

吸液驱气法对微孔材料的表征

黄一惟, 徐绍平*, 李文哲

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 为了提供一种高效描述多孔材料的方式,以水和乙醇为液体探针, N_2 、 O_2 和 CO_2 为气体探针,在 303 K 和常压下研究了 3 种吸附剂(AC、CMS 和 ZSM)的吸液驱气行为.引入一种描述微孔吸附剂吸液驱气过程的动力学模型去拟合吸液驱气曲线,用于提取定量化信息.结果表明,吸液驱气法对于吸附剂、液体探针以及气体探针的改变十分敏锐.气体驱替量随着时间推移变化的曲线与吸附剂的孔隙结构和表面性质关系密切,同时也与涉及的液体和气体探针的性质有关.吸液驱气曲线能够通过平衡驱气量 V . 提供微孔容积和吸附质气体密度的相关信息,通过微孔扩散速率系数 k_1 指示微孔和流体探针分子尺寸的相对大小以及气体分子的吸附状态.吸液驱气曲线还能够反映吸附剂孔径分布的均一性、液体探针与吸附剂的亲和性以及气体探针分子在吸附剂微孔内的吸附密度.

关键词: 微孔材料;吸液驱气;孔隙结构;表面性质

中图分类号: O647.32

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201906001

0 引言

影响多孔材料性能的主要因素为孔隙结构,它为流体分子提供进出的通道,允许各种物理吸附和化学反应的发生,通过控制流体分子的扩散影响多孔材料吸附、催化和分离性能^[1-4].物理吸附法^[5-7]、扩散系数法^[8-9]及分子探针法^[10-11]等是传统的多孔材料孔结构评价方法,其评价体系包含固体吸附剂和流体(气体或液体)吸附质两个主体,通过测量吸附质在吸附剂孔隙中的吸附速率或平衡吸附量,以及变更吸附质和吸附条件,来获取吸附剂的孔隙结构信息.即使是表征孔结构最普遍使用的物理吸附法在实际应用中仍存在一些不足.例如,低温下气体吸附法由于吸附质分子尺寸与微孔孔径相当,在微孔中的扩散受到限制,吸附很难达到平衡,因此难以准确表征微孔结构^[12].常温下的 CO_2 吸附法可以准确表征超微孔结构^[13-15],但需要在高压下进行,实验条件对于装置的要求苛刻.目前,迫切需要发展一些常温常压下操作的新技术和新方法,丰富对于多孔材料孔

结构的表征,以及研究限域孔道中流体分子的行为.

润湿性液体被自发吸入多孔介质是常温常压下自然界中的常见科学现象.多孔材料的吸液动力学在一定程度上可以反映材料的孔结构信息^[16-17].Liu 等^[18-20]研究十六烷和矿物油吸入碳酸钙多孔材料的润湿情况,发现吸液初期的吸液速率大于后续长期吸液的吸液速率.结合材料 77 K N_2 吸附表征获得的孔结构,认为吸液速率与材料孔壁粗糙度相关.Alam 等^[21]用吸水实验研究了热处理聚二甲基硅氧烷膜表面的润湿特性,发现吸液行为与表面形态和化学变化密切相关.吸液速率较慢的样品具有更致密的形态和更小的孔隙,说明样品吸液动力学的变化与特征孔径的差异有关.吸水法也常用于混凝土的孔结构参数分析^[22-23].

在吸水这一自发现象发生的同时,限域孔道内以吸附态存在的气体被驱替出来.常温常压下,气体分子在纳米尺寸的微孔内以凝聚状态存

收稿日期: 2019-06-18; 修回日期: 2019-09-16.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21376046).

作者简介: 黄一惟(1994-),女,硕士生,E-mail:379904585@qq.com;徐绍平*(1962-),男,博士,教授,博士生导师,E-mail:huizixu@hotmail.com.

在^[24-27].当气体被液体替换时,排出的气体量相对液体的吸入量更大,因此可以被更精确地测量.把这个过程称为吸液驱气^[28].与传统物理吸附法不同,吸液驱气法以润湿性液体自发地在多孔材料中扩散,同时非润湿性气体被驱出现象为基础^[29-30].驱气量和驱气速率随时间的变化与吸附剂的孔隙结构和表面性质关系密切,同时也与涉及的液体和气体探针的性质有关.因此吸液驱气法提供了获取更为丰富的吸附剂孔隙结构和表面性质信息的可能性.

近年来,本课题组对碳分子筛(CMS)的吸液驱气过程进行了一些基础性研究.采用不同的液体探针,用吸液驱气法评价了CMS的微孔尺寸和筛分性能^[28].以N₂和O₂作为气体探针进行吸液驱气实验,建立了一种CMS对于O₂/N₂分离能力的评价方法^[29].最近的一项研究,建立了一种用于描述CMS吸水驱氮动力学过程的方程,证明了液体分子扩散进入微孔、气体分子从微孔排出和液体分子在孔内的表面吸附是吸液驱气过程中主要的动力学控速步骤^[30].

本文以活性炭(AC)、CMS和沸石分子筛(ZSM)为吸附剂,水和乙醇为液体探针,N₂、O₂、CO₂为气体探针,在303 K和常压下进行吸液驱

气实验,研究吸液驱气在不同系统中的动力学,用于提取量化信息,以期阐明吸附剂的微孔结构信息以及液体与气体探针对于吸液驱气行为的影响作用.

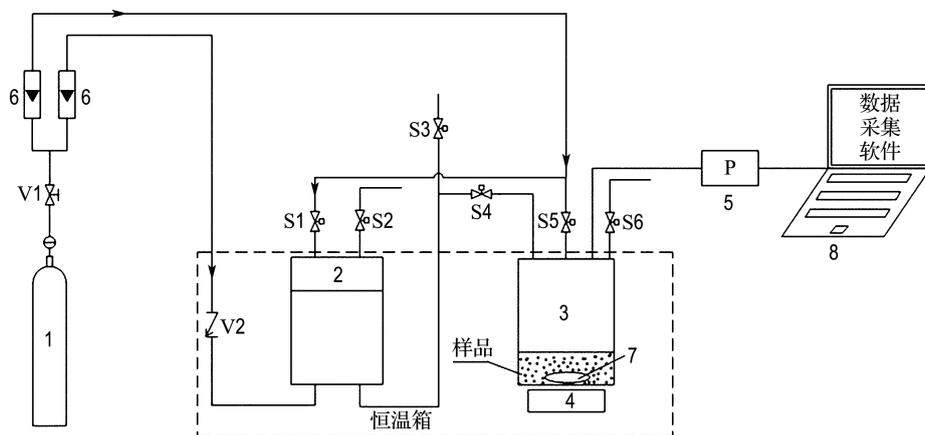
1 实验材料和方法

1.1 样品

以3种微孔材料样品(AC、CMS和ZSM)作为吸附剂.去离子水和无水乙醇用作液体探针,N₂、O₂和CO₂用作气体探针.在吸液驱气实验前,粉碎和筛分颗粒状的吸附剂,得到0.28~0.45 mm的碎片,然后用去离子水洗涤,经真空干燥箱在423 K下干燥6 h.ZSM样品在放入真空干燥箱之前要放入马弗炉中在673 K下处理4 h用于脱除水分.

1.2 吸液驱气实验

图1是吸液驱气装置原理图.吸液驱气实验以1 g±0.005 0 g吸附剂在303 K和常压下进行.首先,来自于气瓶的气体探针被通入储液槽和样品池2 h,使液体探针和吸附剂被气体探针饱和和吸附.而后,液体探针被注入样品池开始吸液驱气过程.同时,以电脑对样品池中的压力变化进行数据采集.吸液驱气实验操作详见文献^[29].



1 气瓶; 2 储液槽; 3 样品池; 4 磁力搅拌器; 5 压力传感器; 6 流量计;
7 转子; 8 数据采集系统; V1, V2, S1~S6 各类阀门

图1 吸液驱气装置原理图^[29]

Fig. 1 Schematic diagram of SLGI device^[29]

通过式(1)将获得的压力变化转化为驱替出来的气体体积变化:

$$V_t = (p_t(V_s - V_1) - p_{t=0}V_s)T_0\eta/p_0Tm \quad (1)$$

$$\eta = (p_0 - p_s)/p_s \quad (2)$$

式中: V_t 是标准状况($T_0 = 273.2$ K, $p_0 = 101.3$ kPa)下 t 时刻的驱气量($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$); p_t 是 t 时刻

的压力(kPa); V_s 是样品池3与S4、S5和S6之间形成的体积(mL); V_1 是注液量(mL); $p_{i=0}$ 是样品池3中的初始压力(kPa); T 是实验温度(K); m 是样品质量(g); η 是以式(2)计算的因数, 用于消除液体蒸发导致的压力增长; p_s 是实验温度下液体探针的饱和蒸气压(kPa).

1.3 吸液驱气动力学方程

对于吸液驱气系统, 当气体和液体探针的外扩散被消除, 主要的动力学阻力归因于液体分子自微孔的进入、气体分子从微孔内排出以及流体分子在孔内的表面吸附. 因此, 微孔吸附剂吸液驱气过程的动力学可以由式(3)表达^[30]:

$$V_t = V_e - k_1 / (\exp(k_1(t-c)) + k_2) \quad (3)$$

其中 V_e 是平衡驱气量($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 是微孔扩散速率系数(s^{-1}), k_2 是表面吸附速率系数($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), t 是时间(s), c 是时间常数(s).

1.4 CO_2 吸附实验

由 Cazorla-Amoros 等^[13-14] 提出的 CO_2 吸附法被应用于3种微孔吸附剂样品即 AC、CMS 和 ZSM 以获取微孔结构参数. 在 273 K 于 JW-BK112W 静态容量法吸附装置测定了 0~100 kPa 的 CO_2 吸附等温线. 微孔容积 V_{mic} ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)、平均微孔孔径 D_{mic} (nm) 和微孔比表面积 S_{mic} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 3种参数由 Dubinin-Radushkevich (DR) 方程处理, 所得结果列于表1.

表1 由 273 K CO_2 吸附法得到的微孔结构参数

Tab.1 Micropore structure parameters from CO_2 adsorption at 273 K

吸附剂	$V_{\text{mic}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	D_{mic}/nm	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
AC	0.216 0	0.892 2	484.1
CMS	0.215 8	0.635 4	679.3
ZSM	0.158 2	0.355 1	890.7

2 结果与讨论

2.1 不同微孔材料的吸液驱气行为

以 N_2 为气体探针, 水为液体探针, 在 303 K 和环境压力下, 对3种微孔材料样品进行了吸液驱气实验. 结果如图2所示.

如图2所示, 3种吸附剂的吸液驱气行为存在明显差异. 在初始阶段, ZSM 的吸液驱气速率显著高于碳质吸附材料 AC 和 CMS. 原因可能是 ZSM 的基本结构单元是铝氧四面体、硅氧四面

体, 其孔道中往往含有 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 等金属阳离子^[31]. ZSM 孔道内存在的阳离子带有正电荷, 骨架则由于存在一个未完全成键的氧原子而带有负电荷, 它们相互作用形成电场^[32]. 由于水含有羟基易于极化, 一旦 ZSM 与水接触, 水分子能够快速进入孔内, 因此一部分预先吸附的 N_2 瞬间被释放出来. 而随着时间的推移, 大概 50 s 后, ZSM 的吸液驱气过程维持在一个较慢的速率持续进行, 即使到 2 000 s 还未达到平衡. 这种特征吸液驱气曲线产生的原因在于, ZSM 的骨架具有规律性, 孔道有序而均匀, 且微孔孔径与 N_2 和水的分子动力学直径相当, 对于 N_2 分子和水分子在孔内的扩散阻碍作用很大.

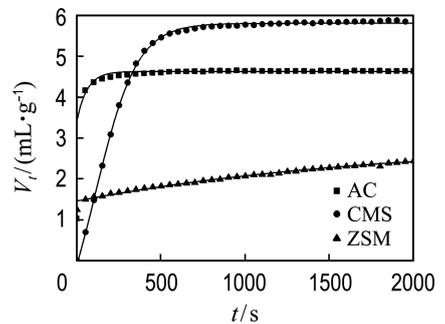


图2 不同样品的吸水驱氮曲线

Fig.2 Gas recovery curve during spontaneous water- N_2 imbibition of different samples

AC 和 CMS 是碳质疏水性吸附材料, 这不利于水分子初始阶段的进入过程, 因此驱气量随着时间的推移缓慢增加. 虽然化学成分相近, AC 的孔结构与 CMS 具有显著差别. AC 有大量不同尺寸的孔, 其中微孔、中孔、大孔各占一定比例, 而 CMS 具有孔径分布均一的微孔. 因为微孔的液膜张力大于中孔、大孔的液膜张力, 液体分子更倾向于从孔径小的一端进入, 而将气体分子从孔径更大的一端驱替出来. 因此, AC 宽的孔径分布结构促进了其吸液驱气, 表现为在初始阶段的吸液驱气过程较 CMS 剧烈.

通过式(3)对吸液驱气数据进行拟合得到的动力学参数列于表2中. 式(3)对3种测试样品的吸液驱气数据拟合良好. 由表2可知, 3种吸附剂的平衡驱气量 V_e 相对大小顺序是 $\text{CMS} > \text{AC} > \text{ZSM}$. V_e 是微孔容积和吸附质气体密度大小的指标. 如表1所示, 微孔容积(V_{mic})的相对大小顺序

是 $AC \approx CMS > ZSM$, 微孔尺寸 (D_{mic}) 的相对大小顺序是 $AC > CMS > ZSM$. 因此有理由判定, 吸附在 CMS 微孔内的气体密度高于 AC. 因为 CMS 的微孔尺寸小于 AC, 其对于气体分子的吸附势能更大. 3 种吸附剂的微孔扩散速率系数 k_1 的大小顺序是 $AC > CMS > ZSM$, 与表 1 中 3 种吸附

剂的微孔尺寸 (D_{mic}) 的表征结果相一致. 时间常数 c 的大小顺序是 $ZSM > CMS > AC$, 与达到平衡的时间顺序相一致. 表面吸附速率系数 k_2 在不同吸附剂之间差别很大, 与吸附剂表面性质和孔隙结构都相关, 影响表面吸附速率系数 k_2 的因素将在以后的工作中研究.

表 2 不同样品的吸水驱氮动力学参数

Tab. 2 Kinetic parameters of spontaneous water- N_2 imbibition of different samples

吸附剂	$V_e / (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1 / s^{-1}	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	c / s	相关性系数 R^2	残差平方和 RSS
AC	4.630	1.65×10^{-2}	8.82×10^{-7}	260.79	0.812 8	4.45×10^{-3}
CMS	5.809	8.08×10^{-3}	9.69×10^{-4}	969.99	0.998 9	2.11×10^{-3}
ZSM	2.822	6.14×10^{-4}	3.11×10^{-6}	12 571.25	0.993 9	4.72×10^{-4}

2.2 不同液体探针的吸液驱气行为

以 CMS 为吸附剂, N_2 为气体探针, 在 303 K 和环境压力下, 选择两种液体探针进行了吸液驱气实验. 结果如图 3 所示.

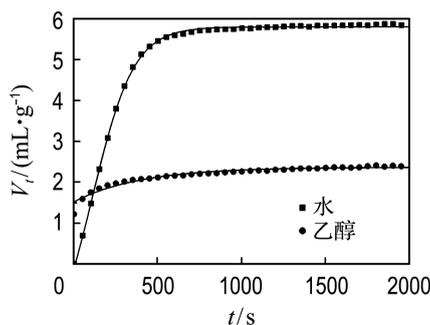


图 3 不同液体探针对 CMS 吸液驱气行为的影响

Fig. 3 Effect of different liquid probes on SLGI behavior of CMS

由图 3 可知, 在吸乙醇驱 N_2 的初始阶段, N_2 的驱替量存在明显的突增而后驱气过程以缓慢的速度进行直到驱气平衡, 这与吸水驱 N_2 过程差异性很大. 从表 3 可以看出, 在实验温度下, 与水相比, 乙醇的表面张力非常小, 因此乙醇对于 CMS 的润湿作用很强. 虽然乙醇的黏度较水稍大, 这不利于乙醇的流动扩散, 总体而言, 有机试剂与碳质材料的亲和性远远优于无机试剂. 因此, 一旦 CMS 与乙醇接触, 预先饱和吸附的一部分 N_2 瞬间会被驱替出来. 但由于乙醇的分子动力学直径更大, 在后续进程中, 孔壁对于乙醇分子的扩散阻碍作用更大, 因此其扩散速率较水来说缓慢.

对于 CMS, 吸乙醇驱 N_2 量明显低于吸水驱 N_2 量. 原因是液体探针只能进入比其自身分子动力学直径大的孔内. 由于水分子的分子动力学直径 (0.32 nm) 比乙醇 (0.51 nm) 小很多, 水可以驱替出孔口大于 0.32 nm 孔内吸附的气体, 而乙醇只能驱替出孔口大于 0.51 nm 孔内吸附的气体. 考虑到 N_2 的分子动力学直径约为 0.364 nm, 理论上, 水可以驱替出所有孔内吸附的 N_2 . 然而, 那些吸附在 0.364~0.51 nm 孔径内的 N_2 分子在吸乙醇驱 N_2 过程中将不会被置换出来.

表 3 水和乙醇在 303 K 的一些物性参数^[33]

Tab. 3 The physical properties of H_2O and C_2H_5OH at 303 K^[33]

液体探针	动力学直径/nm	表面张力/ ($10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$)	黏度/ ($10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)
水	0.27~0.32	71.2	0.800 7
乙醇	0.47~0.51	21.2	1.003 0

这说明, 液体探针的极性和表面张力等因素对吸液驱气的初始阶段产生较大影响, 而影响平衡驱气量的主要因素是液体探针分子的尺寸.

通过式 (3) 对吸液驱气数据进行拟合得到的动力学参数列于表 4 中. 对于所选取的 CMS, 由水作为液体探针得到的平衡驱 N_2 量 V_e 是 $5.809 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 由乙醇作为液体探针相应的数值变为 $2.370 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 这反映出尺寸在 0.364~0.51 nm 的微孔能够吸附 $3.439 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 N_2 , 而尺寸在 0.51 nm 以上的孔可以吸附 $2.370 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ N_2 . 这意味着, 使用不同尺寸的液体探针获取的

气体驱出量上的差别可以在一定程度上反映多孔材料的孔径分布. 微孔扩散速率系数 k_1 主要取决于微孔尺寸和流体分子的相对大小. 在以 CMS 作为吸附剂、 N_2 作为气体探针的特定系统中, k_1 主要与液体探针分子的尺寸有关. 因此乙醇分子

在微孔中扩散的速率小于水分子, 从 k_1 的大小关系得以体现. 与水相比, 乙醇的驱气过程有更小的表面吸附速率系数 k_2 和更大的时间常数 c , 反映了乙醇分子在孔表面移动速度更慢, 并且驱气过程需要相对长的时间才能达到平衡.

表4 CMS 吸液驱氮的动力学参数

Tab. 4 Kinetic parameters of spontaneous liquid- N_2 imbibition by CMS

液体探针	$V_e/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/s^{-1}	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	c/s	相关性系数 R^2	残差平方和 RSS
水	5.809	8.08×10^{-3}	9.69×10^{-4}	969.99	0.998 9	2.11×10^{-3}
乙醇	2.370	2.51×10^{-3}	4.13×10^{-7}	2 321.63	0.945 4	2.51×10^{-3}

2.3 不同气体探针的吸液驱气行为

以 CMS 为吸附剂, 水为液体探针, 在 303 K 和环境压力下, 选择 3 种气体探针进行了吸液驱气实验. 结果如图 4 所示.

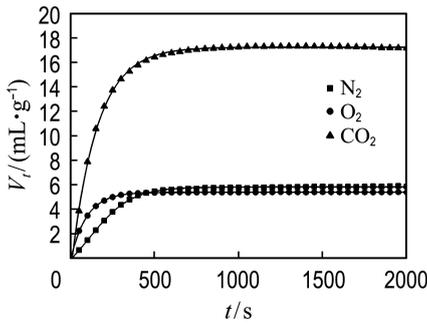


图4 不同气体探针对 CMS 吸液驱气行为的影响

Fig. 4 Effect of different gas probes on SLGI behavior of CMS

由图 4 可知, CO_2 的平衡驱气量远远高于 N_2 和 O_2 . 由表 5 中的极化率和四极矩数据可以看出, CO_2 的极性比其他两种气体大很多, 因此 CO_2 具有与吸附位点更强的结合能力, 这对 CO_2 的吸附来说是巨大的优势. 另外, 实验温度是

表5 N_2 、 O_2 和 CO_2 的物性参数^[33]Tab. 5 The physical properties of N_2 , O_2 and CO_2 ^[33]

气体探针	动力学直径/nm	极化率/ ($10^{-34} \text{ A} \cdot \text{cm}^3$)	四极矩/ ($10^{-36} \text{ A} \cdot \text{cm}^2$)	临界温度/K
N_2	0.364	5.97	5.07	126
O_2	0.346	5.33	1.30	155
CO_2	0.330	12.50	14.30	304

303 K, 比 CO_2 的临界温度低, 而远远高于 N_2 和 O_2 的临界温度. 说明 CO_2 在 303 K 温度下的吸附属于亚临界吸附, 不同于 N_2 和 O_2 的超临界吸附. CO_2 在孔内的吸附状态更接近于液态, 导致吸附密度更高. 因此 CO_2 的平衡驱气量比 N_2 和 O_2 高很多.

与 O_2 相比, N_2 的极化率和四极矩更大, 因此 N_2 的吸附能力比 O_2 强, 这是 N_2 有更高的平衡驱气量的原因之一. 另外, N_2 分子的动力学直径大于 O_2 , 能够使 N_2 以聚集状态存在的孔尺寸相比 O_2 更大, 因此 N_2 可以聚集在相对大的孔容积里. 另外, N_2 比 O_2 的球形度更好, 因此堆积更为紧密. 然而, N_2 的临界温度较 O_2 略低, 这意味着在相同的吸附温度下, N_2 更不容易对微孔填充. 综上所述, N_2 的平衡驱气量较 O_2 稍大.

初始阶段驱气速率的相对大小顺序是 $CO_2 > O_2 > N_2$, 这与表 5 中列出的 3 种气体分子的动力学直径顺序 $CO_2 < O_2 < N_2$ 相对应. CO_2 有最小的分子动力学直径, 因此孔壁对于 CO_2 的阻力最小, 使得 CO_2 的驱气速率最大. 另外, 由于 CO_2 在同等质量吸附剂中的吸附量远远高于其他两种气体, 单位时间内的脱附量也会更高.

上述讨论表明, 气体探针的极性、临界温度等因素主要对气体在吸附剂孔内的平衡吸附量产生影响, 而影响吸液驱气初始阶段气体探针扩散速率的主要因素是气体探针分子的动力学直径.

通过式(3)对吸液驱气数据进行拟合得到的动力学参数列于表 6 中. 3 种气体的实验数据都被很好地拟合. 气体吸附量 V_e 的相对大小顺序是 $CO_2 > N_2 \approx O_2$, 意味着吸附质气体密度的顺序是

$\text{CO}_2 > \text{N}_2 \approx \text{O}_2$. 微孔扩散速率系数 k_1 的顺序是 $\text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{CO}_2$. 由于 k_1 主要取决于微孔与流体探针分子的相对尺寸, 气体探针分子的动力学直径越小, 其向微孔外扩散的速度越快. k_1 也与微孔内气体分子的吸附状态有关, 因为水分子会在吸附剂孔壁与气体分子之间的作用力以及紧密堆积的气体分子之间的作用力被克服之前便扩散进入. 如表 5 所示, 分子动力学直径的顺序是 $\text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{CO}_2$. 虽然 CO_2 的分子动力学直径最小有利于其快速扩散, CMS 的微孔被堆积了大量的 CO_2 分子, CO_2 分子与吸附剂吸附位点的作用力以及

紧密堆积的 CO_2 分子之间的作用力很强, 因此水分子的扩散难度很大, 这无疑大大降低了微孔内的扩散速率, 使吸水驱 CO_2 的 k_1 在三者之中最低. O_2 的分子动力学直径小于 N_2 的, 并且 O_2 与 N_2 的吸附状态并没有明显差别, 因此 O_2 的微孔扩散速率系数 k_1 比 N_2 大. 也基于相同的原因, 吸水驱 CO_2 出现最小的表面吸附速率系数 k_2 . N_2 的 k_2 比 O_2 的大, 可能原因是 N_2 的极性更强. 时间常数 c 的顺序是 $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{O}_2$, 这与达到平衡的时间顺序相一致.

表 6 CMS 吸水驱气的动力学参数

Tab. 6 Kinetic parameters for spontaneous water-gas imbibition by CMS

气体探针	$V_e/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1/s^{-1}	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	c/s	相关性系数 R^2	残差平方和 RSS
N_2	5.809	8.08×10^{-3}	9.69×10^{-4}	969.99	0.998 9	2.11×10^{-3}
O_2	5.384	1.06×10^{-2}	3.21×10^{-6}	592.84	0.999 0	6.45×10^{-4}
CO_2	17.265	6.54×10^{-3}	4.42×10^{-7}	1 215.66	0.999 0	1.08×10^{-2}

3 结 语

以水作为液体探针, N_2 作为气体探针, 3 种微孔材料 (AC、CMS 和 ZSM) 的吸液驱气行为表明, 初始阶段的吸液驱气速率与吸附剂和液体探针之间的亲和性以及吸附剂的孔径分布的均一性关系密切. 平衡驱气量 V_e 是微孔容积和吸附质气体密度的指标. 微孔扩散速率系数 k_1 与吸附剂微孔尺寸呈正相关.

以 CMS 为吸附剂, N_2 作为气体探针, 两种液体探针 (水和乙醇) 的吸液驱气行为展示了更大分子动力学直径的液体探针会以更小的微孔扩散速率系数 k_1 和表面吸附速率系数 k_2 置换出相对少量的气体. 这意味着 CMS 对于不同尺寸的液体探针具有明显的分子筛分作用.

以 CMS 为吸附剂, 水作为液体探针, 3 种气体探针 (N_2 、 O_2 和 CO_2) 的吸液驱气行为反映了气体分子在一定温度下的吸附状态取决于它的临界温度. 极性强的气体探针分子有更强的吸附能力, 导致了更高的平衡驱气量 V_e . 微孔扩散速率系数 k_1 是微孔与气体分子相对尺寸的度量, 同时也受气体分子在微孔内吸附状态的影响.

参考文献:

[1] GONZALEZ-GARCIA P. Activated carbon from

lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications [J]. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2018, **82**(1): 1393-1414.

[2] SEO J S, WHANG D, LEE H, *et al.* A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis [J]. **Nature**, 2000, **404**(6781): 982-986.

[3] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks [J]. **Science**, 2013, **341**(6149): 1230444.

[4] KRISHNA R. Diffusion in porous crystalline materials [J]. **Chemical Society Reviews**, 2012, **41**(8): 3099-3118.

[5] SING K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials [J]. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2001, **187-188**: 3-9.

[6] THOMMES M, MORLAY C, AHMAD R, *et al.* Assessing surface chemistry and pore structure of active carbons by a combination of physisorption (H_2O , Ar, N_2 , CO_2), XPS and TPD-MS [J]. **Adsorption**, 2011, **17**(3,SI): 653-661.

[7] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference

- to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. **Pure and Applied Chemistry**, 2015, **87** (9/10): 1051-1069.
- [8] YANG Xiaoyan, AL-DURI B. Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2001, **83**(1): 15-23.
- [9] LATOUR L L, KLEINBERG R L, MITRA P P, *et al.* Pore-size distributions and tortuosity in heterogeneous porous-media [J]. **Journal of Magnetic Resonance, Series A**, 1995, **112**(1): 83-91.
- [10] HU Zhonghua, MAES N, VANSANT E F. Molecular probe technique for the assessment of the carbon molecular sieve structure [J]. **Journal of Porous Materials**, 1995, **2**(1): 19-23.
- [11] FONSECA-CORREA R A, GIRALDO L, MORENO-PIRAJAN J C. Comparison of PSD of carbon aerogels obtained by QSDFT and immersion calorimetry at different resorcinol / catalyst ratio [J]. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2017, **248**: 164-172.
- [12] ZHANG Li, XIONG Yongqiang, LI Yun, *et al.* DFT modeling of CO₂ and Ar low-pressure adsorption for accurate nanopore structure characterization in organic-rich shales [J]. **Fuel**, 2017, **204**: 1-11.
- [13] CAZORLA-AMOROS D, ALCANIZ-MONGE J, DE LA CASA-LILLO M A, *et al.* CO₂ as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons [J]. **Langmuir**, 1998, **14**(16): 4589-4596.
- [14] CAZORLA-AMOROS D, ALCANIZ-MONGE J, LINARESSOLANO A. Characterization of activated carbon fibers by CO₂ adsorption [J]. **Langmuir**, 1996, **12**(11): 2820-2824.
- [15] FITZGERALD J E, PAN Z, SUDIBANDRIYO M, *et al.* Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide and their mixtures on wet Tiffany coal [J]. **Fuel**, 2005, **84**(18): 2351-2363.
- [16] LIU Lumeng, ZENG Yonghong, TAN S J, *et al.* On the mechanism of water adsorption in carbon micropores - A molecular simulation study [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2019, **357**: 358-366.
- [17] LIU Lumeng, TAN S J, HORIKAWA T, *et al.* Water adsorption on carbon - A review [J]. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2017, **250**: 64-78.
- [18] LIU Guodong, ZHANG Meiyun, RIDGWAY C, *et al.* Pore wall rugosity: The role of extended wetting contact line length during spontaneous liquid imbibition in porous media [J]. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, 2014, **443**: 286-295.
- [19] LIU Guodong, ZHANG Meiyun, RIDGWAY C, *et al.* Spontaneous inertial imbibition in porous media using a fractal representation of pore wall rugosity [J]. **Transport in Porous Media**, 2014, **104**(1): 231-251.
- [20] LIU Guodong, LU Zhaoqing, ZHANG Meiyun, *et al.* Structural evidence for the timescale separated liquid imbibition phenomenon in porous media [J]. **Powder Technology**, 2017, **310**: 8-16.
- [21] ALAM E, YADAV S, SCHNEIDER J J, *et al.* Imbibition of water into substrates prepared by thermal treatment of polydimethylsiloxane layers [J]. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, 2017, **521**(SI): 69-77.
- [22] POWERS T C. Structure and physical properties of hardened Portland cement paste [J]. **Journal of the American Ceramic Society**, 1958, **41**(1): 1-6.
- [23] POON C S, SHUI Z H, LAM L. Effect of microstructure of ITZ on compressive strength of concrete prepared with recycled aggregates [J]. **Construction and Building Materials**, 2004, **18**(6): 461-468.
- [24] DO D D, DO H D. Adsorption of supercritical fluids in non-porous and porous carbons: analysis of adsorbed phase volume and density [J]. **Carbon**, 2003, **41**(9): 1777-1791.
- [25] DILLON A C, JONES K M, BEKKEDAHL T A, *et al.* Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes [J]. **Nature**, 1997, **386** (6623): 377-379.
- [26] SALAHSHOOR S, FAHES M, TEODORIU C. A review on the effect of confinement on phase behavior in tight formations [J]. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, 2018, **51**: 89-103.
- [27] LI Lei, SHENG J J. Nanopore confinement effects on phase behavior and capillary pressure in a Wolfcamp shale reservoir [J]. **Journal of the Taiwan**

- Institute of Chemical Engineers**, 2017, **78**: 317-328.
- [28] SU Yanmin, XU Shaoping, WANG Jifeng, *et al.* Spontaneous liquid-gas imbibition for characterization of carbon molecular sieves [J]. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2012, **377**: 416-420.
- [29] JIA Xinyu, XU Shaoping, CONG Yuanyuan. Kinetics of spontaneous liquid-gas imbibition in carbon molecular sieves used for O₂/N₂ separation [J]. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2017, **241**: 185-191.
- [30] LI Wenzhe, XU Shaoping, LU Chunlan. Kinetics of spontaneous water-N₂ imbibition in carbon molecular sieves [J]. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2019, **535**: 28-32.
- [31] 高瑞忠, 刘颖, 赵红娟, 等. ZSM-5 分子筛的改性及应用进展 [J]. **无机盐工业**, 2018, **50**(2): 20-23.
- GAO Ruizhong, LIU Ying, ZHAO Hongjuan, *et al.* Modification and application of ZSM-5 zeolite [J]. **Inorganic Chemicals Industry**, 2018, **50**(2): 20-23. (in Chinese)
- [32] THI-HUONG P, LEE B K, KIM J. Improved adsorption properties of a nano zeolite adsorbent toward toxic nitrophenols [J]. **Process Safety and Environmental Protection**, 2016, **104**(A): 314-322.
- [33] CARPER J. The CRC handbook of chemistry and physics [J]. **Library Journal**, 1999, **124**(10): 192.

Characterization of microporous materials by spontaneous liquid-gas imbibition

HUANG Yiwei, XU Shaoping*, LI Wenzhe

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In order to provide an efficient way to characterize porous materials, with H₂O and C₂H₅OH as liquid probes, N₂, O₂ and CO₂ as gas probes, spontaneous liquid-gas imbibition (SLGI) behavior of three adsorbents (i. e. AC, CMS and ZSM) under 303 K and ambient pressure was investigated. A kinetic model for describing SLGI process of microporous adsorbents was introduced to fit the SLGI curves for extracting quantitative information. The results indicate that SLGI experiment is sensitive to the variation of adsorbents, liquid probes and gas probes. The gas recovery over time is closely related to the pore structure and surface properties of the adsorbent, as well as the properties of the gas and liquid probes involved. SLGI curves give information related to the micropore volume and the density of the adsorbed gas reflected in equilibrium gas recovery volume V_e , the relative size of the micropore and the fluid probes as well as the gas adsorption state revealed by microporous diffusion rate coefficient k_1 , and it could also reflect the pore size distribution uniformity of the adsorbent, the affinity between the adsorbent and the liquid probe as well as the adsorption density of the gas probe in micropores of the adsorbent.

Key words: microporous materials; spontaneous liquid-gas imbibition; pore structure; surface property