

超微孔结构的氢气吸附与孔径表征

超微孔是指孔径小于 1nm 的孔道或间隙，具有超微孔的材料可以是超微孔分子筛，超微孔碳材料，MOF 材料等。对于这些材料，传统的比表面计算方法如 BET 方法不能用于超微孔孔道比表面的计算，并且一些基于宏观热力学的孔径分布计算方法，诸如 MP，BJH，DH 等也无法计算超微孔材料的孔径分布。

引入经典理论方法如密度泛函 DFT，是目前计算微孔，乃至超微孔的有效手段。DFT 方法建立吸附质流体（如吸附气体氮气）与吸附质流体之间，以及吸附质流体与吸附剂表面之间的作用势函数，这些势函数与超微孔内部吸附质流体的物质分布密度（吸附 kernel 曲线）密切相关。通过吸附质流体孔道内部的密度分布，就能得到基于 DFT 方法的理论吸附等温线，从而求得孔径分布。

虽然氮气和氩气是常用的吸附质气体，但是氮气和氩气的 DFT 模型却很难有效地计算超微孔的孔径分布。氮气由于较大的分子运动学直径 (0.364 nm) 和四极矩 ($-4.91 \cdot 10^{40} \text{ cm}^2$)，使其不适合表面极性较强的超微孔吸附，比如超微孔分子筛。

氩气(无四极矩)虽然是 IUPAC 推荐的可取代氮气的测试气体,但其分子运动学直径(0.340 nm)仍然会造成其在超微孔，特别是超超微孔 (< 0.5 nm) 结构中的运输困难，造成过长的吸附平衡时间，甚至无法有效吸附。此外，使用氩气吸附进行孔径分布计算，还需要使用液氩作为冷质。



* Micromeritics 3Flex 三站全功能型多用气体吸附仪

为了解决以上问题，使用氢气（分子运动学直径：0.289 nm；四极矩： $2.2 \cdot 10^{40} \text{ cm}^2$ ）作为探针气体分子表征超微孔结构是个不错的选择。氢气分子由于其较小的四极矩和极化率和分子运动学直径，能够快速运输到孔道内部发生吸附。另外，氢气吸附可以在液氮温度下进行。在液氮温度下，氢气分子流体为超临界流体，这也是氢分子可以快速扩散到超微孔内部的一个重要原因。

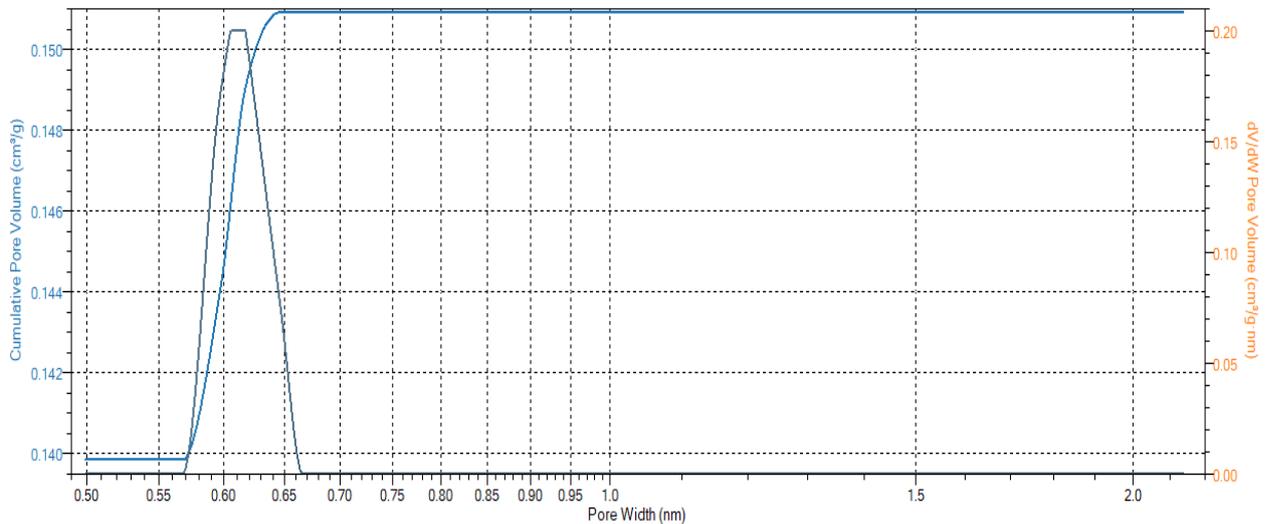


图 1 超微孔碳材料的氢气孔径分布

图 1 为基于氢气 DFT 模型 (HS-2D-NLDFT) 的某超微孔碳材料的孔径分布。麦克的 HS-2D-NLDFT 模型同时引入表面能和表面粗糙度两个额外维度作为变量, 同时对于氢气吸附, 氢气 DFT 模型还引入了氢气的量子效应修正。

$$u^{FH}(r) = u(r) + u^q(r) \quad (1)$$

$\mu^{FH}(r)$ 为 Feymann-Hibbs 作用势函数修正, 其等于传统作用势函数 $\mu(r)$ 加上量子修正过的作用势函数 $\mu^q(r)$ 。

对于传统的吸附质气体 (如氮气, 氩气, 二氧化碳等), 孔径分布的极限一般难以得到 0.3 nm 极限附近的分布。而由于氢气本身其小于 0.3 nm 的分子运动学直径, 结合氢气 HS-2D-NLDFT 模型, 便可以得到小于 0.3 nm 的超超微孔信息。

Porosity Distribution by NLDFT
 Model: NLDFT, Ultramicroporous Zeolites, H2, 77
 Isotherm branch: Adsorption
 Method: Non-negative Regularization: 3.16000
 Standard Deviation of Fit: 0.004016 mmol/g

Total Volume in Pores	<=	1.090 nm	:	0.02648 cm ³ /g
Area in Pores	>	1.090 nm	:	1,365.010 m ² /g
Total Area in Pores	>=	0.296 nm	:	1,571.325 m ² /g

Pore Table					
Pore Width (nm)	Cumulative Pore Volume (cm ³ /g)	Incremental Pore Volume (cm ³ /g)	Cumulative Pore Area (m ² /g)	Incremental Pore Area (m ² /g)	
0.296	0.00000	0.00000	0.000	0.000	
0.308	0.00006	0.00006	0.764	0.764	
0.320	0.00025	0.00019	3.131	2.367	
0.348	0.00074	0.00049	8.827	5.696	
0.367	0.00136	0.00062	15.525	6.699	
0.387	0.00223	0.00087	24.514	8.988	
0.407	0.00338	0.00115	35.858	11.345	
0.427	0.00482	0.00143	49.315	13.457	
0.446	0.00666	0.00184	65.816	16.500	
0.470	0.00875	0.00209	83.600	17.784	
0.490	0.01072	0.00198	99.752	16.152	
0.509	0.01271	0.00199	115.380	15.628	

图 2 某超微孔沸石的超超微孔部分孔径分布

图 2 中显示了利用液氮温度下的氢气吸附, 通过麦克的氢气 HS-2D-NLDFT 模型, 得到了此材料的超超微孔部分, 孔径分析的下限达到了 0.296 nm。

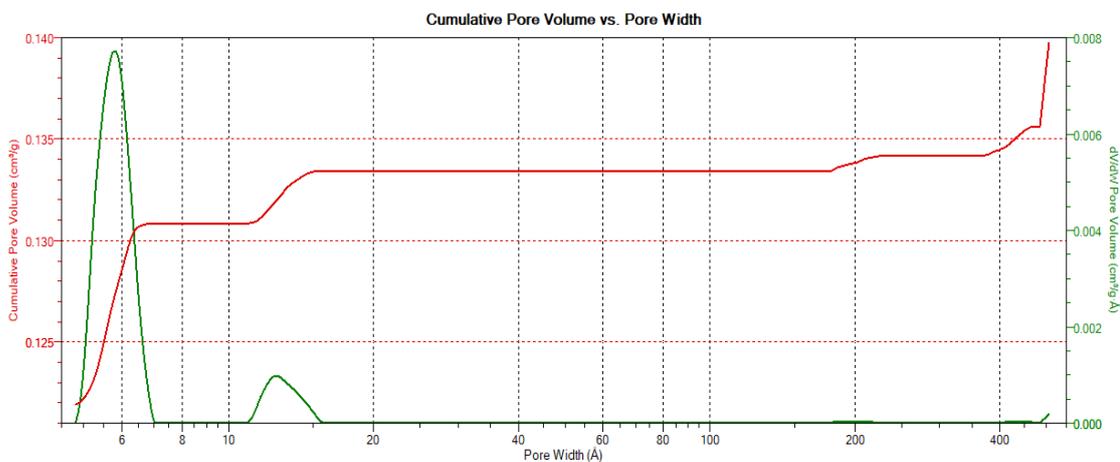


图 3 某碳材料氢气+氮气的综合孔径分布

最后，对于一种材料，也可以使用多种吸附质气体作为探针分子表征孔道信息，比如可以结合氢气和氧气的吸附数据，或者氢气和氮气（图 3）的吸附数据等等诸如此类的吸附数据组合，得到更完整，更宽泛的孔径分布，甚至结合压汞数据得到从超超微孔到近毫米级别孔道的全孔径分布。



麦克默瑞提克（上海）仪器有限公司
上海市青浦区徐泾镇双联路 88 号
三银基金园 D 座 1 楼

Tel: 400-630-2202
marketing.china@malvernpanalytical.com
micromeritics.com.cn