

# 含有微孔的多孔固体材料的比表面测定

杨正红 (美国康塔仪器公司北京代表处)

高原 (北京理化分析测试中心)

**提要:** BET 方程是目前最流行的比表面计算模型,但是这个建立在介孔材料分析上的模型已经被不恰当地应用到微孔材料的比表面表征中,导致计算结果比实际明显偏低。由于全自动比表面分析仪的广泛普及,使用者往往把分析仪器当作测量仪器使用,这种现象导致了适用于介孔分析的 BET 方程的滥用和错误传播。本文从原理上阐述了静态吸附过程,综述了近期国际上有关用 BET 方程计算微孔材料比表面的最新观点和最新方法,提出了沸石分子筛微孔材料的比表面和孔径准确表征应该使用氩气,而不是氮气,介绍了“等效 BET 表面积”的概念和正确选择 BET 压力计算范围的方法。更加准确的微孔材料比表面表征应该采用非定域密度函数理论 (NLDFT)。

固体多孔材料的比表面积是重要的物理参数。但是由于没有工具进行直接测量,人们就根据物理吸附的特点,以气体分子作为探针(其分子的截面积是已知的),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乘以分子截面积即作为样品的比表面积。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吸附质的沸点温度,并且确定一种方法从可能的单分子覆盖中计算表面积。比表面和孔径分析仪器就是创造相应条件,实现复杂计算的这样一种仪器。

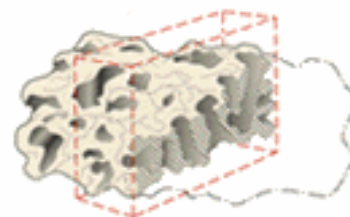
Langmuir 的单分子层吸附理论第一次阐述了吸附的本质,但 1938 年发展的多层吸附理论 (BET 方程) 已经成为最流行的比表面计算方法,可是 BET 的最初假设和应用限制被人们逐渐忽略。随着仪器分析的自动化和微孔材料研究的流行,人们将分析仪器当作测量仪器使用,导致了被仪器误导的错误结果。近年来,人们开始重新探讨和研究这些问题,对 BET 方程的适用范围提出了新的见解。

## 气体吸附过程的静态描述

### 1. 样品的预处理:

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。表面清洁(脱气)过程,大多数情况下是将固体样品置于一玻璃样品管中,然后在真空下加热。图(1)显示了预处理后的固体颗粒表面,其含有裂纹和不同尺寸和形状的孔。

1) A section of one greatly enlarged particle of a solid

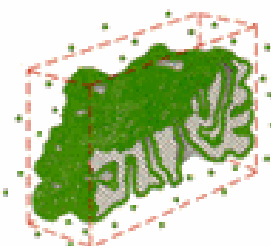


### 2. 样品的单分子层或多层吸附:

使清洁后的样品处于恒温状态。然后,使少量的气体(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,即被吸附。通过被吸附分子与表面间的相互作用力的大小可以判定吸附过程本质上是物理吸附(作用力弱)还是化学吸附(作用力强)。

物理吸附是最普通的一种吸附类型,被吸附的分子可以相对自由地在样品表面移动。随着越来越多的气体分子被导入体系,吸附质会在整个吸附剂表面形成一个薄层。根据 Langmuir 和 BET 理论,假设被吸附分子为单分子层,我们

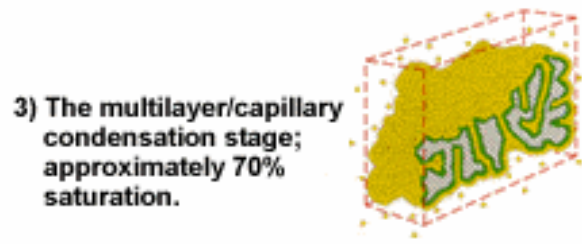
2) The monolayer of adsorbed molecules; approximately 30% saturation.



可以估算出覆盖整个吸附剂表面所需的分子数 $N_m$ （见图2）。被吸附分子数 $N_m$ 与吸附质分子的横截面积的乘积即为样品的表面积。

### 3. 毛细管凝聚过程:

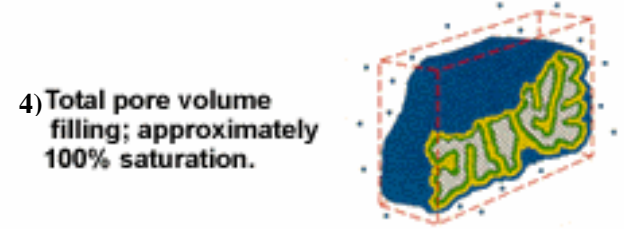
如果样品含有介孔，继续增加气体分子的通入量会导致多层吸附。持续地多层吸附伴随着毛细管凝聚过程（见图3）。毛细管凝聚是在孔道中的被吸附气体随分压比增高而转化为液体的过程，描述这一过程的经典方程是开尔文方程。该方程量化了平衡气体压力与可以凝聚气体的毛细管尺寸的比例。



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。所以我们可以做出被吸附气体的体积与相对压力之间的实验曲线（即等温线），再对其进行转换，就可以得到累积的或微分孔径分布图。

### 4. 完全的孔填充:

随着吸附质平衡压力趋于饱和，孔就被吸附质完全填充（见图4）。如果知道吸附质的密度，就可以计算出其所占的体积，因而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进行，从体系中逐步减少气体量，还可以得到脱附等温线。由于吸附和脱附机理不同，吸附和脱附等温线很少能够重叠。等温线的迟滞现象与固体颗粒的孔形有关。



## 孔径和吸附势能

### 1. 吸附等温线的含义:

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。由于气体分子尺寸各异，可以进入的孔也各不相同，因此测量温度不同可以得出不同结果。

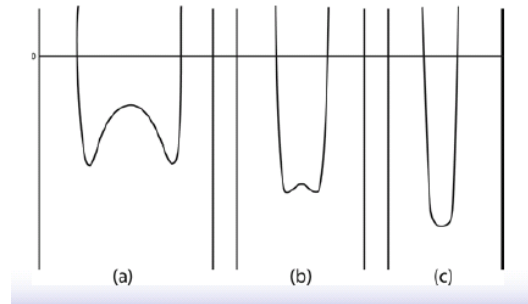


图 4 在无限长狭缝微孔中表面与孔内流体间相互作用的势能随微孔宽度变化关系的放大示意图

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大孔内或外表面的物理吸附要强<sup>[1]</sup>（见图4）。在非常低的相对压力（ $<0.01$ ）下微孔被顺序充填。微孔样品的等温线初始段呈明显陡升，然后弯曲成平台。因为微孔孔径接近气体分子直径，所以正确选择吸附质气体是十分必要的。

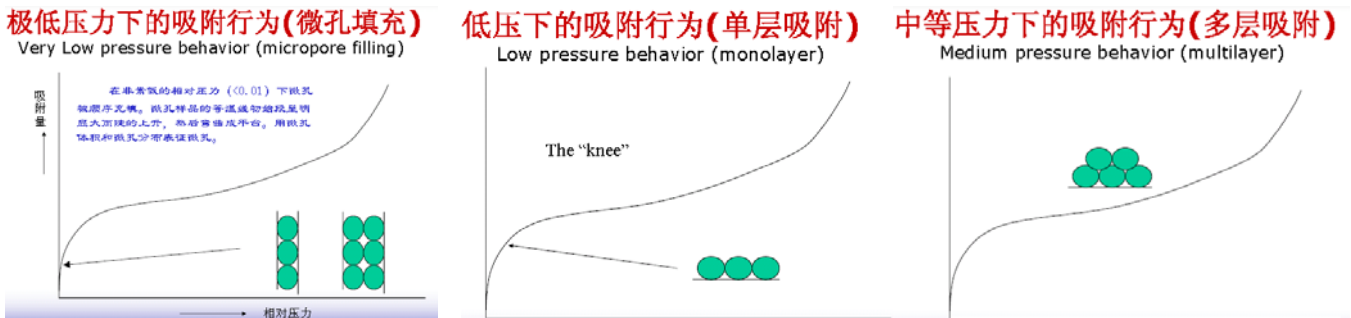


图 5 含有微孔和介孔的吸附等温线各区段物理意义示意图

## 2. 微孔样品的吸附气体（探针）选择 —— 87K 下的氩吸附：

77K 下的氮气是微孔和介孔分析的最常用标准吸附物质，但氮吸附法对微孔的定量评估存在很大偏差，特别是在超微孔范围（孔宽 $<0.7\text{nm}$ ）。因此，ISO15901 已经建议用 Ar 和  $\text{CO}_2$  替代  $\text{N}_2$  作为分子探针。尽管  $\text{N}_2$ ，Ar 和  $\text{CO}_2$  动力学直径类似（分别为 0.36，0.34 和  $0.33^{[1]}$ ），但是这三种吸附物质的吸附行为是完全不同的。对于许多微孔系统（特别是沸石分子筛），在沸点温度（87.3K）的氩气吸附取代氮吸附已经被广泛认可。与氮分子不同，作为单原子分子 Ar 由于没有四极矩作用，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，以沸石分子筛为例，氩气可在较高的相对压力下（ $10^{-5}<P/P_0<10^{-3}$ ）填充 0.5-1nm 尺度的微孔（氮气填充需要在  $10^{-7}<P/P_0<10^{-5}$  范围）。氩吸附的相对高温和相对高压条件使气体在微孔中的扩散和平衡加速，在较短的时间内可获得高分辨率吸附等温线。Ar（在 87K）和  $\text{N}_2$ （在 77K）微孔填充的范围不同，这在 MOF 材料中也能观察到，特别是在高离子化架构的 socMOF 中<sup>[16]</sup>。另外，基于统计力学的先进理论方法——非定域密度函数理论（NLDFT）也推动了单原子氩吸附的应用<sup>[6]</sup>。

氩作为吸附物质使用不仅具有获得可靠的孔径分析结果的优点，也同样获得可靠的比表面分析结果。这是因为，氮分子的四极矩导致了其与羟基表面基团发生特异性相互作用，引起了被吸附氮分子的取向效应<sup>[2, 3]</sup>。在极性表面上，被吸附氮分子的有效横截面积小于公认的  $0.162\text{nm}^2$ 。当  $\text{N}_2$  吸附在二氧化硅球体时，在完全羟基化表面的氮分子横截面积只有  $0.135\text{nm}^2$ <sup>[4]</sup>。因为 BET 方程是通过单分子层覆盖的分子个数乘以分子的截面积得到的，横截面积参数的不恒定造成了 BET 后续计算的极大误差；而作为单原子分子的 Ar 比双原子的氮分子明显惰性，因此氩吸附（在 87K）可以取代氮进行准确的比表面测量。由于没有四极矩并且沸点较高，Ar 的截面积（ $0.142\text{nm}^2$ ，87.3K 时）对不同吸附剂表面结构的差异不明显<sup>[5-7]</sup>。

## 有关 BET 方法应用的评论

表面积值是与分形分析有关的具有相对性质的数值。它与实验工作中的方法，条件和所使用的探针分子有关<sup>[1, 6-10]</sup>。因此，比表面的“测量”实际上是根据样品性质进行分析的过程，有多种数学模型可以计算比表面值，但 BET 方程是目前最流行的计算比表面的公式。BET 法应该采用多层吸附数据段进行计算，而比表面分析仪器自动设置的经典范围 0.05-0.30（ $P/P_0$ ）只适用于介孔样品的 BET 计算，不能用于微孔样品的计算。

### 1. 在微孔材料的比表面分析中应用 BET 方程

所要注意的重要问题<sup>[16]</sup>：

BET 表面积计算实际分两个步骤：首先需要将物理吸附等温线转化为“BET 图”并从中推导出 BET 单层吸附量  $N_m$ ；然后再计算比表面  $S$ ，他需要知道分子的截面积。单层最大吸附量  $N_m$  是由 BET 方程  $1/[N(p_0/p)-1]=(1/N_m C)+[(C-1)/N_m C]P/P_0$  计算出来的。

这里  $N$  是吸附量， $C$  是一个有关吸附剂-吸附质相互作用程度的经验常数。

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。除了化学和几何表面各向异性引起的问题外，孔隙度如微孔和介孔的存在）会严重影响 BET 方程的适用性。

BET 方程可以应用在非孔和

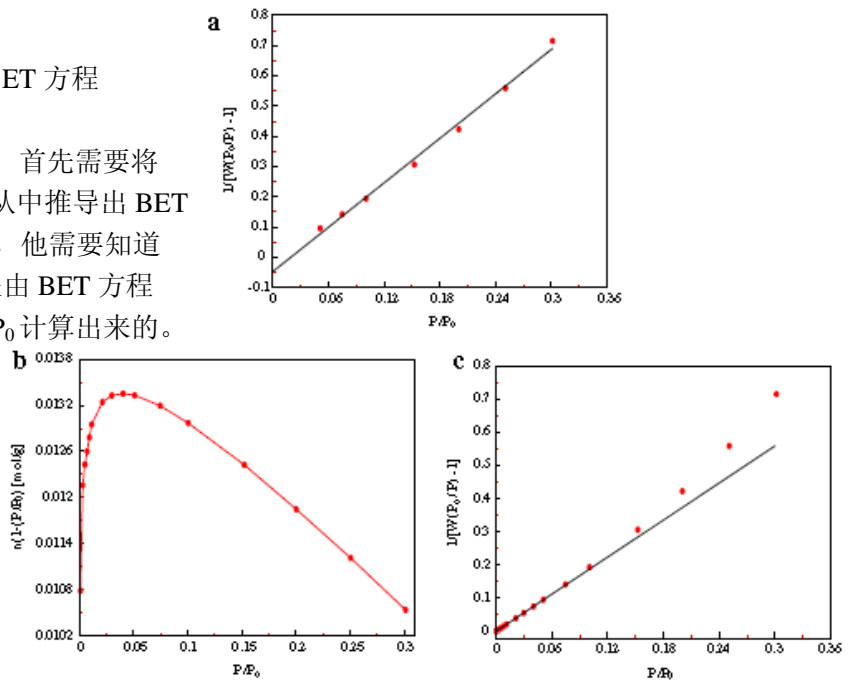


图6. (a) 由氩吸附（87K）等温线的经典BET分析。其所得BET值为  $891.5\text{m}^2/\text{g}$ ； $C$ 常数为负值。(b) 寻找BET线性范围计算的过程<sup>[21]</sup>。BET 方程最大取值应为 0.04。这样得到的 BET比表面值为  $1148.3\text{m}^2/\text{g}$ 。(c)

介孔材料的比表面分析，但严格意义上，不能用于微孔吸附剂<sup>[1,6,8-10]</sup>。一个最主要的问题是在微孔填充中区分单层-多层吸附过程是困难的。他们通常在相对压力 ( $p/p_0$ ) 小于 0.1 时就完成了；另一个问题是与吸附探针的体积和形状有关。如前所述，在微孔中氮气分子横截面积的变化使得计算面积的有效基准尺度发生了问题，所以从微孔材料吸附曲线上通过 BET 法获得的表面积值不能反映真实的内部表面积，但可考虑称作“表观的”或“等效 BET 面积”<sup>[2, 5]</sup>。

## 2. BET 方程中的 C 常数:

最近用分子模拟研究尝试了 BET 在微孔 MOF 表面测定中的应用可能性<sup>[11,12]</sup>。BET 表面积（从拟合的吸附等温线上计算）能很好与直接从晶体结构以及文献报告的实验表面积相吻合，即使是不符合 BET 假设的超微孔（孔径 $<0.7\text{nm}$ ）吸附，BET 的结果也能吻合<sup>[1,8,9]</sup>。问题在于对于微孔材料的 BET 表面计算要选择正确的相对压力范围，C 常数是一个简单的判断指标。BET 图的任何负截距 ( $C<0$ ) 都表明取值超出 BET 方程的有效应用范围。微孔材料在 BET 经典范围 ( $p/p_0$  0.05-0.3) 不能得到线性数据，而且 C 常数是负值（无物理意义）。对于微孔材料 BET 图线性范围（单层吸附）的选择，应避免任何主观性。正确的过程是<sup>[13]</sup>，C 常数不仅必须是正值，而且  $n(p/p_0)$  或  $n(1-p/p_0)$  对  $p/p_0$  作图应连续增长。例如图 6b 已经明确指出 0.04 相对压力点以上的数据应该从 BET 方程应用中删除。其 BET 计算结果 ( $1148.3\text{m}^2/\text{g}$ ) 比按经典范围 (0.05-0.3) 计算比表面值高出 13%。

### 多点 BET 方程压力点选取原则<sup>[14,15]</sup>

在比表面计算过程中，首先需要判断 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、不要使用过低的压力点数据:

一些数据点向原点原点 (0, 0) 弯曲，这些点不能用于计算比表面计算，因为这些过低的压力点还不足以形成单分子层。C 值非常小时，会产生非常高的截距。在这种情况下，经常得到在“常规”取值下限 0.05 ( $P/P_0$ ) 以上曲率非常明显 BET 图，这表明 BET 压力点上限被压缩了，应删除 0.3 ( $P/P_0$ ) 以下明显弯曲的数据点。

#### 2、不要使用过高的相对压力点:

不正确的取点导致线性回归的相关系数差和负截距 (C 常数为负值)。BET 取点上限可以通过单点 BET 最大值计算得到 (图 8)，但不是所有样品都是这样。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，BET 方程就不适用于这类特殊样品。

#### 3. 确认样品在较高压力时的 BET 行为特性:

a、如果 BET 曲线在“常规”线性范围内上翘，这表明样品的吸附量比 BET 理论通过外推法计算的要低，BET 理论需要采用更低的压力点数据（舍弃高吸附点，取更低的吸附点进行计算）。这在微孔固体样品中是常见的。

图 8a. 不要使用偏离直线区上翘的较高  $P/P_0$  数据点。  
8b. 最高的单点 BET 值是多点 BET 的取点上限。

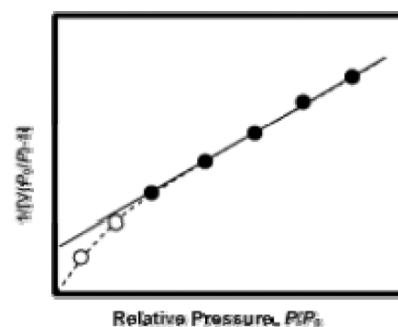
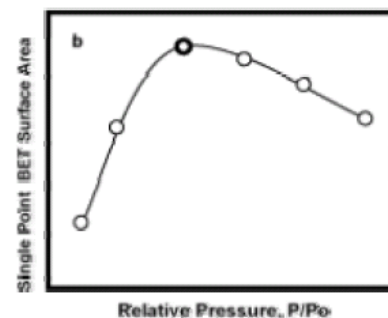
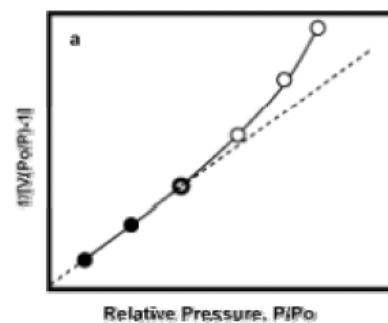


图 7. 不要使用趋于原点的数据点。



b、如果 BET 曲线下弯偏离外推线性延长线，则表明样品的吸附量比 BET 计算值需要更多的吸附量。多层吸附由于某种原因被强化了，这种情况在狭窄介孔（2-4nm 孔宽）样品中存在（如 MCM-48 和一些 MCM-41 二氧化硅），这是由于在常规 BET 计算范围内已经发生了毛细管凝聚，BET 计算值会比实际结果偏高。

#### 4. 用 NLDFT 法计算比表面：

更先进的方法是基于统计力学的非定域密度函数理论（NLDFT）<sup>[17]</sup>，它是在分子水平上描述吸附质的结构，这种方法是当今最完美的微孔/介孔分析方法，它具有获得微孔和介孔材料真实比表面的能力，并且可以在微-介孔全范围内区分微孔面积和外表面积<sup>[13]</sup>。

### 用 NOVAe 快速全自动比表面分析仪评估微孔材料的比表面

美国康塔仪器公司（Quantachrome Instruments）生产的 NOVAe 系列快速全自动比表面和孔径分析仪是微孔固体材料比表面分析的有效工具。它可以不用氦气做载气，仪器真空度高，压力传感器精度高，可以有效地测量微孔材料的比表面积，并且氮吸附微孔分布分析低至 1nm。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

常规的比表面分析仪由于一般采用低成本真空泵和压力传感器，在  $P/P_0$  0.05 以下很难增设压力点。这样不仅微孔孔径分析无从谈起，而且微孔样品的 BET 正确分析也存在较大困难。对于 NOVAe 系列不存在任何设定难题，压力点设置可从  $P/P_0$  0.005 开始。

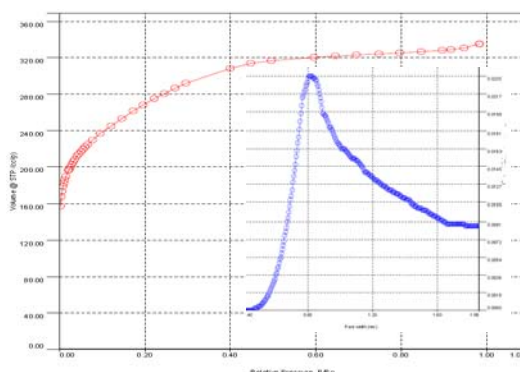


图 9 改性活性炭的氮吸附等温吸附曲线和 HK 微孔分布图

（用康塔公司 NOVA 4000e 测定）

## 结 论

综上所述，用 BET 法评估微孔材料的比表面存在着很大的局限性，因为 BET 方程是建立在较大孔材料上的，严格地讲，不能用于微孔吸附剂。另外，在非常窄的筒形微孔情况下，衡量比表面的有效尺度出现问题，用 BET 通过吸附物质覆盖分析表面积肯定明显小于总的几何表面积。

由于人们越来越忽略化学和表面几何的各向异性问题，BET 方程非常流行。因此，孔隙度类型（微孔，中孔或大孔）在 BET 方程应用中扮演了越来越重要的角色。所以，由微孔固体材料吸附等温线上 BET 法得到的表面积不能反映真实的内部表面积，但可以考虑作为一种“表征”或“等效 BET 表面积”。

由于微孔填充的单层-多层吸附通常完成于  $P/P_0 < 0.1$ ，我们必须根据实际得到的吸附等温线分析调整 BET 计算的取点范围。在所有情况下，必须保证 BET 图形的线性（回归系数  $> 0.9999$ ）。

微孔样品多点 BET 计算的线性范围确定：

- 1、C 常数必须是正值（任何负值都超出了 BET 方程的应用范围之外）；
- 2、保证 BET 图线性回归系数优于 0.9999。
- 3、删除单点 BET 峰值后的压力点（图 8）或进入 Rouquerol 建议的流程<sup>[13]</sup>（图 6）。

## 参考文献

- [1] K.S.W. Sing, R.T. Williams, Part. Part. Syst. Charact. 2004,21 : 71
- [2] F. Rouquerol, J. Rouquerol, C. Peres, Y. Grillet, M. Boudellal, Characterization of porous solids, in: S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H.F. Stoeckli (Eds.), The Society of Chemical Industry, Luton, UK, 1979: p. 107.
- [3] A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre, F. Di Renzo, Micropor. Mesopor. Mater. 1999, 27 : 297.
- [4] L. Jelinek, E.S. Kovats, Langmuir 1994, 10: 4225.
- [5] A.V. Neimark, K.S.W. Sing, M. Thommes, in: G. Ertl, H. Knoetzing, F. Schueth, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, second ed., vol. 721, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co, KgaA, Weinheim, 2008: pp. 721–738.
- [6] S. Lowell, J. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Springer, The Netherlands, 2004.
- [7] M. Thommes, Introduction to zeolite science and practice, in: J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schueth (Eds.), Stud. Surf. Sci. Catal., third revised ed., vol.168, Elsevier, 2007: pp. 495–525 (Chapter 15).
- [8] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1982.
- [9] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Mouscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem. 1985, 57: 603.
- [10] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, 1999.
- [11] K.S. Walton, R. Snurr, J. Am. Chem. Soc. 2007,129: 8552.
- [12] T. Duren, F. Millange, G. Ferey, K.S. Walton, R. Snurr, J. Phys. Chem. C 2007,111:15350.
- [13] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, Stud. Surf. Sci. Catal. 2007,160 : 49.
- [14] Quantachrome Instruments. The Porous Materials Newsletter May, 2008
- [15] Quantachrome Instruments. The Porous Materials Newsletter August, 2008
- [16] J. Moellmer, E.B. Celer, R. Luebke, A.J. Cairns, R. Staudt, Microporous and Mesoporous Materials Volume 129, Issue 3, 15 April 2010, pp. 345-353
- [17] 杨正红, M. Thommes, 中国粉体技术. 2005, 11:z1