

文章编号:1673-9981(2014)02-0137-04

气体吸附法测定粉体比表面积影响因素的研究

谭立新,梁泰然,蔡一湘,陈强,丁燕

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)粉冶所,广东 广州 510650

摘 要:采用气体吸附法测试粉体比表面积,对脱气时间和脱气温度等进行了试验。结果表明,气体吸附法是测量粉体比表面积比较有效的分析方法,测量结果准确、稳定,但样品的脱气温度、脱气时间及样品量对分析结果均有较大影响。如果样品脱气处理不完全,测得的比表面积值偏小。在不破坏样品的情况下,适当提高脱气温度,有助于缩短除气时间,节省分析测试时间。试样量太少,易带来测量偏差;试样量太多,则会增加不必要的测试时间。
关键词:比表面积;脱气温度;脱气时间
中图分类号:TB302.1 **文献标识码:**A

比表面积是固体多孔材料的重要物理参数之一,固体表面积的大小关系到材料吸附能力的大小,也决定着它们的实际应用效果。测试比表面积的方法有多种,其中气体吸附法是常用的一种测试方法。本研究用氮气吸附法对不同样品的比表面积进行测试,以了解该方法的稳定性,并对影响比表面积的因素进行初步探讨。

1 实验部分

1.1 材料

8571号Al₂O₃粉末标样:比表面积(158±4.33)m²/g;1号Al₂O₃粉末标样:比表面积(8.02±0.22)m²/g;Fe₂O₃粉,ZnO粉,Ni粉,1号ZrO₂粉,2号ZrO₂粉,W粉等。

液氮,高纯氮气(纯度≥99.999%),氦气(纯度≥99.999%)。

1.2 设备

SA3100型比表面积及孔径分析仪(美国贝克曼库尔特公司);测试范围0.02~2000m²/g;TG328B型光学读数分析天平(湘仪天平仪器厂);

称量精度达到0.0001g;试样管:底部带有管泡样品管,外径9mm;填充棒:试样管配套用玻璃棒,外径5mm。

1.3 比表面积测试原理

气体吸附法测定固体表面积的原理^[1]可以简单地描述为:在恒温状态下(通常液氮温度为77.3K),让已知分子截面积的气体覆盖(或吸附)在固体颗粒的表面,在固体表面形成一个单分子层膜。计算被吸附气体的分子数与其单分子截面积之积,即为所测样品的表面积。将表面积除以样品的质量,即可得出样品单位质量的表面积——比表面积。

1.4 实验方法

先称量一洁净干燥的试样管+填充棒+试管盖的质量,再称取一定量试样(按照仪器操作手册的最佳量)放入试管中。然后将试样管固定在仪器脱气口上,在一定温度下真空脱气,除去样品表面物理性吸附的物质,如水和油,但要避免表面的不可逆变化。脱气结束后待试样管冷却至室温,取下试样管,精确称量试样管+样品+填充棒+试管盖的质量,以便得出脱气后的试样质量。将经脱气处理的试样管固

收稿日期:2014-02-26
作者简介:谭立新(1966-),女,广西贵港人,高级工程师,硕士。

定在分析站接口,然后输入样品名称、重量等信息并选择分析模式,开始测试:按仪器提示放置杜瓦瓶,使试样管浸没在液氮中.在真空、恒温状态下,固体试样表面开始吸附气体分子,仪器自动进行分析测试.测试完毕,根据著名的 BET 吸附理论,并假设吸附为单分子层吸附,仪器自动计算出试样的比表面积值.

2 结果与讨论

影响比表面积测试的因素很多,如系统是否漏气、样品质量、吸附气体的温度、吸附气体的纯度、样品的制备(如样品的脱气温度及脱气时间)等^[2-4].下面主要对该仪器的性能、样品质量、样品的脱气温度和脱气时间进行研究分析.

2.1 测试方法的准确性及重复性

SA3100 型比表面积分析仪是通过气体吸附法测定比表面积.为了解该分析仪器测试结果的准确性及重复性,对 1 号 Al_2O_3 粉末标样及 W 粉、Ni 粉、ZnO 粉、 ZrO_2 粉等试样经过相同条件的预处理后分别进行分析测试,测定结果列于表 1.

表 1 几种粉末的比表面积测定值			
Table 1 The specific surface area of some powders			
试样名称	质量/g	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	相对误差/%
1 号 Al_2O_3 粉	3.4902	8.19	0.55
	4.0905	8.10	
W 粉	8.9523	3.66	1.35
	8.3191	3.76	
Ni 粉	6.1170	6.75	0.15
	5.9474	6.73	
ZnO 粉	1.7454	11.49	0.97
	1.8423	11.27	
1 号 ZrO_2 粉	0.7661	19.32	0.52
	1.0823	19.12	
2 号 ZrO_2 粉	4.3231	26.92	0.24
	2.5330	26.79	

为了解该仪器测试结果的准确性,用比表面积为 $(158 \pm 4.33) \text{ m}^2/\text{g}$ 的 8571 号 Al_2O_3 粉末标样进行多次测试,其结果列于表 2.

表 2 8571 号 Al_2O_3 标样的测试结果				
Table 2 The specific surface area of 8571# Al_2O_3				
测试次数	质量/g	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		
		测量值	平均值	标准差
1	0.4271	153.10	156.14	2.758
2	0.2004	160.20		
3	0.1372	154.20		
4	0.2556	155.03		
5	0.2543	154.98		
6	0.2182	160.57		
7	0.2250	154.89		

由表 1 和表 2 可知,对于比表面积值为每克几个平方米到一百多平方米的样品,该仪器测定结果的重复性很好,测量值相对误差小于 1.5%.由表 1 中 1 号 Al_2O_3 标样和表 2 中 8571 号 Al_2O_3 粉末标样的测试结果可知,该仪器的测量结果均在标样允许的误差范围内,说明该仪器的测量结果准确可靠.试验结果进一步验证了气体吸附法是一个准确性及重复性都很好的测试方法.

2.2 试样量

试样量的多少对测定结果有一定的影响.试样量太少,对氮气的吸附量较少,会降低测量精度,带来测量偏差,甚至会出现等温吸附线为不光滑曲线的现象;试样量太多,则会增加不必要的测试时间,尤其测试比表面积较大的试样很耗时.关于试样量的多少,可参考仪器手册提供的取样值,通常比表面积大的试样需要的样品量较少,比表面积小的试样,需要的样品量较多.考虑到称量的精确度,称取的试样质量必须不少于 100 mg.

SA3100 型表面积分析仪可以对总表面积低至 3 m^2 的试样量进行精确测试,而对于比表面积小于 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 的试样,按照最小总表面积 3 m^2 来计算所需的试样量.要获得最佳测试结果,一般要求试样的总表面积在 $10 \sim 30 \text{ m}^2$ 之间.

2.3 试样的制备

为了获得准确的比表面积值,在测试前必须对样品进行脱气处理,清除样品表面物理吸附的物质,如气体和水蒸汽,以便获得洁净的表面和畅通的孔隙.脱气时要避免温度过高使试样表面发生不可逆的变化.通常预处理试样是将试样置于一玻璃试管中真空加热脱气,当真空度降到大约为 1 Pa 或更低时即可^[5].当残留气体压力或者样品成分或样品的

质量达到一个稳定值时,脱附完成.

2.3.1 脱气时间的影响

为研究脱气时间对比表面积测试的影响,选择比表面积为 180 m²/g 的 Al₂O₃ 粉末在 200 °C 温度下经不同时间脱气处理后分别进行 BET 比表面积测试,测试结果见图 1.

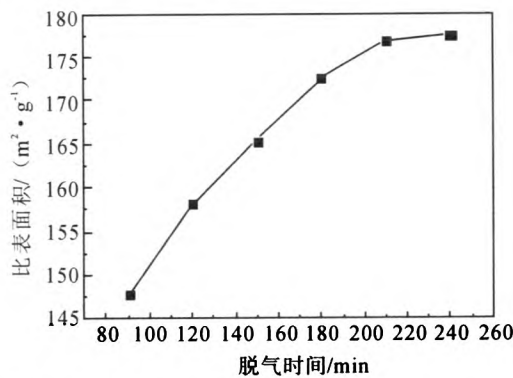


图 1 脱气时间对所测 Al₂O₃ 粉末比表面积的影响
Fig.1 Specific surface area date of Al₂O₃ pretreated after different time

由图 1 可以看出,随着脱气时间的延长,所测 Al₂O₃ 粉末的比表面积值呈上升趋势.当脱气时间达到 210 min 后继续延长脱气时间,比表面积值趋于平稳.这说明在 200 °C 温度下,该试样经 3.5 h 脱气处理后样品表面吸附的物质已经脱附干净,所测定的比表面积值接近于真实值.因此,样品必须经过一定时间的脱气处理才能将表面的吸附物脱除干净.

2.3.2 脱气温度的影响

对比表面积约为 1.6 m²/g 的 Fe₂O₃ 粉末,分别在 120 °C 和 180 °C 温度下进行脱气时间对比表面积测试影响的对比实验.测试结果如图 2 所示.

由图 2 可知,一开始随着脱气时间的延长比表面积值呈现上升趋势,在 180 °C 温度下样品经过 210 min 脱气后,测得的比表面积值开始趋于稳定,而在 120 °C 温度下需经过 300 min 除气测得的结果才与之接近.这表明在 180 °C 温度下样品经过 210 min 除气,样品表面已经脱附干净,而该样品在 120 °C 温度下经过近 300 min 脱气才能脱附干净.说明在不破坏样品的情况下,适当提高脱气温度,有助于缩短除气时间,从而节省分析测试时间.对该 Fe₂O₃ 粉末样品来说,选择脱气温度 180 °C 较合适.

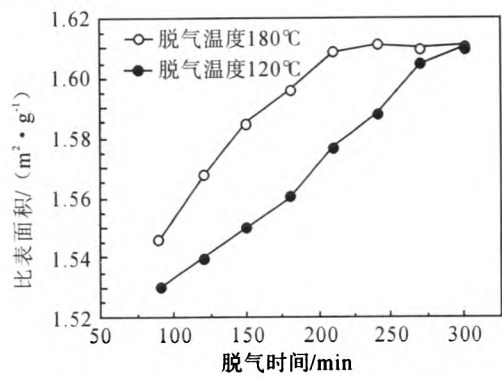


图 2 脱气温度对 Fe₂O₃ 粉比表面积的影响
Fig.2 Specific surface area date of Fe₂O₃ powder pretreated at different temperature

3 结 论

气体吸附法是测量比表面积比较有效的方法,其测量结果准确、重复性好,但样品的脱气温度、脱气时间以及试样量等因素对分析结果有较大影响.样品如果脱气处理不完全,测得的比表面积值偏小.在不破坏样品的情况下,适当提高脱气温度,有助于缩短脱气时间,节省分析测试时间.试样量太少,易带来测量偏差;试样量太多,则会增加不必要的测试时间.可参考仪器操作手册提供的取样量.对比表面积为 180 m²/g 的 Al₂O₃ 粉末,其脱气条件可选为:脱气温度 200 °C,脱气时间 3.5 h;对比表面积为 1.6 m²/g 的 Fe₂O₃ 粉末,其脱气条件可选为:脱气温度 180 °C,脱气时间 3.5 h.

参考文献:

- [1] 杨正红,高原. 含有微孔的多孔固体材料的比表面积测定[J]. 中国粉体工业,2010(1):17-21.
- [2] 郑敏侠,辛芳. 超细六硝基颗粒比表面积测试条件优化[J]. 中国粉体技术,2011,17(4):71-73.
- [3] 毛立娟,王孝平,高原,等. 氮气吸附 BET 法测定纳米材料比表面积的对比实验[J]. 现代测量与实验室管理,2010(5):3-5.
- [4] 柳翱,巴晓微,刘颖,等. BET 容量法测定固体比表面积[J]. 长春工业大学学报,2012,33(2):197-199.
- [5] 国际标准化组织版权办公室. ISO 9277—2010 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积[S]. 瑞士:国际标准化组织,2010.

Study about influence factors on determination of specific surface area of powders by gas adsorption

TAN Lixin, LIANG Tairan, CAI Yixiang, CHEN Qiang, DING Yan

Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: The specific surface area test by gas adsorption was performed and the contrast experiments of the degassing time and degassing temperature were tested. The results show that gas adsorption is an effective analysis method for measuring specific surface area of powder. The measuring results are accurate and stable, but the degassing temperature, the degassing time and the amount of sample have great influence on the analysis results. If the degassing treatment is not complete, the value of measuring the specific surface area becomes small. Increasing the degassing temperature properly helps to reduce the analysis time without damaging the sample. Fewer samples testing will bring measurement error. Too many samples testing will waste your time.

Key words: specific surface area; degassing temperature; degassing time