

## 动态氮吸附孔径分布测试的原理和方法

许多超细粉体材料的表面是不光滑的，甚至专门设计成多孔的，而且孔的尺寸大小、形状、数量与它的某些性质有密切的关系，例如催化剂与吸附剂，因此，测定粉体材料表面的孔容、孔径分布具有重要的意义。国际上，一般把这些微孔按尺寸大小分为三类：孔径 $\leq 2\text{nm}$ 为微孔，孔径 $= 2\sim 50\text{nm}$ 为中孔，孔径 $\geq 50\text{nm}$ 为大孔，其中中孔具有最普遍的意义。

用氮吸附法测定孔径分布是比较成熟而广泛采用的方法，它是用氮吸附法测定 BET 比表面的一种延伸，都是利用氮气的等温吸附特性曲线：在液氮温度下，氮气在固体表面的吸附量取决于氮气的相对压力 ( $P/P_0$ )， $P$  为氮气分压， $P_0$  为液氮温度下氮气的饱和蒸汽压；当  $P/P_0$  在  $0.05\sim 0.35$  范围内时，吸附量与 ( $P/P_0$ ) 符合 BET 方程，这是氮吸附法测定粉体材料比表面积的依据；当  $P/P_0 \geq 0.4$  时，由于产生毛细凝聚现象，即氮气开始在微孔中凝聚，通过实验和理论分析，可以测定孔容、孔径分布。所谓孔容、孔径分布是指不同孔径孔的容积随孔径尺寸的变化率。

所谓毛细凝聚现象是指，在一个毛细孔中，若能因吸附作用形成一个凹形的液面，与该液面成平衡的蒸汽压力  $P$  必小于同一温度下平液面的饱和蒸汽压力  $P_0$ ，当毛细孔直径越小时，凹液面的曲率半径越小，与其相平衡的蒸汽压力越低，换句话说，当毛细孔直径越小时，可在较低的  $P/P_0$  压力下，在孔中形成凝聚液，但随着孔尺寸增加，只有在高一些的  $P/P_0$  压力下形成凝聚液，显而易见，由于毛细凝聚现象的发生，将使得样品表面的吸附量急剧增加，因为有一部分气体被吸附进入微孔中并成液态，当固体表面全部孔中都被液态吸附质充满时，吸附量达到最大，而且相对压力  $P/P_0$  也达到最大值 1。相反的过程也是一样的，当吸附量达到最大（饱和）的固体样品，降低其相对压力时，首先大孔中的凝聚液被脱附出来，随着压力的逐渐降低，由大到小的孔中的凝聚液分别被脱附出来。

设定粉体表面的毛细孔是圆柱形管状，把所有微孔按直径大小分为若干孔区，这些孔区按大到小的顺序排列，不同直径的孔产生毛细凝聚的压

力条件不同，在脱附过程中相对压力从最高值（ $P_0$ ）向下降低时，先是大孔后再是小孔中的凝聚液逐一脱附出来，显然可以产生凝聚现象或从凝聚态脱附出来的孔的尺寸和吸附质的压力有一定的对应关系，凯尔文方程给出了这个关系：

$$r_k = -0.414 \log(P/P_0) \dots\dots\dots (1)$$

$r_k$ 叫凯尔文半径，它完全取决于相对压力  $P/P_0$ ，即在某一  $P/P_0$ 下，开始产生凝聚现象的孔的半径，同时可以理解为当压力低于这一值时，半径为  $r_k$  的孔中的凝聚液将气化并脱附出来。

进一步的分析表明，在发生凝聚现象之前，在毛细管臂上已经有了一层氮的吸附膜，其厚度（ $t$ ）也与相对压力（ $P/P_0$ ）相关，赫尔赛方程给出了这种关系：

$$t = 0.354[-5/\ln(P/P_0)]^{1/3} \dots\dots\dots (2)$$

与  $P/P_0$  相对应的开始产生凝聚现象的孔的实际尺寸（ $r_p$ ）应修正为：

$$r_p = r_k + t \dots\dots\dots (3)$$

显然，由凯尔文半径决定的凝聚液的体积是不包括原表面  $t$  厚度吸附层的孔心的体积， $r_k$ 是不包括  $t$  的孔心的半径，因此以下把  $r_k$ 表示为  $r_c$ ，下标  $c$  代表“心”。

现在来分析不同孔径的孔中脱附出的氮气的量，最终目的是反过来从脱附氮气的量反推出这种尺寸孔的容积。

第一步，氮气压力从  $P_0$  开始，下降到  $P_1$ ，这时尺寸从  $r_{c0}$  到  $r_{c1}$  孔的孔心凝聚液被脱附出来，设这一孔区的平均孔径为  $\bar{r}_{c1}$ ，那么该孔区的孔心容积（ $V_{c1}$ ），实际孔容积（ $V_{p1}$ ）及孔的表面积（ $S_{p1}$ ）可分别由下式求得：

$$V_{c1} = \pi \bar{r}_{c1}^2 L_1 \dots\dots\dots (5)$$

$$V_{p1} = \pi \bar{r}_{p1}^2 L_1 \dots\dots\dots (6)$$

$$S_{p1} = 2 \pi \bar{r}_{c1} L_1 \dots\dots\dots (7)$$

上三式中  $L_1$  为孔的总长度,  $r_{c1}$ 、 $r_{p1}$  可通过凯尔文方程(1)和赫尔赛方程(2)得出。用(6)除以(5)和(7)除以(6)后, 第一孔区的孔的容积和表面积为:

$$V_{P1} = (\bar{r}_{p1} / \bar{r}_{c1})^2 \cdot V_{c1} \dots \dots \dots (8)$$

$$S_{P1} = 2 V_{P1} / \bar{r}_{p1} \dots \dots \dots (9)$$

(8) 式和(9)式表明, 只要通过实验求得, 压力从  $P_0$  降至  $P_1$  时, 样品脱附出来的氮气体积, 再把这个气体氮换算为液态氮的体积  $V_{c1}$ , 便可求得尺寸为  $r_0$  到  $r_1$  的孔的容积及其表面积。

第二步, 把氮气分压由  $P_1$  降至  $P_2$ , 这时脱附出来的氮气包括了两个部分: 第一部分是  $r_{p1}$  到  $r_{p2}$  孔区的孔心中脱附出来的氮气, 第二部分是上一孔区 ( $r_{p0} \sim r_{p1}$ ) 的孔中残留的吸附层中的氮气由于层厚的减少 ( $\Delta t_2 = t_1 - t_2$ ) 所脱附出来的氮气, 因此第二孔区中脱附出来的氮气体积  $V_{c2}$ 、孔体积 ( $V_{P2}$ ) 和孔面积 ( $S_{g2}$ ) 为:

$$V_{c2} = \pi \bar{r}_{c2}^2 L_2 + S_{p1} \Delta t_2 \dots \dots \dots (10)$$

$$V_{p2} = \pi \bar{r}_{p2}^2 L_2 \dots \dots \dots (11)$$

$$S_{p2} = 2 \pi \bar{r}_{c2} L_1 \dots \dots \dots (12)$$

同样经过简单处理后, 第二孔区的孔容积和比表面积为:

$$V_{P2} = (\bar{r}_{p2} / \bar{r}_{c2})^2 [V_{c2} - S_{p1} \Delta t_2] \dots \dots \dots (13)$$

$$S_{P2} = 2V_{P2} / \bar{r}_{p2} \dots \dots \dots (14)$$

上式(13)中的  $V_{c2}$  是压力由  $P_1$  变为  $P_2$  后, 固体表面脱附出的氮气并折算成液体的体积。

以此类推, 第  $i$  个孔区即  $r_{p(i-1)} \sim r_{pi}$  时, 该孔区的孔容积  $\Delta V_{pi}$  及表面积  $\Delta S_{pi}$  为:

$$\Delta V_{pi} = (\bar{r}_{pi} / \bar{r}_{ci})^2 [\Delta V_{ci} - 2 \Delta t_i \sum_{j=1}^{i-1} \Delta V_{pj} / \bar{r}_{pj}] \dots \dots \dots (15)$$

$$\Delta S_{pi} = 2\Delta V_{pi} / \bar{r}_{pi} \dots\dots\dots (16)$$

公式(15)的物理意义是很清楚的,  $\Delta V_{pi}$  是第  $i$  个孔区, 即孔半径从  $r_{p(i-1)}$  到  $r_{pi}$  之间的孔的容积,  $V_{ci}$  是相对压力从  $P_{(i-1)}$  降至  $P_i$  时固体表面脱附出来的氮气量并折算成液氮的体积, 从气体氮折算为液体氮的公式如下:

$$V_{液} = 1.547 \times 10^{-3} V_{气} \dots\dots\dots (17)$$

最后一项是大于  $r_{pi}$  的孔中由  $\Delta t_i$  引起的脱附氮气, 它不属于第  $i$  孔区中脱出来的氮气, 需从  $V_{ci}$  中扣除;  $(\bar{r}_{pi} / \bar{r}_{ci})^2$  是一个系数, 它把半径为  $\bar{r}_c$  的孔体积转换成  $\bar{r}_p$  的孔体积。当孔径很小时, 由  $\Delta t$  引起的气体脱附量不能近似成一个平面, 应对此项加以适当校正, 这就是常用的 DJH 方法。

基于以上的理论分析, 用氮吸附法测定孔径分布的实验及计算方法迎刃而解。首先, 设计若干实验的  $P/P_0$  值(即分成若干孔区), 根据  $P/P_0$ , 所有计算所需的参数均可通过如下相关公式求出, 并组成第一个“计算参数表”。表中所用的公式再分列于下:

$$r_{ci} = r_{ki} = -0.414 / \log(P/P_0)_i \quad \text{(凯尔文方程)}$$

$$t_i = 0.354[-5 / \ln(P/P_0)_i]^{1/3} \quad \text{(赫尔赛方程)}$$

$$r_{pi} = r_{ci} + t_i$$

$$\bar{r}_{pi} = 1/2 (r_{p(i-1)} + r_{pi})$$

$$\bar{r}_{ci} = 1/2 (r_{c(i-1)} + r_{ci})$$

$$\Delta t_i = t_{(i-1)} - t_i$$

$$R_i = (\bar{r}_{pi} / \bar{r}_{ci})^2$$