽度（例如，3DOM 碳材料）。

### 62. H2型回滞环都告诉我们哪些孔结构信息？

H2 型回滞环是由更复杂的孔隙结构产生的，网孔效应在这里起了重要作用。其中，

#### ■ H2(a)是孔“颈”相对较窄的墨水瓶形介孔材料。

H2(a)型回滞环的特征是具有非常陡峭的脱附分支，这是由于孔颈在一个狭窄的范围内发生气穴控制的蒸发，也许还存在着孔道阻塞或渗流。许多硅胶，一些多孔玻璃（例如，耐热耐蚀玻璃）以及一些有序介孔材料（如 SBA-16 和 KIT-5 二氧化硅）都具有 H2(a)型回滞环。

#### ■ H2(b)是孔“颈”相对较宽的墨水瓶形介孔材料。

H2(b)型回滞环也与孔道堵塞相关，但孔颈宽度的尺寸分布比 H2(a)型大得多。在介孔硅石泡沫材料和某些水热处理后的有序介孔二氧化硅中，可以看到这种类型的回滞环实例。

### 63. H3型回滞环都告诉我们哪些孔结构信息？

H3 见于层状结构的聚集体，产生狭缝的介孔或大孔材料。

H3型的回滞环有两个不同的特征：（i）吸附分支类似于II型等温吸附线；（ii）脱附分支的下限通常位于气穴引起的 $P/P_0$ 压力点。这种类型的回滞环是片状颗粒的非刚性聚集体的典型特征（如某些粘土）。另外，这些孔网都是由大孔组成，并且它们没有被孔凝聚物完全填充。

### 64. H4型回滞环都告诉我们哪些孔结构信息？

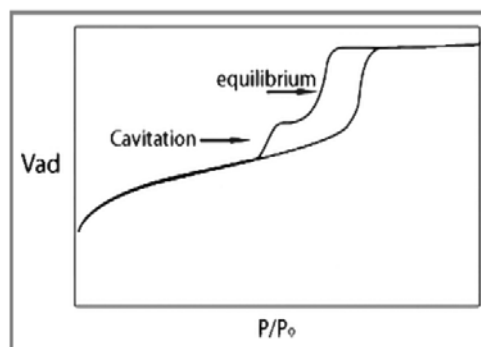
H4 型回滞环与 H3 型的回滞环有些类似，但吸附分支是由 I 型和 II 型等温线复合组成，在  $P/P_0$  的低端有非常明显的吸附量，与微孔填充有关。H4 型的回滞环通常发现于沸石分子筛的聚集晶体、一些介孔沸石分子筛和微-介孔碳材料，是活性炭类型含有狭窄裂隙孔的固体的典型曲线。

### 65. H5型回滞环都告诉我们哪些孔结构信息？

H5：很少见，发现于部分孔道被堵塞的介孔材料

虽然 H5 型回滞环很少见，但它有与一定孔隙结构相关的明确形式，即同时具有开放和阻塞的两种介孔结构（例如，插入六边形模板的二氧化硅）。

通常，对于特定的吸附气体和吸附温度，H3，H4 和 H5 回滞环的脱附分支在一个非常窄的  $P/P_0$  范围内急剧下降。例如，在液氮下的氮吸附中，这个范围是  $P/P_0 \sim$



0.4 - 0.5。这是 H3, H4 和 H5 回滞环的共同特征。

#### 66. 从 BET 方程计算比表面积都有哪些应用限制？

多层吸附理论（简称 BET 方程）是目前最流行的比表面计算方法。最初的 BET 工作是建立在氮吸附 II 类等温线上，各种无孔吸附剂可以在  $P/P_0$  0.05-0.3 的范围内给出线性 BET 图，继而计算出比表面值。

孔隙度（如微孔和介孔的存在）对 BET 方程的适用性有重要影响。BET 方程可以应用在非孔和较宽孔直径的介孔材料的比表面分析，但严格意义上，不能用于微孔吸附材料，因为单层-多层吸附过程通常在相对压力（ $p/p_0$ ）小于 0.1 时就完成了，在微孔填充过程中区分它们是非常困难的。另一方面，BET 的计算结果与吸附物质分子的体积和形状有关，即评估表面积的有效基准尺度会发生问题，因为常用作吸附气体的氮气在微孔吸附过程中，分子截面积因四极矩作用会发生变化，这就破坏了 BET 方程计算的基础。

#### 67. 什么叫“等效 BET 表面积”？

通过 BET 法从微孔材料吸附曲线上计算得到的表面积值不能反映材料真实的内部表面积，但可考虑称作“表观的”或“等效 BET 表面积”。

#### 68. 如何判断 BET 表面积结果计算是否正确？

BET 方程如下所示：

$$\frac{1}{n((P_0/P) - 1)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$

其中  $n$  是在相对压力  $P/P_0$  时的吸附气体量， $n_m$  是吸附质形成表面单层吸附量。BET 常数  $C$  是有关第一吸附层上的吸附能，因而  $C$  值表示吸附剂与吸附质之间相互作用的程度。

IUPAC 在 2015 年的报告中给出用 BET 方法计算微孔材料比表面积三条原则：

- 1)  $c$  值必须为正值；
- 2) 取点范围必须在  $n(1-P/P_0)$  随着  $P/P_0$  增大的范围内；
- 3) 单层吸附达到饱和的吸附量  $n_m$  对应的压力点要计入选点范围。

#### 69. 多点 BET 方程压力点选取原则是什么？

在报告比表面计算结果时，需要关注 BET 理论是否适合你的样品。仪器上预设的压力点测量和计算范围(0.05-0.35)只适合大多数介孔样品，而不适合含有微孔的样品。看 BET 结果的同时，要判断取点范围和  $C$  常数是否合理。

- 1) 不要使用太低的压力点数据：过低的压力点数据还不足以形成单分子层，所以不能用于计算比表面。
- 2) 不要使用太高的相对压力点：不正确的取点导致线性回归的相关系数差和  $C$  常数为负值。BET 取点上限可以很容易地通过单点 BET 最大值计算得到，但不是所有样品都是这样。
- 3) 某些样品单点 BET 计算找不到最大点，而是随压力上升而增加，这意味着在  $P/P_0$  0.15 以下不会出现短的线性区域。如果这样，我们可以说 BET 方程不适用于这类特殊样品。

4) 根据长期的实践经验, 建议比表面测定时, 按如下范围取值计算:

- 介孔材料: 常规比表面  $P/P_0$  0.05-0.3 之间 5 点
- 微孔材料: 比表面  $P/P_0$  0.005-0.05 之间 8 点
- 微孔和介孔材料: 比表面  $P/P_0$  0.01-0.2 之间 8 点

美国康塔仪器公司物理吸附分析仪软件都内置了“微孔 BET 帮助”, 可协助使用者自动选点计算。

#### 70. 有关 BET 法测定比表面, IUPAC 对吸附气体有什么要求?

2015 年, IUPAC 对比表面测定的吸附气体做出了明确推荐:

- 1) 一般介孔材料: 在 77K (液氮) 下  $N_2$  吸附 或在 87K (液氩) 下 Ar 吸附;
- 2) 微孔材料: 在 87K (液氩) 下 Ar 吸附;
- 3) 对于  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  以下的超低比表面积测定: 在 77K (液氮) 下 Kr 吸附。

#### 71. 影响 BET 比表面分析结果的因素有哪些?

BET 比表面积是物理吸附分析仪所能计算的参数中最容易得到的一个, 因为它的基础计算数据是取自吸附等温线多层吸附的饱和阶段, 也是等温线最平缓的一段。但是, 其最终结果受到诸多因素影响, 这就造成了在不同仪器和不同实验室数据对比时的误差, 误差的来源包括如下原因:

- 1) 与样品孔结构的复杂程度有关: 孔型越简单, 结果越容易重现;
- 2) 与测试仪器的类型有关: 一般来说, 静态容量法测得结果比动态色谱法测得的结果更加准确, 这是由于前者测得的是吸附数据, 后者得到的是脱附数据。若样品中存在不规则的孔, 氮气分子进入孔道后, 脱附时, 由于出口孔颈很小, 就有可能因气穴效应或孔道阻塞不能蒸发出来, 造成脱附的数据失真。
- 3) 与吸附气体种类有关: 对于含微孔样品, 不同的气体大小不同, 在孔道中扩散速度不同, 气体分子的极性与孔壁作用的程度不同, 都会影响最终计算的准确性。
- 4) 与样品预处理时间有关: 以氢氧化镍为例, 它的处理时间至少需要 8 小时, 由于其干燥过程容易板结, 故处理温度不宜过高 (一般 90 度), 这样就导致处理温度不够, 需要加长脱气时间来弥补。
- 5) 与预处理的脱气真空度有关: 真空度越大, 脱气越干净, 时间越短。样品表面处理不干净, 会造成测试结果偏小。
- 6) 与称样量多少有关: 样品量的多少和他自身的比表面的大小有关的, 一般比表面越大, 称样量越少, 反之越多。选择合适的称样量是很有必要的, 这其中既要考虑减少称样误差, 还要考虑称样量和脱气时间的关系。
- 7) 与样品的处理温度有关: 以氧化铝为例, 它的处理温度一般是  $300^\circ\text{C}$ 。若降低其处理温度, 容易造成测试结果偏小, 且 BET 测试曲线线性很差。
- 8) 与在吸附曲线上的取点计算范围有关。

#### 72. 吸附质气体对实验有什么影响?

77K 下的  $N_2$  是微孔和介孔分析最常用的吸附质, 但  $N_2$  吸附对微孔, 特别是超微孔 (孔径  $< 7\text{\AA}$ )



的定量存在问题，不能令人满意。因此，IUPAC 和 ISO15901 均建议用 Ar 和 CO<sub>2</sub> 作为替代 N<sub>2</sub> 的分子探针。尽管 N<sub>2</sub>，Ar 和 CO<sub>2</sub> 动力学直径类似（分别为 0.36，0.34 和 0.33），但是这三种吸附物质的吸附行为是完全不同的。由于没有四极矩作用，Ar 不会与大多数表面功能团和暴露的离子发生特异性相互作用，因此在沸点温度（87.3K）的 Ar 吸附对于许多微孔系统（特别是分子筛、socMOF 等材料）可以给出更准确的孔径信息。以 FAU 分子筛为例，Ar 可在较高的相对压力下 ( $10^{-5} < P/P_0 < 10^{-3}$ ) 填充孔宽为 0.5-1nm 的微孔，因此扩散和平衡的速度快，在相对短的时间内可获得高分辨率吸附等温线；而氮气的微孔填充发生在  $10^{-7} < P/P_0 < 10^{-5}$  范围，需要更高的仪器真空度，更长的平衡时间，所以分析时间至少多出几个小时（图 72a）。图 72a 为欧州标准物质委员会颁布的标准物质 BCR704/FD107(同一样品，因分析方法不同，所用系统名不同)，它所用的 Ar(87K)的实验时间为 30 小时，而 N<sub>2</sub>(77K)所需的实验时间为 56 小时。对于 MOF 材料，例如高离子化架构的 socMOF 中，也能观察到 Ar（87K）在相对高的压力区间对微孔进行填充。但是对于碳材料，尤其是未经表面修饰的碳材料，由于表面原子与 N<sub>2</sub> 的四极矩作用较小，可以观察到在 Ar（87K）和 N<sub>2</sub>（77K）吸附行为非常类似（图 72b）。

由于受到 CO<sub>2</sub> 气体饱和蒸汽压、液化温度及三相点等物理性质的影响，在 273K 进行的 CO<sub>2</sub> 吸附，在介孔中不会发生 CO<sub>2</sub> 的毛细管凝聚过程，所以无法对介孔孔径分布进行计算。但是因分子的动力学直径较小，CO<sub>2</sub> 对于小于 1nm 的微孔，是一种非常有用的微孔分析探针。

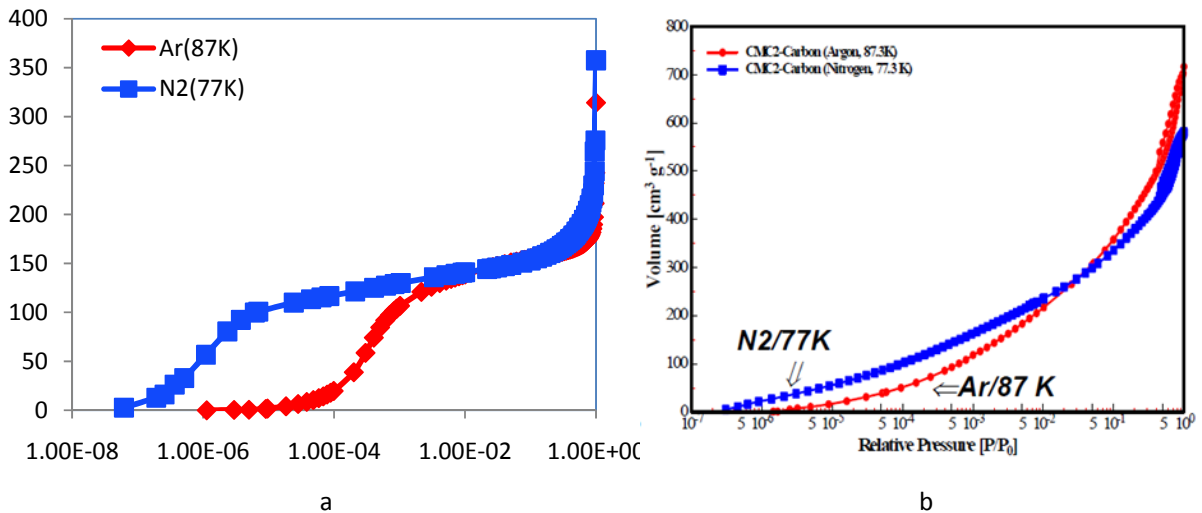


图 72 (a) BCR704/FD107 在 Ar (87K) 下的吸附等温线 (红色) 及在 N<sub>2</sub> (77K) 下的吸附等温线 (蓝色)；  
(b) CM2 碳材料在 Ar (87K) 下的吸附等温线 (红色) 及在 N<sub>2</sub> (77K) 下的吸附等温线 (蓝色)

### 73. 对于微孔评估，应该如何选择吸附气体？

微孔的物理吸附填充总是发生在相对低的压力。其压力范围与以下因素有关：微孔的形状和孔宽；吸附气体分子的大小；吸附气体之间的相互作用；以及吸附气体与吸附剂的相互作用。根据孔道的几何形状，“超微孔”是宽度不超过两个或三个气体分子直径的狭窄微孔。超微孔的吸附发生在非常低的相对压力下，这个过程被称为“初始微孔填充”，而更宽的微孔填充是在更高的相对压力范围内，在第二阶段进行的（对于在 87 K 氩气吸附和在 77K 的氮气吸附，第二阶段的  $P/P_0$  范围  $\approx 0.01-0.15$ ）。这时，吸附剂-吸附质相互作用减弱，并且在密闭空间内的吸附气体之间的相互作用也趋于和谐，这比微孔填充过程更重要。

几十年来，作为微孔和介孔孔径分析的标准方法，在 77K 的氮气吸附已经被普遍接受。但以下几个原因证明，用于评估微孔孔径分布，氮气不是合适的吸附气体。众所周知，

- 1) 氮分子的四极矩性质导致其与各种表面官能团和暴露的离子发生特异性相互作用。这不仅影响被吸附氮分子在吸附剂表面的取向，也强烈影响微孔的填充压力。例如，有许多沸石分子筛和 MOF 材料的物理吸附，其初始阶段被移到非常低的相对压力(约  $\sim 10^{-7}$ )。在此超低压范围内，扩散速率相当慢，使吸附等温线难以达到平衡。
- 2) 另外的问题是  $N_2$  分子的预吸附。它可以阻塞窄微孔的入口，并与表面官能团发生特异性相互作用，这样，孔填充压力就失去了与孔径/孔结构的关联，就不能定量反映孔结构的信息，或导致错误的结论。

为了准确测量吸附等温线，应该仔细考虑吸附气体和操作温度的选择。

与氮气相比，氩气不存在与表面官能团的特异性相互作用。而且，在液氩温度下(87 K)，氩气在明显较高的相对压力下填充窄微孔，加快了平衡速度，可以实现高分辨率吸附等温线的测量。因此，在 87K 的氩吸附可以在孔填充压力和限制效应(依赖于孔宽和形状)之间获得更为直接的相关。这对沸石分子筛材料、金属有机骨架(MOF)和一些氧化物和活性炭特别重要。

因此，应该采用氩气作为吸附物质，在液氩温度(87.3K)下进行沸石分子筛和 MOF 等微孔材料分析。

#### 74. 为什么说 $CO_2$ 是碳材料微孔分析的理想探针？

由于在低温下(87 K, 77 K)的动力学限制，氩气和氮气吸附对极窄微孔的定性价值有限。解决这个问题的最佳方案就是吸附气体采用在 273 K 的  $CO_2$  (动力学直径 0.33nm)。在 273 K 的冰点温度时， $CO_2$  的饱和蒸汽压非常高(  $\sim 3.5$  兆帕)，所以微孔孔径分析所需的压力仅在中等范围(  $\sim 0.1$  至-100 千帕)。而且在这样高的温度和相对压力下，气体扩散非常快，可进入 0.4 纳米以下的孔隙，得到高分辨的微孔分布图。

但另一方面，在环境压力下，用  $CO_2$  在 273K 可以测量的最大相对压力为  $P/P_0 \sim 0.03$ ，因此该方法只能用于研究 1 纳米以下的微孔。

$CO_2$  在 273K 的吸附已成为研究具有极窄微孔的含碳材料的理想方法，并且已经进入到各种教科书中。然而， $CO_2$  不能用于具有极性表面基团的微孔固体(如：氧化物，沸石，MOF 材料)的孔径分析，因为  $CO_2$  的四极矩作用比  $N_2$  的还大，难以在  $CO_2$  孔隙填充压力与孔径之间建立正确的函数关系。

#### 75. 样品的微孔体积应该如何计算？

如果物理吸附等温线是 I 型，有一个几乎水平的高台，那么其极限吸附量就是微孔体积的一个简单量度。然而，实际上吸附等温线的高台很少是水平的，因为大多数微孔吸附剂有明显的外表面区域，许多吸附剂还含有介孔。

对于微孔固体的物理吸附等温线分析，有许多不同的方法。它们可分为旧有的宏观热力学方法和现代的基于统计力学的方法(分子模拟或密度泛函理论)。

对于常规分析，微孔体积通常用宏观的热力学方法，通过等温线与类似化学成分的非孔参考材料标准进行经验性的比较进行估算。

1) t-方法：即非孔固体上的氮气吸附量随吸附层统计厚度  $t$  的变化曲线。该方法需要 BET 的结果参与计算。t-方法应用的前提条件是：

- (i) 在介孔范围内，样品具有光洁表面；
- (ii) 微孔填充和毛细管凝聚发生的相对压力范围不重叠。

这个方法是将实验等温线与该类固体材料的无孔等温线进行参比，得到  $t$ -曲线。参比等温线是通过由数学表达式计算得到的，其中吸附剂要具有与测试样品类似的化学性质，因此，对于不同的样品应选择相应的非孔参比曲线，即不同的模型。例如，对于高硅沸石，应使用非孔氧化硅的参比曲线。

2)  $\alpha_s$ -法：是优选方法，因为它不需要 BET 值，也不需要单层容量的评价，比 t-方法更具有适应性。理论上，它适用于任何吸附气体，通过  $\alpha_s$  作图直线段的回推获得微孔体积；还可以利用在极低相对压力下的高分辨率标准等温线数据，细化  $\alpha_s$  的分析（参见 S. Lowell, J. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Porosity and Density*, Springer, 2004.）

3) DR 法：对于微孔体积的评价另一种流行的方法是基于杜比宁的孔体积填充理论。

必须记住的是，这些传统方法忽略了分子堆积上的微孔孔宽和孔型的影响，而这个问题已经在基于分子模拟（MC）和密度泛函理论（DFT）的现代方法中得到解决。

## 76. 如何根据 Dubinin 和 Radushkevich 方法测定微孔体积？

Dubinin-Radushkevich (DR) 经验方法最早用于活性炭的微孔研究，目前这种方法也用于分析其它微孔材料。按照 DR 方程式，微孔孔径具有均匀的高斯分布，外推纵坐标会得到微孔体积。最好取相对压力  $P/P_0$  在  $10^{-4}$ - 0.1 范围内的数据进行计算，可以得到微孔体积、微孔面积和表面活化能。

虽然文献已经报道了各种气体和蒸汽在微孔碳上物理吸附的 DR 线性图，但也有许多例子证明在相对压力低的有限范围内明显不存在线性区。所以，DR 法的适用性是有问题的。

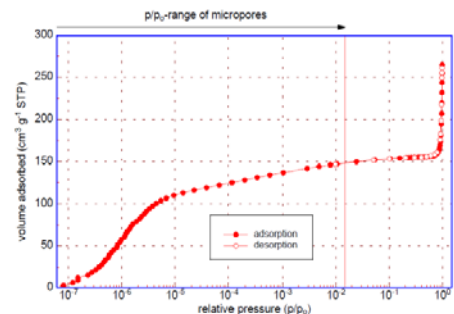
## 77. 样品的总孔体积应该如何计算？

总孔体积（也叫总孔容）是在相对压力接近于 1 时吸附的蒸汽量。其假设为：此时孔内充满了液态吸附质。如果固体内无大孔存在，则等温线在  $P/P_0$  接近于 1 的范围内保持几乎水平的状态，我们可以得到很好的总孔体积值。利用方程（2）可将被吸附的  $N_2$  体积（ $V_{ads}$ ）转换成孔内含有的液态  $N_2$  的体积（ $V_{liq}$ ）。即：

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad (2)$$

其中  $P_a$  和  $T$  分别为周围的压力和温度。 $V_m$  是液态吸附质的摩尔体积（ $N_2$  为  $34.7\text{cm}^3/\text{mol}$ ）。

然而，若有大孔存在，当  $P/P_0$  接近 1 时等温线急剧上升；存在很大的孔时，其等温线将垂直上升（见右图）。在这种情况下，总孔体积的计算会带有很大的偶然性，并不可靠。所以，ISO15901-3 建议，由吸附平台处的吸附量表征总孔体积。



**78. 孔径分布是如何计算的？**

由于多孔材料的复杂性，不存在统一的孔径分布计算方法。无论是采用经典方法对微、介孔孔径分布计算，还是采用新兴的DFT方法对孔宽进行计算，孔模型的选择和公式中有关物理参数数值对孔径分布结果都有很大影响。因此使用时要根据吸附质和样品种类，合理选择孔模型和方程参数。目前，ISO15901和IUPAC推荐常用的孔径分布计算模型包括：

- 介孔分布：BJH, DH
- 微孔分布：DA (DR理论的扩展), HK, SF
- 微孔/介孔分布：NLDFT, QSDFT, MC

**79. 经典的孔径计算有哪些方法？**

所谓经典的宏观热力学概念是基于一定的孔填充的机理假设。

与孔内毛细管凝聚现象相关，以 Kelvin 方程为基础的方法（如 BJH 法），可应用于介孔分布分析，但不适用于微孔填充的描述。

经典的微孔分析方法，如 DR 法和半经验分析方法（如 HK 和 SF 法）都是基于不同材料建立的模型进而描述微孔填充，但不能应用于介孔分析。

**80. 如何用 BJH 模型进行孔径分布计算？它的适用范围是什么？**

BJH 的全称是 Barret-Joyner-Halenda 法。该方法计算介孔孔径分布时存在以下假定：

- 1) 孔道是刚性的，并具有规则的形状（比如，圆柱状或狭缝形）；
- 2) 不存在微孔；
- 3) 孔径分布不连续超出此方法所能测定的最大孔隙，即在最高相对压力处，所有待测定的孔隙均已被充满。

BJH 方法总体计算步骤如下：

- 1) 不论采用的是等温线的吸附分支，还是脱附分支，数据点均按压力降低的顺序排列。
- 2) 把压力降低时，氮气吸附体积的变化原因是：
  - a) 毛细管中的凝聚物从孔道中脱离逃逸，这些孔道的孔径范围是根据压力差由 Kelvin 方程计算的；
  - b) 毛细管凝聚物脱除后，其孔壁上的多层吸附膜厚度减少变薄。
- 3) 为测定实际孔径和孔体积，必须考虑，在毛细管凝聚物从孔隙中脱除时，残留了多层吸附膜。

因此，只有当实验数据具有如下特点时，用BJH计算孔径分布才是可靠的：

- 1) 孔隙是刚性的，且孔径分布窄，范围明确（即出现H1型迟滞回线）；
- 2) 没有微孔或很大的大孔（是明确的IV型等温线）。

BJH 法在吸附等温线上的取点计算的传统范围是 0.05~1 之间，但由于发现该方法在 10nm 以下会低估孔径，在 4nm 以下会产生 20% 的误差，所以目前建议的取点适用范围是 0.35~1 之间。

**81. 在介孔孔径分析中，应该选择吸附曲线数据，还是脱附曲线数据？**



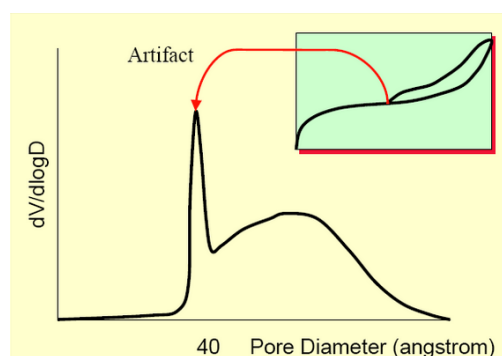
可以采用等温线的吸附分支数据，也可以采用脱附分支数据，但做出正确的选择并不容易。ISO15901-2给出以下建议可以帮助选择：

- 1) 具有H1型回滞环的等温线：具有比较均匀的圆柱孔和相对简单的孔结构，其回滞环狭窄，闭合点在 $P/P_0$  0~0.4左右，此时往往采用脱附分支进行分析；
- 2) 具有H2型回滞环的等温线：表明出现了连通、孔堵塞及相关的渗透现象。这时，采用任何一个分支也不完全稳妥，因为它可能具有混合效应（即同时具有延迟凝聚和孔网渗透）。

a) 如果采用一定的方法，考虑了孔宽对延迟凝聚现象，尤其是对孔道中流体的亚稳态影响，则可以采用吸附分支进行孔径分析。所以，NLDFT-吸附核函数（即所谓的亚稳曲线凝聚影响函数核）就可以在此计算获得孔径分布。

b) 具有H2(a)或H3型回滞环的等温线不能用脱附曲线计算，因为当陡峭的脱附分支位于临界 $P/P_0$ （对于77.35 K的 $N_2$ ，对应点在约0.42）时，凝聚物会变得不稳定，孔隙会发生排空。此时，由脱附分支获得的孔径分布是假峰（见上图）。

c) 由于NLDFT核函数能够正确地获得反映孔凝聚和蒸发的机理，它可以保证被测孔径分析结果的一致性。如果孔洞堵塞和渗透、以及气穴现象的影响不造成滞后现象的话，孔型相同，从吸附或脱附段曲线得到的孔径分布曲线就会相符。但无论如何，用吸附曲线分析H2型回滞环的NLDFT孔径分布更为精确。



## 82. 如何用 DH 模型进行孔径分布计算？它的适用范围是什么？

DH 孔径分析方法是 Dollimore 和 Heal 开发的，是在计算上比 BJH 更简单的孔径分布评估方法。其适用范围是圆柱形孔，取点计算范围与 BJH 相同。

## 83. 经典的微孔孔径分布模型都有哪些？它的适用范围是什么？

经典的微孔模型是通过 Horvath-Kawazoe(HK)和 Saito-Foley(SF)法测定微孔分布。

Horvath 和 Kawazoe (HK) 首先推出了一个由微孔样品上氮吸附等温线计算有效孔径分布的半经验分析方法。他们的模型是基于在某些碳分子筛和活性炭内的狭缝孔内氮气吸附。因此，HK 法只能用于碳材料的液氮温度下氮吸附等温线的分析。

Saito 和 Foley 将 HK 法扩展到由氩 87K 时在沸石分子筛上的吸附等温线计算有效孔径分布。Saito 和 Foley (SF) 法假设孔是圆柱形孔。按照 HK 的对数运算式，他们导出类似于 HK 方程的关系式。因此，SF 法是用于沸石分子筛在液氮温度下氮吸附等温线的分析方法。欧州标准物质委员会又建立了用于在液氮温度下沸石分子筛的氮吸附等温线的分析方法——SF ( $N_2$ )。

每一种孔计算模型都有自己的适用范围，要根据模型建立的条件选择与实验匹配的分析方法。例如，FAU 型分子筛标准物质的测定与建立 SF 法所用模型类似，因此 SF 法是该类型标准物质的基本计算方法。对该样品在 Ar @ 87 K 的等温线分别运用 HK 法和 SF 法进行分析（图 83-1），标准 SF 法得到的中位孔径为 0.67 nm，在欧州标准物质委员会误差许可范围之内。而 HK 法得到的中位孔径为 0.43 nm，由于 HK 法是建立在碳分子筛模型基础上的，用该法分析沸石分子筛（包括 FAU



型分子筛) 所得到的数据是不可信的。

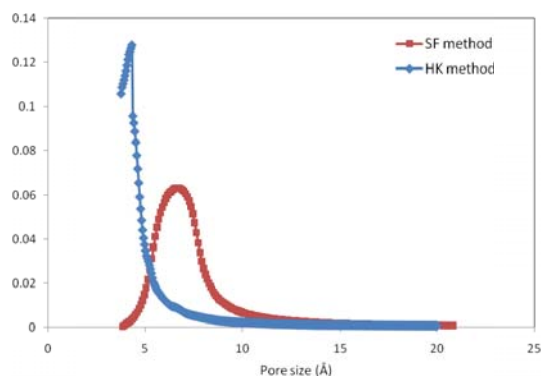


图 83-1 BCR704 的 Ar @ 87K 等温线运用 HK 法(蓝色)和 SF 法(红色)计算的孔分布

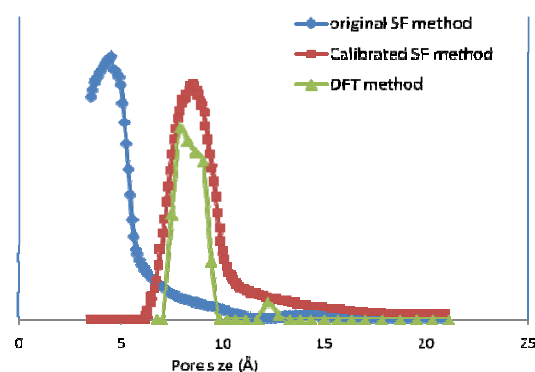


图 83-2 FD107 的 N<sub>2</sub>@ 77 K 等温线运用 SF 法(蓝色)、校正 SF 法及 NLDFT 法计算的孔分布

同时我们对该样品的 N<sub>2</sub>@77 K 的吸附等温线进行解析。欧州标准物质委员会针对 N<sub>2</sub> 分子四极矩对 FAU 型分子筛表面的影响加以校正,即采用 SF (N<sub>2</sub>)模型进行计算,从而计算得到该标准物质经过校正后的中位孔径,为 0.85 nm(图 83-2),在欧州标准物质委员会误差许可范围之内。而不进行校正,直接采用 SF 法,得到的中位孔径为 0.45 nm 的错误结论。由于不同吸附质的势能参数不同,将建立在沸石分子筛 Ar 吸附基础上的 SF 法直接用于 N<sub>2</sub> 吸附分析会造成极大的孔径计算系统误差。

#### 84. 能用单一方法完成从微孔到介孔的全分析吗?

理论和实验工作表明,受限流体的热力学性质与自由流体有相当大的差异,如临界点、冰点和三相点的位移等,这就是 BJH、HK、SF 和 DR 等宏观热力学方法的误差来源。

相对于这些宏观研究方法,非定域密度泛函理论(NLDFT)和分子模拟方法(GCMC,巨正则蒙特卡洛模拟方法)是分子动力学方法,可以准确描述靠近固体孔壁的流体结构;模型孔的吸附等温线是以流体-流体之间和流体-固体之间相互作用的分子间势能为基础测定的。它们不仅提供了吸附的微观模型,而且更现实地反映了孔中流体的热力学性质,适用于从 0.35 nm 至 100 nm 的孔径范围,即可以用密度泛函理论的单一方法进行从微孔到介孔的全范围分析。

#### 85. 什么是 DFT, NLDFT 和 QSDFT?

DFT 就是密度泛函理论(Density Function Theory)的缩写,它和蒙特卡洛分子模拟方法(MC 方法)是现实地反映多孔材料的孔中流体热力学性质的分子动力学方法。它们不仅提供了吸附的微观模型,而且比传统的热力学方法(包括 BJH, DH, HK, SF)更准确地反映孔径分布。

从上世纪 80 年代末期,人们采用不同的 DFT 研究方法。即所谓定域 DFT(LDFT)和非定域 DFT(NLDFT)法。一般来讲,DFT 即指定域 DFT(LDFT)或是各种 DFT 方法的统称。

Seaton 等是第一个应用 DFT 法计算介孔和微孔范围内的孔径分布的(1989 年)。他们第一次尝试 DFT 分析孔径时,使用了 DFT 定域模型(描述)的说法。这一理论在描述孔充填方面比显微镜技术和热力学表述有显著进步,对孔充填的宏观热动力学描述上仍旧具有重要意义,但这一理论对窄微孔的吸/脱附等温线不够精确,得不到一个准确的孔径分析值。2002 年以后,Quantachrome 不再使用 DFT 方法,而代之以 NLDFT 法。

非定域密度泛函理论(NLDFT)是 DFT 理论精确分析孔分布的重要进步。该理论由 Lastoskie

等在 1993 年首次报道用于微孔碳的孔径分析。此后，NLDFT 法频繁地用于分析微孔和介孔样品的孔径分布。由于 NLDFT 法可用于多种吸附剂/吸附物质体系，与经典的热力学、显微模型法相比，NLDFT 法从分子水平上描述了受限孔内的流体特性。其应用可将吸附质气体的分子性质与它们在不同尺寸孔内的吸附性能关联起来。因此，NLDFT 表征孔径分布的方法适用于微孔和介孔的全范围。

IUPAC 在 2015 的报告中指出：大多数吸附材料是各向异性的，如果不能正确地考虑这些问题，可导致在孔径分析时的明显偏差。目前，已经开发使用了几种方法以解决这个问题，其中包括在无序多孔固体中描述复杂三维结构模型的高级分子模拟技术，但因其过于复杂，无法用于常规的孔径分析中。骤冷固体密度理论（QSDF）是另一种方法，是一个定量分析表面各向异性影响的实用方法。通过引入二维 DFT 的概念，解决了常规 NLDFT 模型中假定平滑且均匀的碳表面的问题。已经证明，考虑表面的不均匀性能可显著提高对各向异性的多孔碳的孔径分析可靠性。

2006 年，骤冷固体密度泛函理论（QSDF）被提出，用于几何无序和化学结构无序的微孔-介孔碳材料的低温氮吸附孔径分析。因为 NLDFT 假设碳材料都具有平滑的、无定形的石墨状孔壁，而 QSDF 明确地将粗糙表面和各向异性的影响计算在内，所以该理论提高了 DFT 法对无序碳材料孔径分析的准确性，尤其对于改性活性炭中存在裂隙孔、筒形孔和球形孔的混合孔型的准确分析具有重要意义。

#### 86. 为什么说 NLDFT方法与经典孔径分布计算方法精确？

用 NLDFT 和 GCMC 法计算孔径分布的正确性已经通过其它独立的分析方法（如 XRD, TEM 等）结果得到验证，并作为 ISO 15901 和 GB/T 21650 的纳米孔计算的推荐方法。而宏观热力学方法（如 SF, BJH 等）对微孔和狭窄介孔在孔径和填充压力之间却不能建立一个正确的相关函数，这些经典方法计算出的孔径偏差可高达 20%。

对于小于 2nm 的微孔孔分析来说，由于受模型、孔结构及表面化学等的影响，对其系统误差的分析更加复杂。以 FD107 的  $N_2@77K$  等温线为例，采用筒形孔分子筛的氮吸附 NLDFT 核心文件计算得到了精确的中位孔径 0.78 nm（图 83-2），而 SF 法在没有校正的情况下误差高达 42.3%。

但必须强调的是，只有选定的 DFT/MC 内核条件与多孔材料特性一致，DFT 等先进方法的应用才可使纳米孔宽的分布计算精准。如果所选择的内核不与实验吸附物质/吸附剂系统一致，所导出的孔径分布图将会有显著错误。

#### 87. 非定域密度泛函理论(NLDFT)是如何计算孔分布的？

在定义明确的孔隙结构中，描述密闭于孔道中的流体吸附和相态特性的方法，使 NLDFT 和蒙特卡罗模拟（MC）的发展日益强大。它假设：吸附等温线是由无数个别的“单孔”吸附等温线乘以它们的覆盖孔径范围的相对分布得到的。只要给定吸附质/吸附剂的体系，就能通过 DFT 或 MC 模拟得到一组等温线（也叫 kernel，即核心文件或影响函数），通过快速非负数最小二乘法解方程就能推导出孔径分布曲线。

NLDFT 和 MC 可以比较实验等温线和计算等温线。对等温线的拟合非常好，则表明反映孔径状态准确。用于碳、二氧化硅、沸石等各种材料类型的不同孔模型已经开发出来并得到广泛应用（例如，狭缝孔，筒形孔和球形孔以及混合孔形）。

在运用 DFT 方法分析孔宽时，首先要注意模型的选择与以下因素或条件的匹配：

- 吸附气体/吸附温度；
- 材料类型；
- 孔形假设。

如果假设的孔形反推计算等温线得到的拟合误差足够小，则说明孔形选择正确；否则，需要再更换尝试另一个孔模型进行拟合误差比较。

特别注意的是，DFT 不仅能给出孔径分布图，还能给出比表面积和总孔体积，以及分段计算的表面积和孔体积值。这些结果的准确性都要高于经典 BET 等方法得到的数据，推荐使用。

### 88. 针对碳材料，都有哪些DFT模型（核文件）？

ISO15901和IUPAC均推荐现代DFT方法。目前，针对碳材料孔分析，有20种左右的孔分析模型，主要包括：

Ar @ 77K 在碳材料（狭缝形孔，NLDFT 方法，使用脱附曲线计算）上的模型
Ar @ 87K 在碳材料（圆柱形孔，QSDFT 方法，使用吸附曲线计算）上的模型
Ar @ 87K 在碳材料（圆柱形孔，QSDFT 方法，使用脱附曲线计算）上的模型
Ar @ 87K 在碳材料（圆柱形/球形孔，QSDFT 方法，使用吸附曲线计算）上的模型
Ar @ 87K 在碳材料（圆柱形孔，NLDFT 方法，使用脱附曲线计算）上的模型
Ar @ 87K 在碳材料（狭缝形孔，NLDFT 方法，使用脱附曲线计算）上的模型
Ar @ 87K 在碳材料（狭缝形孔，QSDFT 方法，使用脱附曲线计算）上的模型
CO2 @ 273K 在碳材料（NLDFT 方法）上的模型
N2 @ 77K 在碳材料（圆柱形孔，QSDFT 方法，使用吸附曲线计算）上的模型
N2 @ 77K 在碳材料（圆柱形孔，QSDFT 方法，使用脱附曲线计算）上的模型
N2 @ 77K 在碳材料（圆柱形/球形孔，QSDFT 方法，使用吸附曲线计算）上的模型
N2 @ 77K 在碳材料（圆柱形孔，NLDFT 方法，使用脱附曲线计算）上的模型
N2 @ 77K 在碳材料（狭缝形孔，NLDFT 方法，使用脱附曲线计算）上的模型
N2 @ 77K 在碳材料（狭缝形孔，QSDFT 方法，使用脱附曲线计算）上的模型
N2 @ 77K 在碳材料（狭缝形/球形孔，NLDFT 方法，使用脱附曲线计算）上的模型
N2 @ 77K 在碳材料（狭缝形/球形孔，QSDFT 方法，使用吸附曲线计算）上的模型
N2 @ 77K 在碳材料（狭缝形/球形孔，QSDFT 方法，使用脱附曲线计算）上的模型
N2 @ 77K 在碳材料（狭缝形/圆柱形/球形孔，QSDFT 方法，使用吸附曲线计算）上的模型
CO2 @ 273K 在碳材料（GCMC 方法）上的模型

典型的活性炭是狭缝孔（裂隙孔），有三个标志性的微孔峰，分别位于0.35nm、0.7nm和10nm左右。因为石墨晶体层间距为0.335nm，被抽掉一层的间隙（一层碳的裂隙）应在0.5~0.7nm，抽掉两层（两层碳的裂隙）则为0.9~1.0nm。以此类推，还可形成1.2nm或1.8左右的孔径分布峰。

CO<sub>2</sub>@273K 吸附能够很容易地看到这三个峰(见图88-1),而由于氮气与微孔孔壁的四极矩作用,无法进入孔宽0.5nm以下的超微孔,从N<sub>2</sub>@77K上看不到0.5nm以下的孔(见图88-2)。

碳纳米管的分析应该选择圆柱形孔模型。改性的活性炭可能存在多种孔型或缺陷,也可能存在墨水瓶孔(圆柱形孔+球形孔)。在分析过程中,可尝试各种混合孔模型,以选出拟合误差最小,能够代表样品孔型的模型。

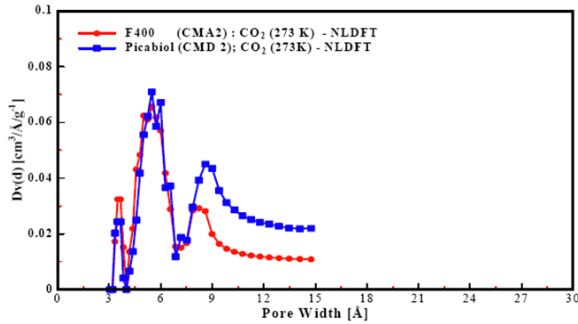


图 88-1 F400 和 PBL 活性炭的 CO<sub>2</sub> @273K 的吸附和 NLDFT 计算的微孔分布

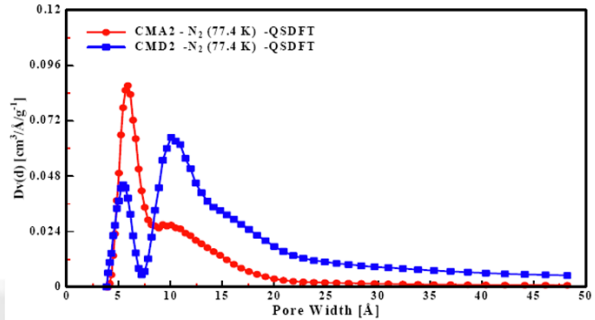


图 88-2 F400 (CMA2) 和 PBL (CMD2) 活性炭的 N<sub>2</sub>@77K 的吸附和由此计算的 QSDFT 孔宽分布图。表明 N<sub>2</sub> 能进入的微孔极限是 0.5nm。

朱彦武等在研究石墨烯类新型三维多孔碳材料组装成的超级电容器中,将CO<sub>2</sub>吸附(图88-3△)和N<sub>2</sub>吸附(图88-3■)结合起来,得到碳材料的高分辨纳米孔宽分布图,以及包括孔结构在内的丰富信息,为材料的合成应用提供了关键信息。有关工作发表在《科学》杂志上,请参见 Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. Yanwu Zhu, et al. *Science*, 12 May 2011。

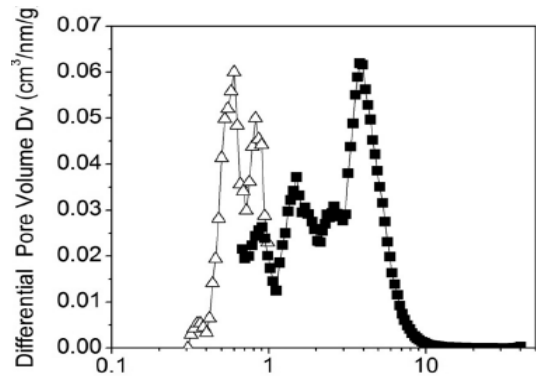


图 88-3 石墨烯类多孔碳材料高分辨孔宽分布图。  
△: 在 NOVA4000e 上的 CO<sub>2</sub>@273K 吸附及 NLDFT 孔宽分布图  
■: 在 Autosorb-IQ 上的 N<sub>2</sub>@77K 吸附及 QSDFT 孔宽分布图

### 89. 针对沸石分子筛或氧化硅材料,都有哪些DFT模型(核文件)?

虽然ISO15901和IUPAC推荐使用DFT等现代微观孔径分布模型,但目前针对沸石分子筛和氧化硅材料的模型方法仅有7种,如下:

Ar @ 87K 在沸石分子筛/氧化硅材料(圆柱形孔, NLDFT 方法, 使用吸附曲线计算)上的模型
Ar @ 87K 在沸石分子筛/氧化硅材料(圆柱形孔, NLDFT 方法, 使用脱附曲线计算)上的模型
Ar @ 87K 在沸石分子筛/氧化硅材料(圆柱形/球形孔, NLDFT 方法, 使用吸附曲线计算)上的模型
Ar @ 87K 在沸石分子筛/氧化硅材料(圆柱形/球形孔, NLDFT 方法, 使用脱附曲线计算)上的模型
N <sub>2</sub> @ 77K 在氧化硅材料(圆柱形孔, NLDFT 方法, 使用吸附曲线计算)上的模型
N <sub>2</sub> @ 77K 在氧化硅材料(圆柱形孔, NLDFT 方法, 使用脱附曲线计算)上的模型
N <sub>2</sub> @ 77K 在氧化硅材料(圆柱形/球形孔, NLDFT 方法, 使用吸附曲线计算)上的模型





特别需要关注的是，用 $N_2@77K$ 测量沸石分子筛的主流方法不在其列。由于 $N_2$ 与沸石分子筛同 $CO_2$ 与沸石分子筛一样都有四极矩作用，用氮气吸附研究沸石分子筛的做法已经被IUPAC否定，推荐使用 $Ar@87K$ 吸附分析。

另外，MOF 材料已经归类为分子筛类。其气体吸附测定推荐使用  $Ar@87K$ ，而孔宽分析需要选择  $Ar@87K$  在沸石分子筛/氧化硅材料的核文件（孔模型）

### 90. 对超低比表面测定，为什么要用氦气？

由于仪器检测极限的限制，对于 $0.2m^2/g$ 以下的超低表面积样品，通过氮气（在 $77.4 K$ ）或氦气（在 $87.3 K$ ）进行常规压力测量（体积测量）的吸附实验，很难保证重现性。推荐的方法是在液氮温度（即 $77.4 K$ ）下的氮吸附，它显著提高了检测限，使总表面积的绝对测量在 $0.05m^2$ 以下。

即使是高度准确的容量法物理吸附分析仪，用氮气作为吸附物质时，它能够准确测量的总表面积（或绝对表面积）下限大约为 $0.5 - 1 m^2$ 。因为在这样低的表面积下，在样品池自由空间中的未被吸附的氮分子数目比吸附在表面上的氮分子数量要大，甚至超出很多，这就导致了极大的测量不确定性。虽然增加样品量可以增加绝对表面积，但受到样品池大小的限制或样品本身的限制，这种方法并不总是可行。为了测量可能更低的表面积，必须减少在样品管自由空间内的分子数量。氦气是具有较低蒸气压的吸附物质，可以实现上述目的。在 $77.4K$ 的温度下氦气，比其三相点温度（ $T_r=115.35K$ ）低约 $38.5K$ ，它的升华压力点（即， $P_{0, 固体}$ ）约 $1.6 \text{ torr}$ 。然而，对于BET方程的应用，尽管事实上进行吸附测量的温度远低于三相点温度，但仍然假定被吸附的氦气层是液体状。采用过冷液体氮的饱和压力已经成为惯例，其数值为 $2.63 \text{ torr}$ ，因此在样品池的自由空间中，气体分子的数量显著减少，仅为氮吸附情况下的大约 $1/300$ 。这样，在 $77K$ 的氮吸附更加精确，可以应用到小于 $0.05 m^2$ 的绝对表面积计算。

当然，在 $77.4K$ 的氮吸附还存在着以下问题：即吸附层的性质和热力学状态不明确，是固体还是液体？应该参照何种状态来计算 $P/P_0$ ？与此连带的一些问题是，在远远低于三相点温度的环境下，氮作为被吸附相有怎样的浸润特性（因为在BET方法中，假设吸附质相完全浸润）？在 $77K$ 的氮吸附中，可以观察到几乎所有材料都被完全浸润的特性，但在低于三相点温度时，这种情况可能是不同的。另一个不确定性是氮的有效横截面积，它非常依赖于吸附剂表面，因此没有被很好地建立起来。从氮的过冷液体密度计算出的横截面面积是 $0.152 \text{ nm}^2$  ( $15.2 \text{ \AA}^2$ )，但通常用较大的横截面面积值，甚至高达 $0.236 \text{ nm}^2$  ( $23.6 \text{ \AA}^2$ )。采用较多的横截面面积值是 $0.202 \text{ nm}^2$  ( $20.2 \text{ \AA}^2$ )。

### 91. 如何用氮吸附技术测定和计算超低比表面积？

在 $77 K$ 的氮吸附是对具有超低表面材料的常规比表面积测定的标准方法。请参见ASTM D4780 “Standard Test Method for Determination of Low Surface Area of Catalysts by Multipoint Krypton Adsorption” (2007)，以及 ISO 9277 “Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method” (2010)。

因为氦气的超低饱和压力，在经典BET范围的相对压力（即 $0.05 - 0.3$ ）相当于绝对压力低于 $1 \text{ torr}$ 。为了达到并在该范围内测量，仪器必须配备涡轮分子泵和 $10 \text{ torr}$  或  $1 \text{ torr}$ 压力传感器。典型的分析条件如下表：



参数	取值
P/P <sub>0</sub> 范围	0.05 - 0.30
压力点数	3 - 7, 均匀分布
压力容差 ( tolerance )	0
平衡时间 ( equilibration )	4 分钟
P <sub>0</sub>	2.63 torr
冷浴温度	77.4K

称样量大约1g样品。下图为用Quadrasorb 系列仪器测定的典型的氪吸附BET数据实例。基于氪气横截面积为0.205 nm<sup>2</sup> (20.5 Å<sup>2</sup>)的假设，计算出的BET比表面积为0.20 m<sup>2</sup>。

<b>Data Reduction Parameters</b>			
<b>Krypton</b>	<b>Temperature</b>	77.350K	
<b>Molec. Wt.:</b> 83.800	<b>Cross Section:</b>	20.500 Å <sup>2</sup>	<b>Liquid Density:</b> 2.413 g/cc
Relative Pressure P/P <sub>0</sub>	Volume @ STP cc/g	1 / [ W((P <sub>0</sub> /P) - 1) ]	
6.05717e-02	0.0174	9.9326e+02	
1.18500e-01	0.0263	1.3694e+03	
1.45605e-01	0.0294	1.5514e+03	
1.77333e-01	0.0326	1.7685e+03	
2.12660e-01	0.0360	2.0085e+03	
<b>BET summary</b>			
<b>Slope =</b> 6682.154			
<b>Intercept =</b> 5.831e+02			
<b>Correlation coefficient, r =</b> 0.999916			
<b>C constant=</b> 12.460			
<b>Surface Area =</b> 0.203 m <sup>2</sup> /g			

## 92. 如何用氪气 ( @87K ) 直接分析介孔二氧化硅薄膜中的孔径分布 ?

介孔二氧化硅薄膜 ( 通常指厚度在 300 到 900 纳米的薄膜材料 ) 在传感器、低介电薄膜等众多领域都有着广泛应用。在薄膜中引入介孔有利于进一步降低材料的介电常数。可以说二氧化硅薄膜的介电常数与材料的孔径分布和孔容密切相关，通常情况下，小于 10 纳米的介孔对于降低薄膜的介电常数能起到重要作用。而薄膜中的大于 10 纳米的孔往往是此类材料研发、制造过程中导致器件制造失败的原因。但是，测量这类薄膜中的孔径分布和孔容却相当困难。气体吸附法是 10 纳米左右孔的常规表征方法。一般而言，氮气、氩气和氪气在 77.35K 或 87.27K 的吸附可用以计算多孔材料的比表面积、孔径、孔分布和孔容，却不能用常规的氮气和氩气对薄膜材料进行表征。这是由于薄膜材料的总孔体积和表面积都非常小，因此由吸附所产生的压力差也极小。

近期，已经建立了全新的薄膜材料孔径测定方法，将氪气用于孔径测量。该方法已经被内置于 Autosorb - iQ 系列全自动物理吸附分析仪中。该方法不仅适用于二氧化硅类的介孔薄膜材料，同时对表面氧化性的介孔材料均适用。

该方法选择使用的是液氪温度 ( 87K ) 而不是液氮温度 ( 77K ) ，这是因为：



- 1) 饱和蒸汽压的不同。氮气在 77K 的饱和蒸汽压(升华)约为 1.6torr, 在 87K 则约为 13torr。在使用配备分子泵和低压传感器的装置的情况下, 13torr 的饱和蒸汽压可以为孔径分析, 甚至微孔分析(最低至 0.7 纳米)提供足够分辨率。
- 2) 物理现象的数学表达与孔径变化呈一定的比例关系是孔径分析的前提条件。研究表明, 在 77K 温度下氮气在孔道中会同时发生毛细管凝聚和凝华现象。但在 87K 时仅发生毛细管凝聚。

应用该方法时, 首先对氮气在液氮温度下的吸附进行校正。校正过程如下:

- 1, 用孔径公认的高度有序介孔材料作为参考样品(如 MCM-41、SBA-15 或 MCM-48)在氮气(77K)和氮气(87K)条件下进行吸附测定, 并由 NLDFT 方法计算得到几何形状的孔径和孔容(已外推至微孔区间)。
- 2, 测量上述材料的氮气(87K)等温线, 并根据第一步的收获对孔径进行关联。由此, 薄膜孔径分布可由 NLDFT 方法得到。
- 3, 凝聚在孔道中的液相氮密度可由(a)第一步中使用的已知的介孔材料的孔容和(b)氮气的吸附量计算得到。在试验中得到的平均液相氮密度为  $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ , 与理论计算值一致。继而, 由液相氮的密度可计算出薄膜的总孔容。

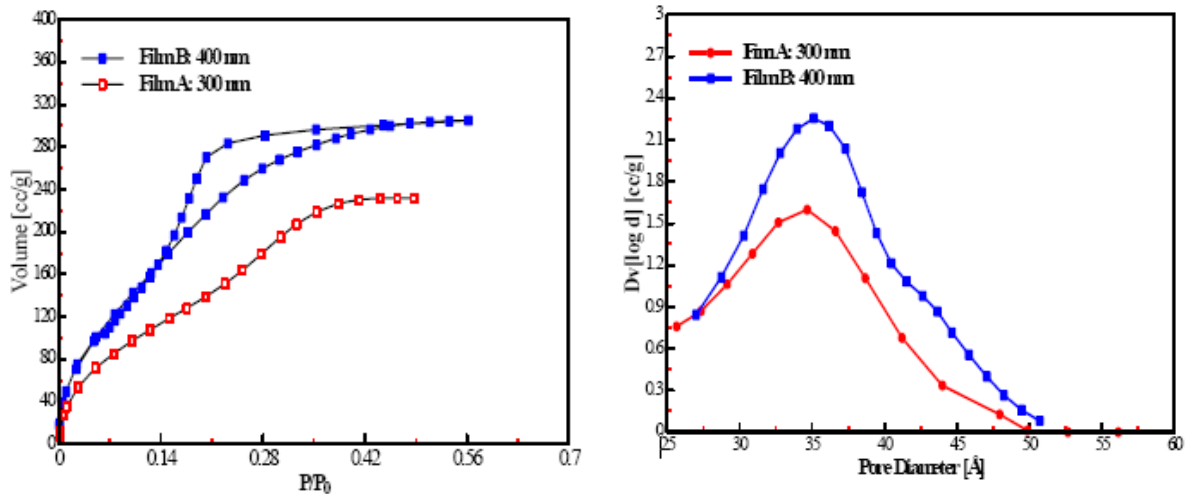


图 92 两种不同厚度的  $\text{SiO}_2$  介孔薄膜氮气@87K 吸附等温线及孔径分布计算结果  
A: 膜厚 300 纳米; B: 膜厚 400 纳米。

### 93. 什么是回滞扫描(迟滞环扫描)? 它能给我们带来什么信息?

回滞扫描是这样一类实验: 对回滞环部分等温线进行多次重复扫描, 通过有限的结果观察迟滞回线的扫描可逆性。等温线扫描可以提供有关孔网几何结构的重要信息, 包括它的连通性、孔径分布, 而这些信息无法从主吸附等温线和脱附等温线上显示出来。因此, 回滞扫描主要用于精细孔结构研究。在高端研究型仪器中, 如 Autosorb iQ 系列已包含该功能。

吸附回滞现象是在有限体积的系统内发生气-液相变的本征特性。我们可以通过以下回滞扫描实

验分析，得到相关的信息：

1) 回滞扫描等温线形状：不同的扫描回滞等温线线形良好地表征了孔结构。目前文献上给出以下模型：

- 部分相关模型：可区分孔道阻塞效应的重要性。
- 渗流模型：在“孔”和“颈”构成的网孔结构中，定量描述扫描脱附等温线。

2) 在三维立方晶格中，进行贝特近似 (Bethe approximation) 和蒙特卡罗模拟 (Monte Carlo simulation) 分析。

3) 通过网孔配位数以及孔道和孔颈的尺寸分布，计算和表征孔网连通性。

总之，测量吸附扫描等温线有助于确定回滞的基本机制，这对于介孔和微介孔材料的准确和全面的孔径分析是至关重要的。原则上，对回滞扫描等温线的解读可以获取有关孔道结构和孔隙网络更多的详细信息。然而，需要利用已知孔隙系统 (和孔隙网络) 的材料做更多的实验工作，以达到定量描述回滞扫描曲线的目的。目前这种实验方法大部分用于对无序的孔网结构进行研究，但最近的工作已扩大到孔隙具有各种几何形状的介孔分子筛和有分层结构的多孔材料。

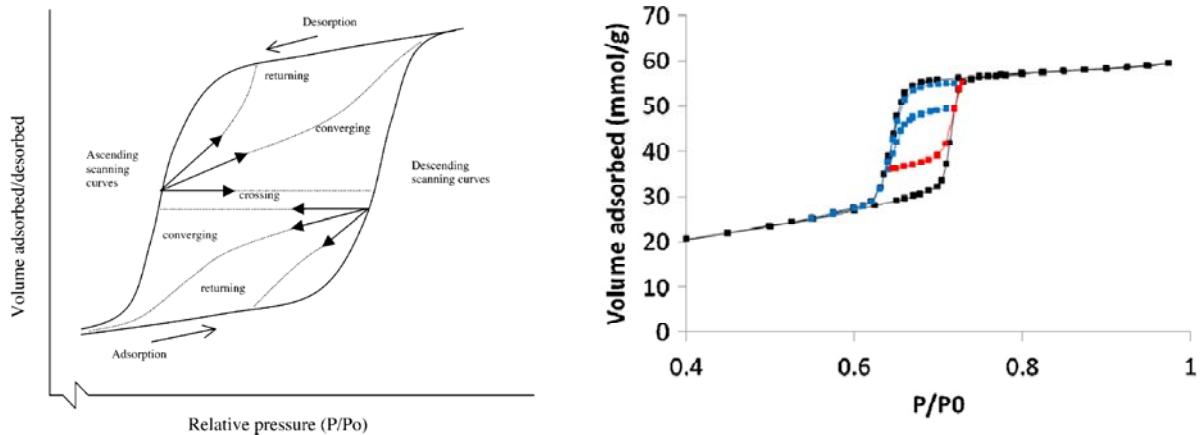


图 93 吸附等温线的吸附支线和脱附支线可能具有的扫描曲线类型 (左图) 及实例 (右图)  
实例说明：SBA-15 样品在 77K 的初始氮吸附等温线 (黑色) 以及扫描吸附 (红色) 和扫描脱附 (蓝色) 等温线。注意，其闭环结构是与 H1 型材料相关联的。

#### 94. 柔性材料的气体吸附有什么特点？

一般说来，在单分子层范围的物理吸附等温线或微孔填充应该是完全可逆的。但事实上，对于某些微孔体系 (例如，粘土、煤、一些活性炭) 低压回滞曲线 (LPH) 可以延伸至最低压力。

但是，错误的实验技术也能造成低压回滞的假象，可这种现象有时难以重现。这种错误包括：

- 1) 系统设置的平衡时间不足。这时获得的数据是假的，是具有欺骗性的。
- 2) 吸附气体或样品表面存在杂质。也就是说，气体纯度不够或样品脱气不彻底，会导致错误结果。

在重复并接受真正的 LPH 证据之前，必须避免或去除上述复杂的干扰因素。真正的低压回滞通常与吸附剂材料的膨胀和收缩相关：吸附质分子不可逆地进入孔径仅为分子尺寸的孔道，使吸附剂结构产生非弹性变形，被称作“活化进入” (“activated entry”)。其造成的效应是穿过窄孔入口的气体分子扩散非常缓慢。

吸附还可能诱发吸附剂的结构转变，这在很大程度上影响吸附等温线。众所周知的是，在MFI ZSM-5沸石中的结构转变：在不会发生毛细管凝聚现象的压力范围以下，其吸附等温线却出现了低压回滞环。在一些金属-有机骨架化合物中（MOF）也能观察到结构转变，并且它们的吸附特性不容易解释。应用标准的表面积和孔径分析评估方法可能导致无意义的BET表面积和孔径分布。因此，基于实际的孔隙模型，非常有必要考虑新的理论方法，研究吸附剂材料的非刚性性质。在过去的几年中，人们已经取得了一些进展，但将来仍然需要将该领域作为主要关注点。

除了这些不可逆变化，各种体系的吸附剂通常都会发生弹性变形，例如木炭，活性炭，多孔玻璃，沸石和二氧化硅凝胶。弹性变形一般相当小（在0.1%到1%之间），它不会显著影响吸附等温线，但一些聚合物、气凝胶和高孔隙率的其它材料不包括在内。

### 95. 水吸附实验对孔结构能提供什么信息？

水蒸汽吸附分析是常规基础研究和工业基本材料研究的一部分。水能被大多数固体表面所吸附，只是程度不同。干燥剂、电池氧化物、催化剂的特有功能以及药品和食品的稳定性和它们的水吸附行为有关。水的吸附量是以下因子的函数：表面与水分子的亲和力；温度；水蒸汽浓度(即压力，也表达为分压、相对压力、相对湿度或水活性)；裸露表面积的绝对量；孔体积/孔径(亲和力)。除了直接吸附在固体表面的分子外，其它水分子会凝聚在合适尺寸的孔道中。

水吸附研究可以区分碳材料表面的化学差异。例如，PBL和F400两种碳材料具有几乎相同的微孔和超微孔结构，但依据XPS和TPD-MS的化学吸附实验，可知它们具有不同的表面化学性质。水与表面的作用既有物理吸附，又有化学吸附，因此，水在微孔中的吸附发生在较高的相对压力下(见图95)。上述两类材料的氮吸附超微孔孔径分布图几乎相同，但在水吸附的低压段却大不相同。实验表明，PBL可以吸附更多的水，这说明其表面有大量的氧化基团。

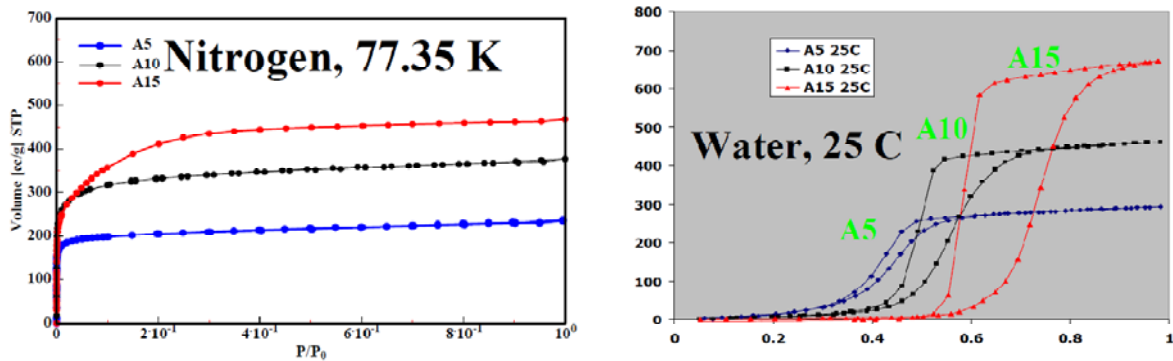


图 95 三种碳材料的氮吸附等温线（左图，在 77K）和水吸附等温线（右图，在 298K）的比较

在催化和吸附中，分层沸石具有非常优越的性能。为阐释其出色性能，采用高端物理化学吸附技术手段表征其孔结构是至关重要的，这样我们就能掌握其孔径、互通性和表面性质等的精确知识。

介孔ZSM-5沸石组合物具有相同的孔隙率，但组成不同。水吸附对沸石分子筛中的Si/Al比和铝类的分布敏感，并且也对在介孔表面上存在的极性基团敏感。通过氩吸附（87.3 K）和水吸附（298.5 K）评价介孔ZSM-5沸石组合物是一个非常好的技术手段。

### 96. 氩吸附有什么应用？实验中应该注意什么？



氢的储存和燃料电池的应用开发需要恰当和准确的方法，因此，设计可以氢气贮藏和分离的多孔材料的表征方法是非常重要的。

由于在室温下，氢气处于超临界状态（这是氢气存储应用的客观条件），只能通过提升压力来增加储氢量。然而，在低于大气压的压力下进行氢吸附实验，仍然可以提供关于吸附剂的储氢潜能的重要信息。多孔材料能在其微孔中富集氢气等气体分子，在很大程度上取决于孔径和所谓的超微孔（孔径 < 0.7nm）。现在已经能够通过微观的方法来分析氢吸附数据，得到关于超微孔大小和分布的信息。

1) 氢吸附等温线：

见图96-1。在环境温度下，典型的常压H<sub>2</sub>吸附量是比较低的，但降低温度后，吸附量显著提高。在不同温度下测得的吸附数据可以用来计算吸附的等量吸附热（Q<sub>ST</sub>）。计算该热力学函数的是著名的克劳修斯 - 克拉贝龙方程（Clausius-Clapeyron equation），它不需要

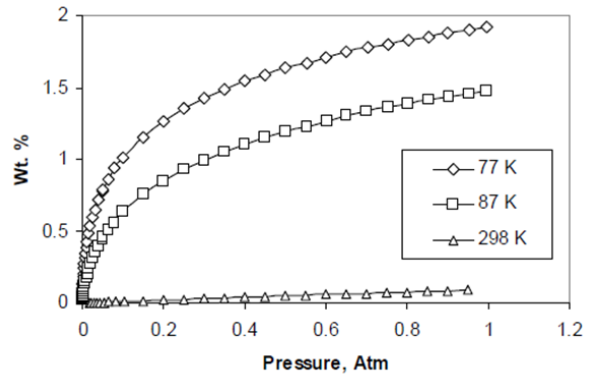


图 96-1 ACF10 活性碳纤维在三个不同温度下的氢吸附等温线

任何微观模型。从活性碳纤维ACF10的氢吸附等温线可以计算出Q<sub>ST</sub>，然后将吸附热与吸附量的函数关系作图，见图96-2。Q<sub>ST</sub>图与吸附能量分布有关，是H<sub>2</sub>分子和各种固体吸附部位之间相互作用能量的定性描述。Q<sub>ST</sub>图还可以用于比较不同的材料的吸附性能。吸附热高的材料具有宽泛的吸附量范围，在环境温度下会显示较高的吸附能力。

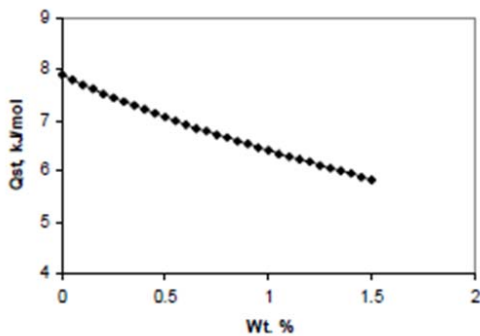


图 96-2 从 ACF10 活性碳纤维样品的氢吸附等温线计算吸附热（吸附热与吸附量的函数关系图）

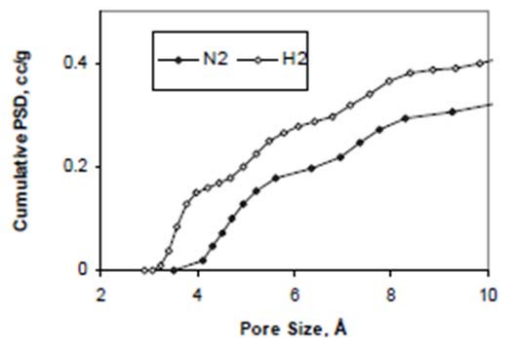


图 96-3 从 ACF10 活性碳纤维的氮吸附和氢吸附等温线计算得到的累积孔径分布图

2) 超微孔的分析应用：

多孔材料的孔结构一般用孔径分布（PSD）表征。我们一般都是在77K进行氮吸附，测得吸附等温线后再进行分析的。然而，因为孔径的限制或由于非常缓慢的扩散过程，其它分子无法进入H<sub>2</sub>能进去的部分孔道。因此，人们自然想到用H<sub>2</sub>直接作为吸附气体进行多孔材料的PSD分析。这样做是可行的，将密度泛函理论（DFT）应用于多孔碳材料氢吸附等温线的PSD分析，已取得初步成果。



图96-3作为一个例子，显示了ACF10碳样品从H<sub>2</sub>吸附和N<sub>2</sub>吸附数据计算得到的累积PSD。该图显示出从两种吸附气体中计算出的PSD之间有两个重要差异。首先，由H<sub>2</sub>得到的孔径分布范围起始点低于由N<sub>2</sub>得到的相应孔径分布数据；第二，H<sub>2</sub>的碳材料累积孔体积曲线位于N<sub>2</sub>的曲线上方。这说明，由氢气测得的这种碳材料的孔体积比用氮气测得的大，因为对一部分超微孔，H<sub>2</sub>能够进入，而N<sub>2</sub>进不去，所以，N<sub>2</sub>吸附造成部分超微孔的孔道信息缺失。

### 3) 氢吸附的测量技术：

在低于大气压力下，各种温度下的氢吸附数据可以为多孔材料的表征提供定量和/或定性的信息，进而反映出储氢材料适用性。虽然已经有商品的Cryocooler低温恒温系统(温度从20K到320K变温)供应，但最方便的实验还是在77K和87K下测量氢吸附等温线。对于微孔材料，氢气在绝对压力约 $10^{-4}$  atm时开始能看到吸附。

必须注意的是，氢的临界温度约为33 K。因此，无论在液氮(77K)或液氩(87 K)温度，还是在室温下，测量都是在超临界条件下进行的。在这样一个条件下，不存在饱和压力 $P_0$ 的定义，所以，不可能进行传统的BET分析了(即截面积值是无意义的)。

为了测量在该压力范围内的吸附，应该选择具有微孔能力测定的仪器，并在软件中进行一些特定的设置和调整，以适用于H<sub>2</sub>的测量：

- I 在超临界条件下，没有  $P_0$  可用。实际上，用户应该在物理吸附分析参数窗口中选择“输入  $P_0$ ”：760mm Hg。在这种情况下，等温线的压力值(横轴坐标)将以大气压(atm)来表示。
- II 对于非理想气体校正因子，应使用以下单位以  $(\text{torr})^{-1}$  表示的值：
  - a)  $2.2 \times 10^{-6}$  @ 77 K
  - b)  $1.2 \times 10^{-6}$  @ 87 K
  - c)  $1.0 \times 10^{-7}$  @ 273 K
- III 软件需要输入一个横截面积参数值(只有温度低于临界温度时，才有意义)。我们建议使用  $12.3 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 。
- IV 与氮气或氩气相比，因为氢气具有较低的粘度，建议设置氢气钢瓶的调节器压力为6psig，而不是在氮气情况下的10psig。

## 97. 什么是分形？什么是分形几何？

1973年，曼德勃罗(B.B.Mandelbrot)在法兰西学院讲课时，首次提出了分维和分形几何的设想。分形(Fractal)一词，是曼德勃罗创造出来的，其原意具有不规则、支离破碎等意义，分形几何学是一门以非规则几何形态为研究对象的几何学。由于不规则现象在自然界是普遍存在的，因此分形几何又称为描述大自然的几何学。分形几何建立以后，很快就引起了许多学科的关注，这是由于它不仅理论上，而且在实用上都具有重要价值。

在欧氏空间中，人们习惯把空间看成三维的，平面或球面看成二维，而把直线或曲线看成一维。也可以稍加推广，认为点是零维的，还可以引入高维空间，但通常人们习惯于整数的维数。分形理论把维数视为分数，这类维数是物理学家在研究混沌吸引子等理论时需要引入的重要概念。为了定

量地描述客观事物的“非规则”程度，1919年，数学家从测度的角度引入了维数概念，将维数从整数扩大到分数，从而突破了一般拓扑集维数为整数的界限。

**分形的定义：**部分与整体以某种形式相似的形，称为分形。实际上，对于什么是分形，到目前为止还不能给出一个确切的定义，正如生物学中对“生命”也没有严格明确的定义一样，人们通常是列出生命体的一系列特性来加以说明。对分形的定义也可同样的处理。

(i) 分形集都具有任意小尺度下的比例细节，或者说它具有精细的结构。

(ii) 分形集不能用传统的几何语言来描述，它既不是满足某些条件的点的轨迹，也不是某些简单方程的解集。

(iii) 分形集具有某种自相似形式，可能是近似的自相似或者统计的自相似。

(iv) 一般，分形集的“分形维数”，严格大于它相应的拓扑维数。

(v) 在令人感兴趣的大多数情形下，分形集由非常简单的方法定义，可能以变换的迭代产生。

分形作为一种新的概念和方法，正在许多领域开展应用探索。上世纪80年代初国外开始的“分形热”经久不息。美国著名物理学家惠勒说过：今后谁不熟悉分形，谁就不能被称为科学上的文化人。

#### 98. 分形维数 (Fractal Dimension) 能为我们提供什么孔结构信息？

以分形几何为基础的表面表征方法描述的是真实表面的地形地貌，它是以分形维数D作为“粗糙指数”。理想的表面是相对光滑的，可以用简单的几何概念建模（例如， $6L^2$ 为立方体， $4\pi R^2$ 为球体等）。对于这样的表面， $D=2$ ，因为表面积成正比 $X^2$ ，其中X是吸附材料的某些特征尺寸（例如，对于正方形， $X=$ 长度L，对于圆形， $X=$ 半径R，等等）。相反，因为原子堆积排列和缺陷、扭结和错位，以及孔道本身的原因，真正的表面通常是粗糙的，这取决于你所考虑的衡量尺度（放大倍数）。

许多真正的表面看上去不规则，但在不同的尺度上看，它们的表面似乎都是类似的。这些表面被称为分形 (fractal)，因为它们的大小与成 $X^D$ 成正比，其中D是一个分数指数，其值通常在2和3之间。 $D=2$ 表明这是一个光滑表面，而 $D=3$ 代表表面很粗糙，它们基本上占据所有可用的体积。因此，分形维数D可以作为单一参数，用来量化真实表面的粗糙度。在文献提出的各种评估D值的方法中，有两个方法已经尤其得到了普及，因为它们使用单一气体吸附等温线进行计算。这两个方法就是弗兰克尔-哈尔西-希尔 (Frenkel-Halsey-Hill, FHH) 方法和内马克-基谢廖夫 (Neimark-Kiselev, NK) 方法。

#### 99. 如何用FHH法计算多孔材料的分形维数？

Frenkel、Halsey和Hill (FHH)等科学家注意到：在多层吸附区，表面力的影响趋向于平滑。其等温线的一般表达形式为：

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{B}{V^s} \quad (99-1)$$

其中B是与吸附质-吸附剂和吸附质-吸附质作用相关的参数，V是吸附量，而指数s是一个指定吸附剂的特征常数。公式(99-1)后来被称为FHH方程。而指数s就与吸附剂表面的分形维数D相关，表示

为

$$D = 3(1 + s) \quad (99-2)$$

在公式 (99-2) 的推导中, 表面张力的作用被忽视了。即假设在分子尺度下, 吸附质的表面张力不会与其本体的液体值明显不同。如果考虑表面张力的效应, D和S之间的关系则为:

$$D = 3 + s \quad (99-3)$$

在这两种情况下, 对于分形表面, 以  $\log V$  对  $\log [\log (P_0 / P)]$  作曲线图, 在等温线的多层吸附区域内应产生具有负斜率  $s$  的直线。因此, 应用FHH计算分形维数时,  $P/P_0$ 取点范围应大于0.35, 既可以用吸附曲线也可以用脱附曲线, 找出回归系数最好的一段。

该方法的计算已经内置于美国康塔仪器公司气体吸附分析仪的应用软件中。一个MOF材料的报告示例如下:

#### Fractal ADS summary

Slope =	-0.045
Intercept =	2.222e+00
Correlation coefficient =	0.999

#### FHH method Fractal Dimension :

Neglecting Adsorbate Surface Tension Effects, D =	2.8642e+00
Accounting for Adsorbate Surface Tension Effects, D =	2.9547e+00

### 100. 如何用NK法计算多孔材料的分形维数?

1991年, Neimark在推断毛细管凝聚的发生原因时, 结合热力学和分形参数, 指出其分形表面应符合下列方程:

$$S_{lg} = K (a_c)^{2-D} \quad (100-1)$$

其中, D是表面的分形维数, K是一个常数,  $a_c$ 是由开尔文方程给出的吸附质-蒸汽界面的曲率平均半径, 其定义如下:

$$a_c = r_k = \frac{2 \gamma V_m}{RT \ln \left( \frac{P_0}{P} \right)} \quad (100-2)$$

$S_{lg}$ 是被吸附质-蒸汽界面的面积, 它是由基谢廖夫 (Kiselev) 方程给出的:

$$S_{lg} = \frac{RT}{\gamma} \int_n^{n_{\max}} \ln \left( \frac{P_0}{P} \right) \cdot dn \quad (100-3)$$

上式中, R是通用气体常数; T为吸附温度;  $\gamma$ 是吸附质的表面张力;  $V_m$ 是吸附质的摩尔体积;  $n$ 和  $n_{\max}$ 分别是在给定的  $P/P_0$ 和饱和蒸汽压时的气体吸附量。

也就是说，累积面积 $S_{ig}$ 等同于可测量的吸附剂面积，在任何给定的 $P/P_0$ 下，其面积的尺度与 $a_c$ 成比例。因此，在等温线的多层吸附区域内，以 $\log [S_{ig}]$  对  $\log [a_c]$ 作图应该产生一条直线，从而可以很容易地计算出分形维数 $D$ 。

从理论推导可以看出，应用NK方法计算分形维数时，吸附等温线应存在毛细管凝聚过程。P/P<sub>0</sub>取点范围应大于0.35，既可以用吸附曲线也可以用脱附曲线，但要找到回归系数最好的一段。该方法的计算已经内置于美国康塔仪器公司气体吸附分析仪的应用软件中。一个MOF材料的报告示例如下：

**Fractal ADS summary**

Slope =	-0.404
Intercept =	1.750e+00
Correlation coefficient =	1.000
NK method Fractal Dimension, D =	2.4045e+00



## 后 记

在过去的 30 多年里，吸附科学的主要进展包括：

- (一) 制备出具有均匀孔结构的纳米多孔材料，它们现在已经成为模版吸附剂；
- (二) 出现高分辨吸附技术，并且发展成为高可靠性的商业化仪器；
- (三) 密度泛函理论 (DFT) 和分子模拟的应用。

原有的 IUPAC 物理吸附等温线和迟滞回线的分类已经扩展和细化,包含了新的特征类型,并关联确定的吸附系统。需要注意的是, IUPAC 对 BET 法测定比表面积的评价。应该按照 IUPAC 推荐的过程使用 BET 方程,以提高该方法的重现性,当微孔存在时,我们由 BET 理论得到的表面积值只是“表观比表面积”,它可作为吸附剂的一个有用的“指纹”特征。

在多孔材料的表征中,吸附气体的选择是至关重要的。尽管在 77K 的氮吸附已经普及,但对等温线数据的解释并不简单。由于种种原因,在 87 K 的氩吸附是更可靠的,因此,它是 IUPAC 在 2015 年极力推荐的方法,尤其是对微孔材料的分析。

已经证明,窄介孔的孔径分析不能应用 BJH 介孔分析方法 ( $P/P_0 < 0.35$ ), 因为它它是根据开尔文方程开发的孔径分布模型。这种传统的方法可能仍然有用,但是仅限于常规工作(例如,工业过程的质量控制)。推荐使用以密度泛函理论(DFT)为基础的孔径计算模型,因为它是相当可靠的纳米孔径分布的评价方法(包括介孔和微孔),条件是样品的纳米孔结构与所选择的 DFT 核文件匹配。

有序性差的纳米孔和非刚性的吸附材料(如,某些 MOF 材料)的表征仍然是一个重大的挑战。随着对新认证的参考物质材料的开发和常规数据分析程序的改进,人们还需要进行更多的工作。

—— 引自《Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution》(IUPAC 2015 年技术报告)