

关于 BET 法测定比表面积

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，分子截面因四极矩作用会发生变化，这就破坏了 BET 方程计算的基础。

1 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
• 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。

2 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。

3 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比对时的误差，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，称样量物理吸附 100 问 37 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°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。