

研究报告 (141~147)

微介孔材料的孔结构分析表征

贾双珠¹, 吴林媛², 陈炷霖², 李长安¹

(1. 黔南民族师范学院 化学化工学院, 贵州 都匀 558000;

2. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 孔材料的研究是当今热点问题之一, 而关于孔的结构特性如比表面积、孔容、孔尺寸及分布等相关参数的确定, 对于一些研究者可能存在着认知盲区。以实验室自制的孔材料为例, 应用 Nova 1000e 型比表面积测试仪进行相关测试, 并采用不同方法获得材料的孔结构参数。试验结果表明, 非定域密度泛函理论 (NLDFT) 和骤冷固体密度泛函理论 (QSDFT) 可获取较为全面的材料孔结构参数, 分析过程简便快捷。

关键词: 孔结构; 非定域密度泛函理论; 骤冷固体密度泛函理论

中图分类号: O655.4

文献标志码: A

文章编号: 1006-3757(2019)03-0141-07

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2019.03.001

Analysis and Characterization of Pore Structure of Micro-mesoporous Materials

JIA Shuang-zhu¹, WU Lin-yuan², CHEN Zhu-lin², LI Chang-an¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal College, Duyun 558000, Guizhou China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract: The study of porous materials is a hot topic nowadays. How to determine the porous structural characteristics such as specific surface area, pore volume, pore size, and its distribution, is probably, still an ambiguous cognition for some researchers. The Nova 1000e specific surface area analyzer was used to analyze some porous materials prepared by our laboratory, and the porous structure parameters of materials were obtained by different methods. The results showed that the nonlocal density functional theory (NLDFT) and the quenched solid density functional theory (QSDFT) can be used to obtain more comprehensive parameters of the porous materials structure, and the analysis process was simple and fast.

Key words: porous structure; NLDFT; QSDFT

多孔碳材料作为一类常用的吸附剂, 可广泛应用于水净化^[1-3]、空气净化^[4-5]、药物传输^[6]等领域。很多研究者致力于改性碳材料, 以期提高材料的比表面积、优化孔结构特性, 从而在科学研究以及实际生产中得以更广泛的应用。目前对于分析材料的孔

结构, 研究者们依然青睐于采用 BET 理论计算材料的比表面积、BJH 法研究孔径分布状况。然而 BET 理论计算比表面积有其特定的限制条件, 有序介孔材料^[7-8]常常选择 BJH 法研究其孔径分布状况, 而对于无序的多级孔材料 (如碳材料) 并不适宜采用

收稿日期: 2019-04-19; 修订日期: 2019-08-07.

基金项目: 贵州省研究生科研基金 (17915), 贵州省科技计划项目 (黔教合 LH 字 [2017] 7254 号), 黔南师院校级科研项目 (qnsy2018013), 贵州省黔南州科技计划项目 (一流学科建设专项) (黔南科合 (2018) 08 号) 资助

作者简介: 贾双珠 (1982-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事介孔碳材料的研究, E-mail: shuangzhu0070@163.com.

此法来研究. 因此, 对于多级孔材料的分析, 如何选择一种准确高效的计算方法成为一个广泛关注的问题.

在众多孔结构分析理论中, 近年来新兴的非定域密度泛函理论 (NLDFT) 和骤冷固体密度泛函理论 (QSDFT) 举足轻重. NLDFT 法可在分子水平上描述受限于孔内的吸附质非均匀流体的行为, 将吸附质气体的分子性质与其在不同尺寸孔内的吸附性能关联起来. 因此, NLDFT 法可精确提供材料的孔大小、比表面积和孔容而广泛用于研究微介孔吸附剂的孔结构. 相较之下, QSDFT 法则是一个定量分析表面各向异性影响的实用方法, 它在研究几何以及化学无序的微介孔碳材料上具备更大的优势, 其将材料表面的粗糙考虑在内使得低压下微孔区的填充更接近于理论计算, 因此该理论值较切合实际. Brunauer S 等^[9-11]曾以合成氨催化剂为吸附剂, N_2 和 Ar 以及 CO_2 为吸附质, 通过低温范德华吸附等温线计算材料的比表面积. Ravikovitch P I^[12]用 77 K 的 N_2 和 Ar 以及 273 K 的 CO_2 在标准温度下作为吸附质, 引入 NLDFT 分析微孔材料活性炭以及碳纤维的孔径分布. 对于活性炭材料吸附 CO_2 的研究, 则在 34 atm 下进行, 分别采用 NLDFT 和巨正则系蒙特卡罗方法两种模型计算孔径分布, 结果一致, 且相比于传统的 DR、HK 和 BJH 法实用性更好, 采用 QSDFT^[13]精准分析无定形微孔硅材料的孔结构特性. Smarsly B^[14]通过小角中子散射和 NLDFT 测定微介孔硅的孔尺寸, 两种结果高度一致. Grosse-Hering B^[15]等用 QSDFT 方法分析微孔碳以及介孔碳气溶胶的孔大小, 与实验室自制的浸入式二氯甲烷量热计测得的结果一致. Yang K^[16]等用于研究页岩气的孔径分布. Ustinov E A^[17]用 NLDFT 研究了 Ar 在石墨化以及非石墨化炭黑上的吸附行为; Kwiatkowski M^[18]则分别用 NLDFT 和 QSDFT 研究不同活性炭的孔径分布状况.

本文采用 Nova 1000e 测试实验室制备的几种碳材料的孔结构参数, 分别利用 BET、NLDFT 和 QSDFT 等方法计算材料的比表面积、孔径分布及孔容等参数, 并通过详细的数据分析, 给出了多碳材料在孔结构分析方向的一些建议和参考方法.

1 试验部分

1.1 仪器与原料

Nova 1000e 型比表面积测试仪 (美国康塔公

司, 美国), JF 型电子天平 (余姚市金诺天平仪器有限公司, 中国), 高纯氮气 (99.999%, 贵州国瑞气体技术有限公司, 中国), 实验室制备的不同样品.

1.2 试验过程

1.2.1 样品预处理及脱气条件的确定

为保护真空泵, 样品在脱气前, 应尽可能使其充分干燥, 除去表面的自由水及可能存在的某些有机物. 确保样品在脱气温度下结构不会被破坏的前提下, 尽可能高温 (仪器最高限定温度 300 °C)、长时间脱气, 避免由于样品脱气不完全造成的结果错误. 除了参照相关文献外, 可采用如下简便易行的方法进行平行检测: 称取相同质量的某样品, 以比表面积为考察参量, 选择高比表面积对应下的脱气温度以及脱气时间.

1.2.2 样品测试

采用差量法称量样品: 将已干燥、校正的样品管置于分析天平中称量、记为 m_0 . 称量纸上称取一定质量的样品 m_1 , 通过长颈漏斗加入样品管, 用洗耳球轻轻将漏斗内壁上的残余样品吹入样品管内, 称量样品管和样品的总质量记为 m_2 . 样品管放到仪器脱气站上按照既定条件脱气, 脱气结束后待样品管冷却至室温, 从脱气站上取下称量、记为 m . $m - m_0$ 即为脱气后样品质量. 打开分析软件, 输入相关参数后进行样品孔结构参数的分析, 结束后通过分析软件选取相应模型, 确定材料的比表面积、总孔容、孔大小及分布等参数.

备注: 所有质量读数均应至少平行称量三次取平均值计算而得, 称量应精确到万分位, $m < m_2$.

若吸附质为 N_2 , 称量样品质量参考值见表 1 所列^[19].

表 1 称样质量参照表

Table 1 Mass of samples

比表面积/(m^2/g)	质量/g
>1 000	0.05~0.08
10~1 000	0.1~0.5
<1	>1 或者 >5

1.3 结果与讨论

1.3.1 比表面积

在选用 BET 理论计算时, 相对压力 P/P_0 的值应尽可能选在 0.05~0.30 (或 0.35) 范围内, 若相对

压力小于 0.05, 多层物理吸附平衡模型不易建立, 甚至单分子层物理吸附尚未完全形成. BET 虽然将吸附模型扩展为多分子层吸附, 然而其依然存在着一定的局限性, 即假设吸附表面都是均匀的, 且同一吸附层相邻分子间不存在相互作用力等, 这些均不符合实际情况, 因此造成了理论计算与试验结果的不一致. 尽管如此, BET 理论依然是迄今为止应用范

围最广的一个吸附理论^[19].

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (1)$$

为了使结果更接近实际值, 在进行 BET 计算时应尽可能保证所选压力点在理论范围内, 且测试之前应在吸附分支低相对压力范围内多加相对压力测试点, 表 2~5 中的测试数据所用点均为 31+24.

表 2 A 样品压力-吸附量参数表

Table 2 Relative pressure-volume parameters of sample A

序号	相对压力	吸附量/cm ³	序号	相对压力	吸附量/cm ³
1	0.006 105	18.261 00	9	0.130 363	27.045 58
2	0.027 911	21.721 79	10	0.150 460	27.801 78
3	0.047 315	23.208 62	11	0.170 736	28.531 99
4	0.058 882	23.938 58	12	0.200 144	29.578 27
5	0.070 106	24.519 80	13	0.229 984	30.507 73
6	0.079 263	24.984 21	14	0.250 129	31.264 88
7	0.090 528	25.478 68	15	0.270 331	31.922 53
8	0.101 663	25.948 57	16	0.290 477	32.621 92

表 3 A 样品 BET 法计算选点参数表

Table 3 Chosen plot parameters based on BET of sample A

序号	相关系数	C 值	比表面积/(m ² /g)	序号	相关系数	C 值	比表面积/(m ² /g)
4-8	0.999 999	195.211	106.051	4-14	0.999 894	406.939	103.445
4-9	0.999 997	204.822	105.758	4-15	0.999 846	610.795	102.764
4-10	0.999 998	210.103	105.616	4-16	0.999 786	1343.805	102.064
4-11	0.999 995	219.888	105.386	8-12	0.999 978	339.588	104.334
4-12	0.999 982	243.288	104.948	12-16	0.999 898	-74.099	97.618
4-13	0.999 912	319.377	104.039				

对于 A 样品(介孔材料), 从相对压力点 0.05 开始向下(相对压力增加的方向)选 5 点计算比表面积, 所得曲线线性相关系数 r 值最大, 表面积值最可靠. 逐渐向高压方向增加选点数目, r 值减小, 可信度降低. 将可选点范围分为三段, 每段取 5 点(4-8, 8-12, 12-16), 与上述结果一致. 表明对所测材料选点应尽可能在低压段, 结果更可靠.

而对于 B 样品(微介孔材料), 若按上述方式选点计算所得 C 值为负, 则应按如下方法操作: 去掉吸附线上点所加的 M 标签, 选择相对压力点小于 0.3 的数据添加 S 后, 查看 table 子菜单下的单点 BET, 以最大比表面积点对应的相对压力值为起点向低压区选点加 M 标签后可得比表面积值.

表4 B样品参数表
Table 4 Parameters of sample B

序号	P/P_0	$V@ STP/(cm^3/g)$	$1/[W((P/P_0)-1)]$	斜率	$S/(m^2/g)$
1	$9.300\ 00 \times 10^{-3}$	46.319 0	$1.621\ 6 \times 10^{-1}$	17.436 1	199.730 4
2	$1.612\ 60 \times 10^{-2}$	48.012 7	$2.731\ 4 \times 10^{-1}$	16.937 7	205.607 5
3	$2.577\ 40 \times 10^{-2}$	49.558 3	$4.271\ 3 \times 10^{-1}$	16.572 0	210.144 9
4	$3.645\ 70 \times 10^{-2}$	50.772 3	$5.962\ 6 \times 10^{-1}$	16.355 1	212.931 9
5	$4.751\ 20 \times 10^{-2}$	51.751 7	$7.712\ 0 \times 10^{-1}$	16.231 8	214.549 4
6	$5.847\ 80 \times 10^{-2}$	52.587 1	9.450 0	16.160 0	215.502 7
7	$6.937\ 20 \times 10^{-2}$	53.299 5	1.119 0	16.130 6	215.894 9
8	$8.011\ 20 \times 10^{-2}$	53.930 9	1.292 0	16.127 9	215.931 3
9	$9.056\ 80 \times 10^{-2}$	54.533 9	1.461 1	16.132 9	215.863 7
10	$9.984\ 40 \times 10^{-2}$	55.011 2	1.613 3	16.157 8	215.532 2

表5 B样品 BET 法计算选点参数表
Table 5 Chosen plot parameters based on BET of sample B

序号	相关系数	C 值	比表面积/(m^2/g)
8-6	0.999 997	2 391.616	217.010
8-5	0.999 993	1 395.156	217.830
8-4	0.999 993	1 101.825	218.383
8-3	0.999 994	982.726	218.720
8-2	0.999 996	966.736	218.775
8-1	0.999 996	1 028.468	218.564
6-10	0.999 989	-25 831.264	215.650

依据表5中数据,选择8-2这7个点时对应的C值以及S值小范围内位于拐点处,且第2个点对应的相对压力值为0.016 1260,符合文献[19]提出的微介孔材料的选点范围,因此B样品的比表面积为 $218.775\ m^2/g$.

1.3.2 孔尺寸及分布

孔尺寸即文献中常出现的平均孔径,指的是孔径分布图中的最可几孔径,常用于代表在最高点处或附近小范围内分布的孔较多.不可与分析软件中给出的“平均孔径”混淆,后者是在孔为圆柱状的前提下,采用计算公式(4倍的圆柱体积/表面积)计算而得,并无实际意义.

在选择BJH法分析介孔材料的孔径分布时,应

注意该方法的限定条件:BJH模型假设材料的孔为圆柱状,且用吸附和脱附分支所得的孔分布状况不尽相同.对于具有H3型回滞环的等温线(如图1所示),当吸附和脱附曲线在相对压力点0.42处闭合(如图1所示)且以77.35 K的氮气为吸附质时,脱附分支所得孔径分布在4 nm左右出现一个窄而尖的假峰,从而给研究提供错误指导.此外,对于有序介孔材料,孔径小于5 nm时,BJH法的计算结果比真实孔道的大小低约20%^[20].

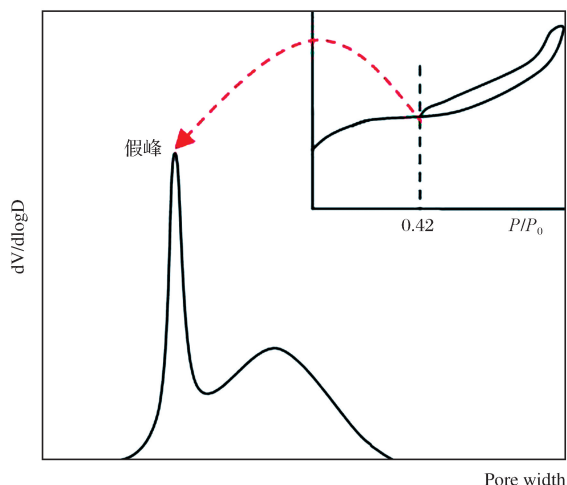


图1 假峰示意图

Fig. 1 Schematic diagram of false peak

因此,对于微介孔材料建议使用DFT法.采用Nova 1000e分析软件中的DFT方法分析C样品的孔径分布状况,结果如表6所列,图2所示.

表 6 C 样品 DFT 分析参数表
Table 6 DFT analysis parameters of sample C

序号	孔类型	计算模型	孔容/(cm^3/g)	比表面积/(m^2/g)	拟合误差	孔宽/nm
1	圆柱	QSDFT 吸附分支	0.218	305.891	0.153	1.667
2	圆柱	QSDFT 平衡模型	0.215	362.112	0.695	4.842
3	圆柱/球	QSDFT 吸附分支	0.207	283.923	0.887	1.667
4	圆柱	NLDFT 平衡模型	0.218	283.778	0.312	5.3
5	裂隙	NLDFT 平衡模型	0.208	192.556	0.758	3.794
6	裂隙	QSDFT 平衡模型	0.212	225.141	0.779	3.385
7	裂隙/圆柱	NLDFT 平衡模型	0.216	229.179	0.317	5.300
8	裂隙/圆柱	QSDFT 吸附分支	0.216	240.657	0.155	1.096
9	裂隙/圆柱	QSDFT 平衡模型	0.212	271.844	0.723	4.842
10	裂隙/圆柱/球	QSDFT 吸附分支	0.205	228.647	0.887	1.096

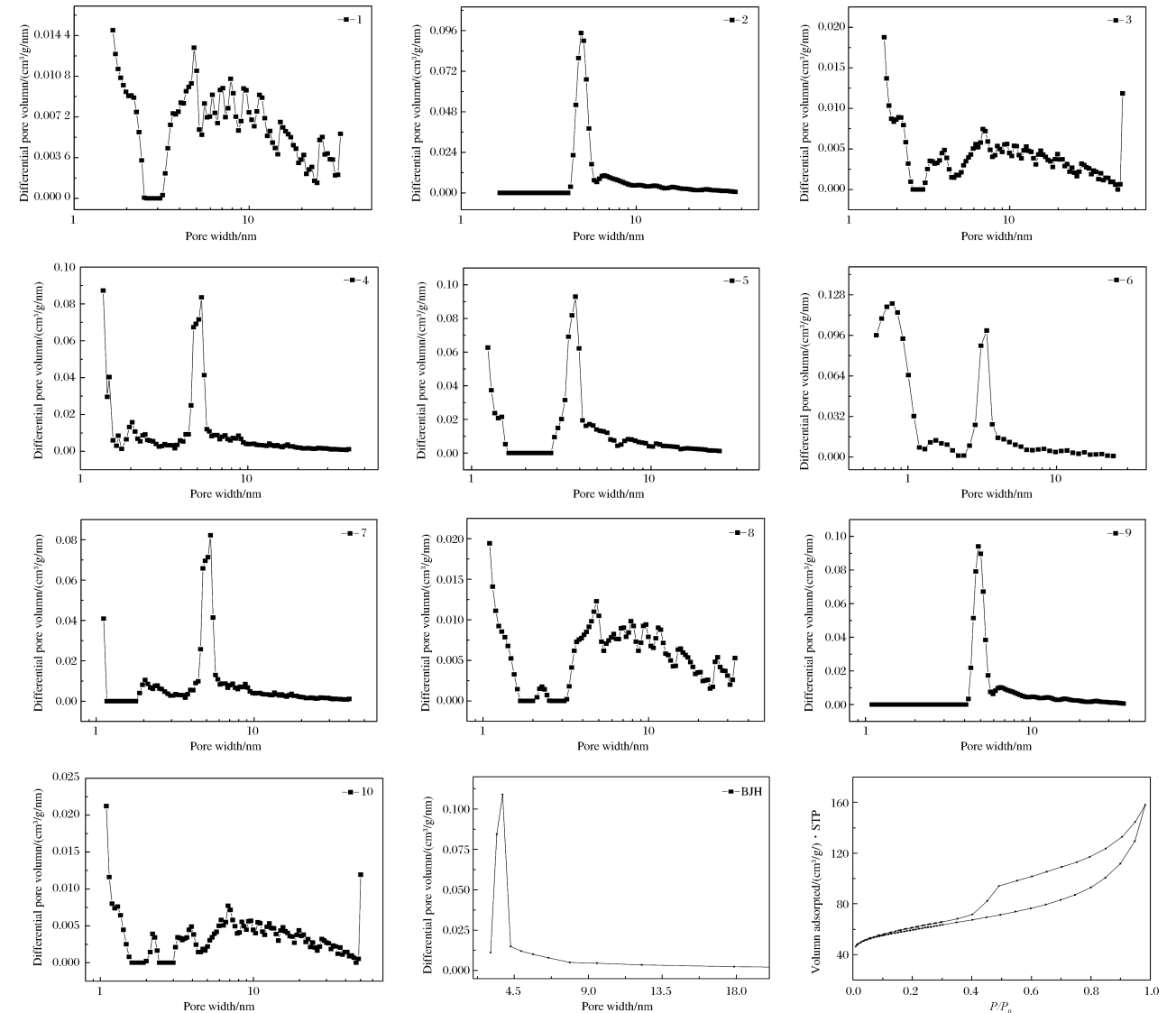


图 2 C 样品 10 种 DFT 分析模型、BJH 孔径分布曲线以及吸附-脱附等温线
Fig. 2 Pore size distribution curves of ten analysis mode and BJH mode for the sample C, and the adsorption-desorption isotherms

表 6 列出了 C 样品的孔结构类型分别依据圆柱孔、球状孔以及裂隙孔等通过不同的计算方法给出材料的孔结构信息。比表面积值虽有所差异,然而孔容值较接近。在进行模型选择的过程中,不仅要结合样品的结构特性,还要参照分析结果以及孔径分布图、拟合误差等信息综合考量,从而选择合理的计算模型,给出较真实的结果。由图 2 可见,对于 C 样品,其吸附-脱附分支的相对压力交叉点在 0.40,故可采用 BJH 法分析孔径分布且通过该曲线,样品在 3.789 nm 处出现了一个单峰,表明孔径分布均一。因此可在 DFT10 种分析模型中选出第 2 种和第 9 种。再次通过比较两模型的拟合误差,认为 C 样品的孔径分布曲线可依据第 2 种模型即 QSDFT 平衡模型计算而得,而该法计算而得样品孔径较 BJH 法小约 21.75%,此结论与文献中结果一致^[20]。

1.3.3 孔容及孔比率

总孔容,即最高相对压力点对应的吸附量与 0.001 547 的乘积,一般可以通过分析软件直接给出结果。关于微孔孔容,可以由 HK、SF 法给出,然而最简便、准确、快捷的方法可如下操作:测试之前在吸附分支上相对压力点 0.175 处加 V 标签,测试结束后,在吸附段上选取相对压力点距离 0.175 最近的两个点,采用内插法(或外插法)计算 0.175 处的吸附量,该值与 0.001547 的乘积即为微孔所占的孔容值,微孔孔容与总孔容之比即为材料的微孔比率。经计算, D 样品中微孔所占比率为 13.83% (如图 3 所示),可视为介孔材料(微孔比率低于 45%)。

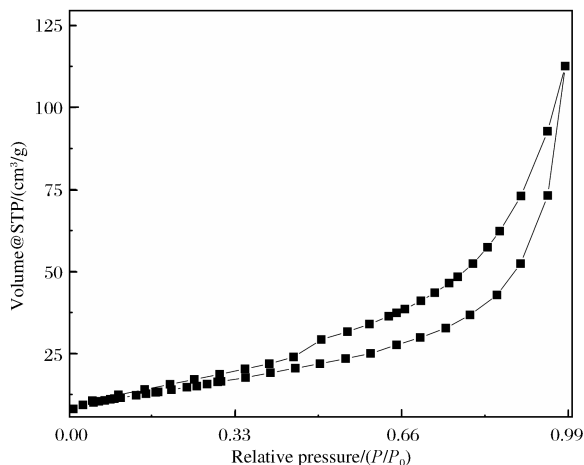


图 3 D 样品吸附-脱附等温线

Fig. 3 Adsorption-desorption isotherms of sample D

3 结论

选择 Nova 1000e 进行微介孔材料相关孔结构的分析,方法快速、高效。在各参数如比表面积、孔尺寸及分布、孔容等计算方法的选择上,虽然可选模型很多,但均有其限制条件,所以要慎重。通过对几种样品孔结构的测试、分析,针对微介孔材料,其比表面积的计算可经过选点利用 BET 理论计算而得,样品孔径分布及孔尺寸则可选用 QSDFT 的平衡模型获得,孔容及各级孔比率则可通过吸附-脱附等温线计算得出。

参考文献:

- [1] Zhuang X, Wan Y, Feng C, et al. Highly efficient adsorption of bulky dye molecules in wastewater on ordered mesoporous carbons [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(4) : 706-716.
- [2] Yang G, Tang L, Zeng G, et al. Simultaneous removal of lead and phenol contamination from water by nitrogen-functionalized magnetic ordered mesoporous carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259: 854-864.
- [3] Dima J B, Sequeiros C, Zaritzky N E. Hexavalent chromium removal in contaminated water using reticulated chitosan micro/nanoparticles from seafood processing wastes [J]. Chemosphere, 2015, 141: 100-111.
- [4] Lee S Y, Jang D I, Bae S T, et al. Facile synthesis of nitrogen-enriched mesoporous carbon for carbon dioxide capture [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(23) : 12347-12352.
- [5] Jin Z Y, Li T, Lu A H. Nitrogen-enriched hierarchical porous carbon for carbon dioxide adsorption and separation [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(8) : 1602-1608.
- [6] Lu-xing Z, Song-lin Y, Hui-fang W, et al. Preparation and adsorption properties study of molecularly imprinted polymers based on PVA-multi-walled carbon nanotubes with enrofloxacin [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(3) : 301-305.
- [7] Zhao S, Sheng X, Zhou Y, et al. Facile one-step synthesis of micro/mesoporous material with ordered bimodal mesopores templated by protic ionic liquid as a heterogeneous catalyst support for alkylation [J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22(6) : 1407-

- 1416.
- [8] Nistor L C, Mateescu C D, Birjega R, et al. Synthesis and characterization of mesoporous ZnS with narrow size distribution of small pores[J]. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2008, 92(2): 295-301.
- [9] Brunauer S, Deming L S, Deming W E, et al. On a theory of the van der waals adsorption of gases [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62(7): 1723-1732.
- [10] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2): 309-319.
- [11] Brunauer S, Emmett P H. The use of low temperature van der waals adsorption isotherms in determining the surface areas of various adsorbents[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1937, 59(12): 2682-2689.
- [12] Ravikovitch P I, Vishnyakov A, Russo R, et al. Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms [J]. *Langmuir*, 2000, 16(5): 2311-2320.
- [13] Ravikovitch P I, Neimark A V. Density functional theory model of adsorption on amorphous and microporous silica materials[J]. *Langmuir*, 2006, 22(26): 11171-11179.
- [14] Smarsly B, Thommes M, Ravikovitch P I, et al. Characterization of worm-like micro- and mesoporous silicas by small-angle scattering and high-resolution adsorption porosimetry[J]. *Adsorption*, 2005, 11(1): 653-655.
- [15] Grosse-Hering B, Mason J, Aliakseyeu D, et al. Slow design for meaningful interactions [J]. *Proceedings of the SIGCHI Conference on Human Factors in Computing Systems-CHI '13*, 2013, 248: 3431.
- [16] Yang K, Lu X, Zhang L, et al. Laboratory simulation of shale gas adsorption under geological conditions[C]. Beijing: Aapg Hedberg Research Conference, 2011: 9-12.
- [17] Ustinov E A. Comparative features of ar adsorption on smooth and amorphous surfaces examined by density functional theory [J]. *Adsorption*, 2008, 14(2-3): 171-179.
- [18] Kwiatkowski M, Sreńscek-Nazzal J, Michalkiewicz B. An analysis of the effect of the additional activation process on the formation of the porous structure and pore size distribution of the commercial activated carbon WG-12[J]. *Adsorption*, 2017, 23(4): 551-561.
- [19] Mel'gunov M S, Ayupov A B. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 243: 147-153.
- [20] 赵东元,万颖,周午纵.有序介孔分子筛材料[M].北京:高等教育出版社,2013:153.