



“流动吸附法测定多孔材料比表面积”实验的创新性改进及教学实践

李珊珊, 赵明*, 王健礼, 李宏刚, 郭彩红

(四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要: 针对基础物理化学实验“流动吸附法测定多孔材料比表面积”数据重现性差、实验内容单一和可视化实验现象少的不足, 从实验仪器、实验内容和实验现象三方面对原有实验进行了改进。通过改进气体流量控制和显示系统, 并设计可自动封闭的吸附仪, 显著提高了实验数据的重现性。改进后的装置在实际教学中的试用表明其具有可推广性。在此基础上, 结合国家“双碳”战略, 拓展实验内容, 引入多孔材料的典型应用——CO₂ 捕集, 并增加可视化实验现象, 利用指示剂颜色变化判断吸附终点。改进后实验将前沿科技与经典实验结合, 体现了科教融合和创新发展的教学理念, 使学生了解科技前沿, 增强专业认同感, 有益于培养创新思维和科研能力。

关键词: 实验改进; 气固吸附; 多孔材料; 比表面积; CO₂ 捕集

中图分类号: G642.423

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20220517

Innovative Improvement and Teaching Practice of the “Determination of Specific Surface Area of Porous Materials by Flow Adsorption Method”

LI Shanshan, ZHAO Ming*, WANG Jianli, LI Honggang, GUO Caihong

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The basic physical experiment of “determining the specific surface area of porous materials by flow adsorption method” has been improved from three aspects of instrument, content, and phenomena in view of the poor repeatability, the lack of single experimental content and less visual experimental phenomena. By replacing the flow control and display system and using the self-designed adsorption instrument, the stability of the experiment results is significantly improved. The application of the improved device in practical teaching shows that it can be popularized. On the basis, a typical application of porous materials in CO₂ capture has been introduced into the experiment in combination with the national “double carbon” strategy. Then visual experimental phenomena are added, and the color change of the indicator is used to judge the adsorption end point. This improved experiment combines cutting-edge science and technology with classic experiments, which embodies the teaching concept of integration of science, education and innovative development, so that students can understand the cutting-edge of science and technology, enhance their professional identity, and cultivate innovative thinking and scientific research ability.

Key words: improved experiment; gas-solid adsorption; porous materials; specific surface area; CO₂ capture

吸附通常指物质在表面上富集的现象, 其在日常生活、国防、能源存储等领域都有较广泛的应用。在物理化学知识体系中, 测定多孔材料比表面积是吸附现象的典型应用之一^[1-2]。因此, 多所高校将“多孔材料比表面积的测定”引入基础

物理化学实验教学。四川大学化学基础实验中心面向化学、化工、材料等专业开设“流动吸附法测定多孔材料比表面积”实验(6学时), 其必要性如下: 首先, 气固吸附是物理化学中表面现象与胶体化学的重点内容之一^[3-4], 通过该实验不仅可

收稿日期: 2022-08-28; 修回日期: 2023-05-31

基金项目: 四川大学实高等教育教学改革工程研究项目(SCU9131)。

作者简介: 李珊珊(1992-), 女, 博士, 实验师, 主要从事物理化学实验和多相催化的研究。E-mail: shanshanli@scu.edu.cn

*通信作者: 赵明(1971-), 女, 博士, 正高级实验师, 主要从事物理化学实验和多相催化的研究。E-mail: zhaoming@scu.edu.cn

以巩固经典的气固吸附理论, 还利于健全学生的基础学科知识体系; 其次, 本实验采用连续流动法, 测试过程中需要吸附质处于连续流动的状态, 所以通过该实验不仅可以巩固压力、温度控制技术, 还能掌握气体流速的控制、测量及流量计的校正方法; 最后, 多孔材料广泛应用于化学、化工、石化和制药等多个领域^[5-7], 比表面积是评价多孔材料应用性能的重要参数之一^[8-9], 知名仪器公司也在大力研发高精度比表面积及孔径分析仪。因此将多孔材料比表面积测定引入基础物理化学实验, 也是适应学科发展与应用的必然选择。

然而, 本校原有“流动吸附法测定多孔材料比表面积”实验仍存在以下不足。

第一, 实验结果重现性差。不同小组在同一实验条件下测得同一活性炭的比表面积数据波动较大, 这不利于培养学生严谨的科学精神。

第二, 原有实验可大致概括为: 吸附质甲醇被吸附剂多孔活性炭吸附, 引起活性炭质量增加, 通过测得活性炭上的甲醇吸附量, 根据单点 BET 公式即可计算活性炭的比表面积。可见, 实验内容相对单一, 且与学科前沿结合不足。

第三, 可视化现象少, 由于气固吸附属于微观过程, 实际操作中学生仅能通过多次重复称量来间接判断活性炭是否吸附饱和, 不利于培养学生的观察和思考能力。

因此, 为培养学生严谨的科学精神、思考和观察能力及创新精神, 本文将从实验仪器、实验内容和实验现象三个方面对原有实验进行改进, 使之更加适应基础物理化学实验的要求, 并期望在人才培养方面起到积极作用。

1 原有实验背景介绍

本实验以多孔活性炭为吸附剂, 甲醇为吸附质, 由于活性炭比表面积 $>200 \text{ m}^2/\text{g}$, 因此可以使用单点 BET 公式(式(1)), 即只需求得 p/p^* 和平衡吸附量 α , 便可得到单分子层吸附量 α_m 。再将 α_m 和甲醇分子横截面积(25 \AA^2)代入式(2), 即可求得活性炭的比表面积。由于 BET 公式的使用范围为 $0.05 \leq p/p^* \leq 0.35$, 因此本实验固定 p/p^* 在 0.3 左右。本实验装置如图 1 所示, 实验中使用两路 N_2 , 第一路 N_2 作为载气(速度为 v_1), 通入液体甲醇中, 带出饱和的甲醇蒸汽后; 第一路 N_2 (含甲醇蒸汽)与第二路 N_2 (速度为 v_2)混合, 通入活性炭表

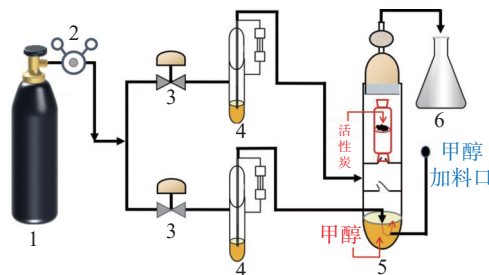
面进行吸附。原有实验中 p/p^* 通过玻璃旋塞调节两路 N_2 的流速加以控制, 如式(3), 活性炭上的甲醇吸附量通过称重法得到。

$$\frac{(p/p^*)}{\alpha[1-(p/p^*)]} = \frac{1}{\alpha_m} (p/p^*) \quad (1)$$

$$A_{sp} = \alpha_m L \delta \quad (2)$$

$$\frac{p}{p^*} = \frac{v_1}{v_1 + v_2 - v_2(p^*/p_{\text{大气}})} \quad (3)$$

式中: p 为平衡吸附压力, 单位 Pa; p^* 为吸附平衡温度下吸附质的饱和蒸汽压, 单位 Pa; α 为平衡吸附量, 单位 mol/g; α_m 为单分子层吸附量, 单位 mol/g; δ 为吸附质分子的横截面积, 单位 m^2 ; L 为阿伏伽德罗常数; $p_{\text{大气}}$ 代表实验条件下的大气压力, 单位 Pa; v_1 和 v_2 分别为两路 N_2 的流速, 单位 mL/min。



1— N_2 钢瓶; 2—减压阀; 3—玻璃旋塞; 4—毛细管流量计; 5—吸附仪。

图 1 原有实验装置示意

2 原有实验结果重现性差的原因分析

对于实验结果重现性差的问题, 主要存在两个原因。

第一, 原有实验仪器的流量是通过玻璃旋塞控制的, 控制精度低; 数据显示部分—毛细管流量计刻度小, 学生易读错, 造成比压波动。如表 1 所示, 不同 p/p^* 下活性炭的平衡吸附量不同, 因而比表面积也相差较大。

表 1 不同 p/p^* 下测得的活性炭比表面积数据对比

p/p^*	平衡吸附量/($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	活性炭比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
0.10	1.23	164.5
0.15	2.90	359.1
0.20	2.96	369.5
0.25	3.34	385.8
0.30	3.33	380.5

第二, 我们将装有已饱和吸附活性炭的吸附仪内管敞口放置在空气中, 发现其质量明显减

小, 而未吸附甲醇的活性炭质量增加。这是由于原有吸附仪的结构缺陷造成敞开体系(图2所示)无法避免反应体系与外界的物质交换, 使得平衡吸附量波动较大, 导致实验结果重现性差。



图2 原有实验的吸附仪实物照片
(称量过程中需单独取出吸附仪内管进行称重)

综上, 为提高原有实验的重现性, 必须稳定控制 p/p^* 以及设计可自动封闭的吸附仪。

3 改进思路与方案

3.1 实验仪器改进

针对重现性差的问题, 本文采用气体质量流量控制器稳定流速, 采用数字显示仪便于学生读数(如图3所示), 并在此基础上设计可自动封闭的吸附仪。原有玻璃旋塞是通过调整旋塞通孔和玻璃管的接触面积以控制流速。气体质量流量控制器是通过介质分子带走的气体质量来测量流量, 不会因气体温度、压力的变化而影响测量结果^[10-11]。因而, 相比于玻璃旋塞, 气体质量流量控制器更稳定、灵活和简单。在此基础上, 本文参照色谱进样口的结构, 对原有吸附仪进行了改进, 改进吸附仪示意图及实物照片如图4所示。改进的吸附仪内管管口设计了垫圈, 并设计了进出气针, 利用插入气针的方式将吸附仪内管接入到气路中。当进/出气针插入橡胶垫时, 可使气体通入/排出吸附仪; 当拔出进/出气针时, 由于硅胶的结构特性使得针孔自动密闭, 从而实现与外界隔离, 形成封闭体系, 避免活性炭上甲醇不同程度的脱附或活性炭自身吸附其他杂质, 最大限度减少环境对活性炭上甲醇吸附量的影响。

3.2 实验内容拓展, 实验现象可视化

活性炭因具有发达的孔隙结构、较大的比表面积和吸附能力较强等优点而广泛应用于气体吸附和分离^[12-14]。利用多孔材料进行 CO_2 捕集也是“碳中和”技术路线中的关键环节。基于改进后

的实验装置, 结合时代前沿, 在原有实验测定活性炭比表面积的基础上, 新增活性炭捕集 CO_2 实验, 并将思政教育融入其中, 培养同学们的专业认同感与责任感。同时, 为丰富实验现象, 本实验将科学研究中的 CO_2 穿透曲线转化成适合本科生的实验: 采用溴麝香草酚蓝指示剂(BTB)作为 CO_2 的指示剂, 将 CO_2/N_2 通入活性炭进行吸附, 并将尾气导入 BTB 指示剂中。 CO_2 溶解后形成 H_2CO_3 , 溶液酸度增加而使 BTB 发生颜色变化(碱性条件: 蓝色→酸性条件: 绿色或黄色)^[15]。因此, BTB 指示剂变色, 即表明大量 CO_2 逸出, 活性炭吸附饱和。利用指示剂变色时间以及 CO_2 的浓度, 可计算 CO_2 吸附量为:

$$\alpha = \frac{E \times t \times \varphi_B}{1000 \times 22.4} / m \quad (4)$$

式中: E 为 CO_2/N_2 气的流速, 单位 mL/min ; t 为指示剂变色时间, 单位 min ; φ_B 为 CO_2 的体积分数; m 为活性炭的质量, 单位 g 。

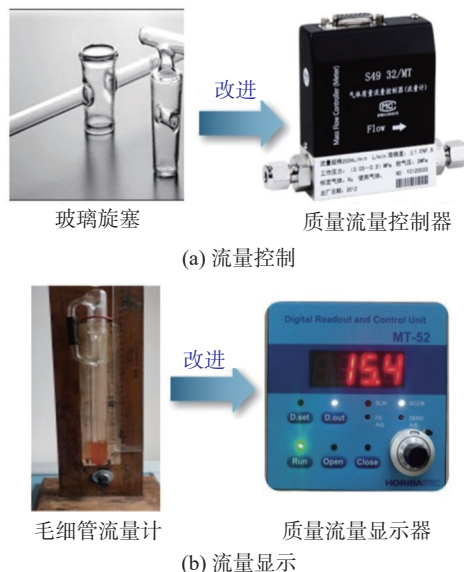
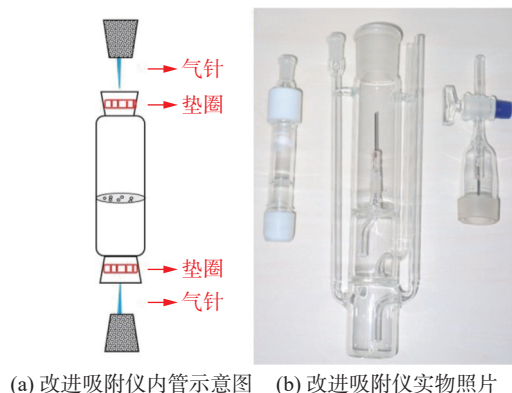


图3 流量控制和显示部分改进前后对比



(a) 改进吸附仪内管示意图 (b) 改进吸附仪实物照片

图4 可自动封闭的吸附仪

4 实验结果与讨论

4.1 实验仪器改进

p/p^* 是影响测得活性炭比表面积的关键因素之一。为保证 $p/p^* \approx 0.3$ ，需将两路 N_2 的流量分别准确控制在 5~6 mL/min 和 15~17 mL/min。为保证气体流速和 p/p^* 的稳定，本文将玻璃旋塞改进为气体质量流量控制器，将毛细管流量计改进为数字显示仪。本文固定 $p/p^* \approx 0.30$ ，对比了改进前和改进后气体流量控制和显示系统对实验结果稳定性和重现性的影响，结果如图 5 所示。可以看出：较改进前气体流量控制和显示系统(928~1049 m^2/g)，采用改进后的实验装置测得的数据更稳定(874~936 m^2/g)，其相对误差小于 $\pm 3\%$ ，明显小于改进前的相对误差($\pm 8\%$)。上述结果也证实采用改进后气体流量控制和显示系统显著提高了实验结果的稳定性和重现性。

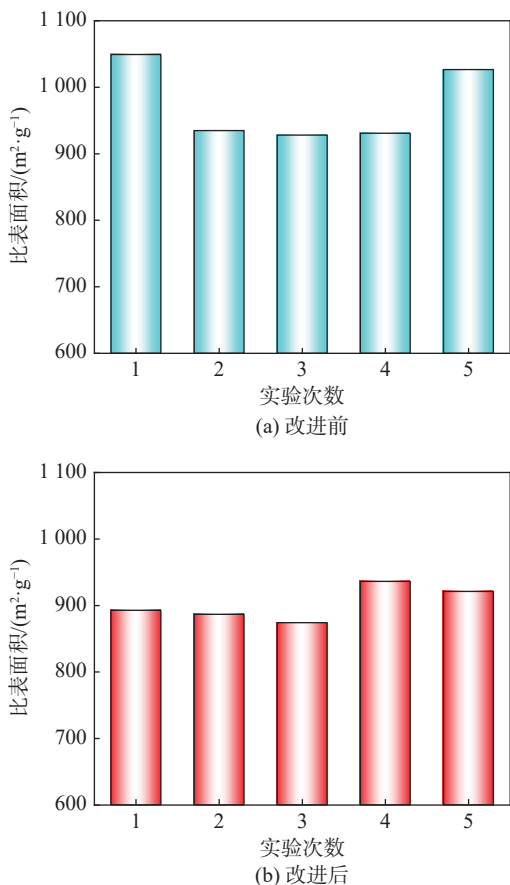


图 5 采用改进前和改进后的气体流量控制和显示系统测得的实验数据结果对比

此外，本文也对比了改进后可自动封闭的吸附仪对活性炭上甲醇平衡吸附量的影响，实验结

果如图 6 所示。可以发现：改进吸附仪明显提高了甲醇平衡吸附量的稳定性，5 次平行实验的相对误差小于 $\pm 4\%$ 。

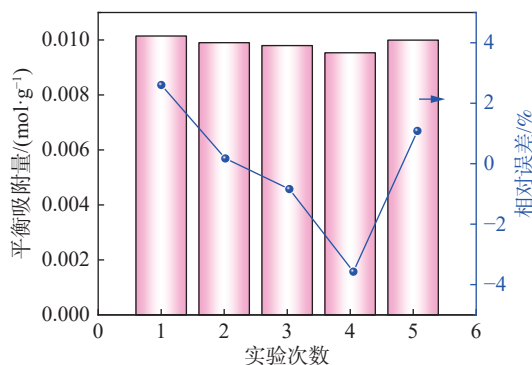


图 6 采用改进吸附仪测得的活性炭上甲醇平衡吸附量及其相对误差

在改进气体流量控制、显示系统和吸附仪后，本实验集成设计了新实验仪器，如图 7 所示。在此基础上，本实验保证同一样品量和 p/p^* 等条件，对比了原有装置和改进后装置对活性炭比表面积测试稳定性的影响。测试结果表明：原有装置测试数据波动明显，其测试结果相对误差(最高 $\pm 8\%$)明显高于改进后装置($\leq \pm 3\%$)。可见，对装置的改进有效提高了实验数据的稳定性。

4.2 实验内容拓展，实验现象可视化

图 8 记录了直接通入 CO_2 后 BTB 指示剂溶液由蓝→绿→黄的变化过程。表 2 研究了在活性炭中通入不同浓度 CO_2/N_2 混合气(10 mL/min)后，指示剂的变色时间。可以看出：当 CO_2 的浓度较高时(2%)，活性炭无法快速吸附高浓度的 CO_2 导致指示剂变色时间小于 1 min。相反，当 CO_2 浓度降低至 0.04% 时可以被活性炭快速吸附。因而，采用 0.04% 的 CO_2/N_2 混合气，发现指示剂在 6~7 min 变色，更便于同学们观察。在此基础上，固定 CO_2 浓度为 0.04%，进一步探究了不同活性炭对指示剂变色时间的影响。比表面积越大，吸附能力越强的活性炭，其指示剂至终点色的时间更长。所以该拓展实验不仅能够直观判断实验终点，而且适应性强：不同活性炭上均可通过指示剂颜色变化判断 CO_2 吸附终点，同时可以根据变色时间或者 CO_2 饱和和吸附量，定性对比不同多孔材料的比表面积，因此本拓展实验的内容同样适用于本科教学。

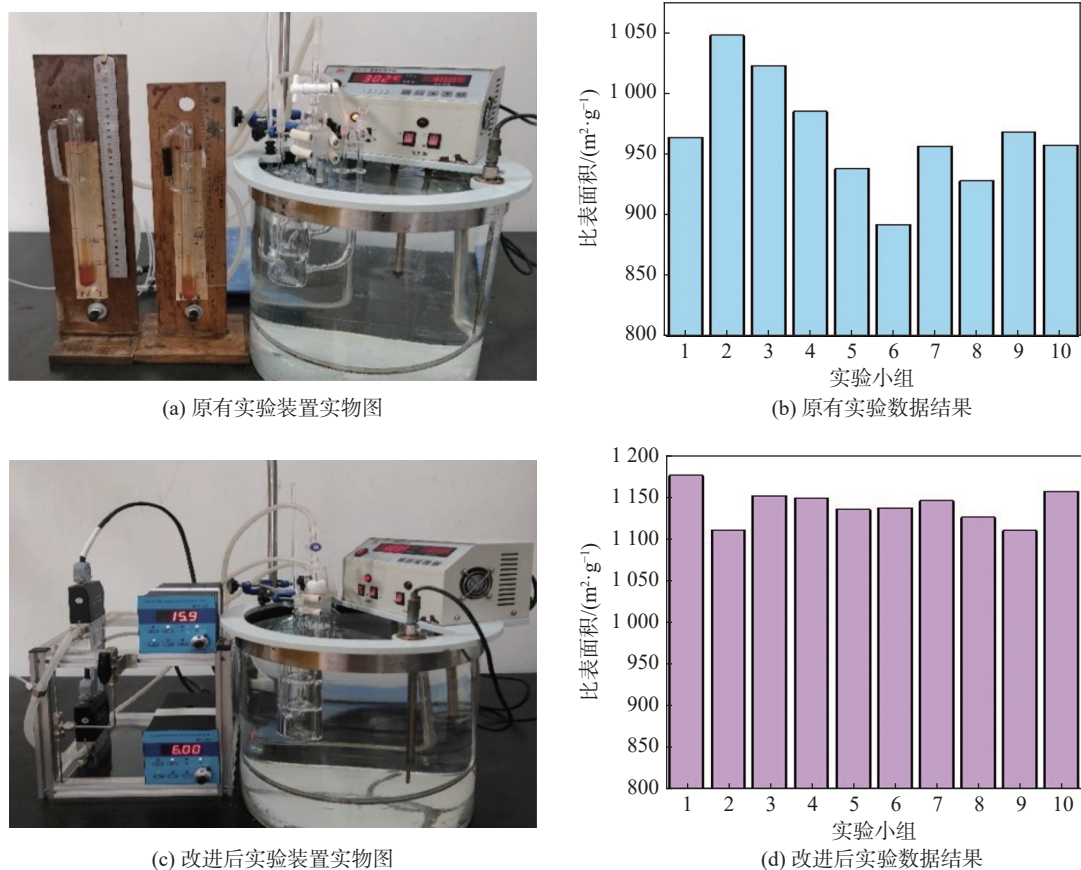


图7 实验装置及相应实验数据结果对比

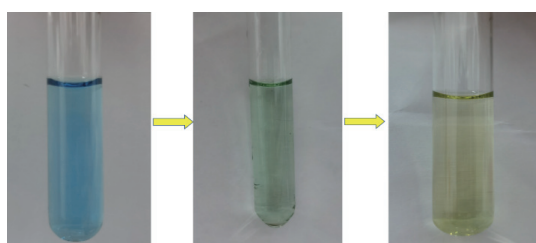


图8 BTB 指示剂溶液由蓝变绿再变黄的过程

根据上述结果, 四川大学化学基础实验中心改进了8台/套原有实验仪器, 并于2022年春季试用于本科实验教学。为检验对原有实验的改进效

果, 我们随机邀请了40名同学, 将其分成20组, 进行改进后实验的试用, 并对不同小组学生的实验学时和实验结果进行了统计分析, 结果如图9所示。实验过程表明, 大多数同学能在原有6学时内顺利完成改进后实验。实验结果表明, 改进后不同小组测得的比表面积数据稳定性较高。可见, 改进后的实验具有学时适中(6学时)、难度中等、重现性高的优点; 同时, 改进后的实验仪器成本低, 易于推广, 因而上述改进符合化学基础实验的要求, 具有较大潜力被各大高校相关专业落实开展。

表2 不同活性炭的比表面积及 CO_2 吸附量测定

测试条件	样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	指示剂变色时间/min	$\text{CO}_2/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})^*$
2% CO_2/N_2	空白	—	<1	—
	活性炭A	380	<1	—
0.04% CO_2/N_2	活性炭B	1132	<1	—
	空白	—	1~2	—
	活性炭A	380	6~7	1.07~1.25
	活性炭B	1132	13~14	2.32~2.50

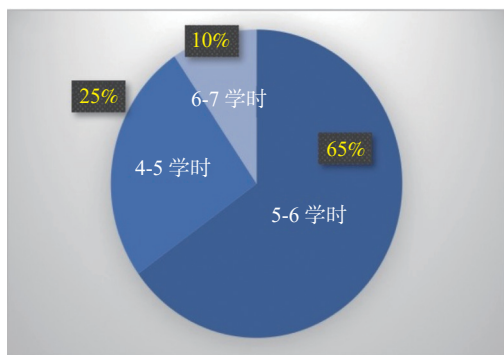
*: 根据指示剂变色时间, 由式(4)计算得到。



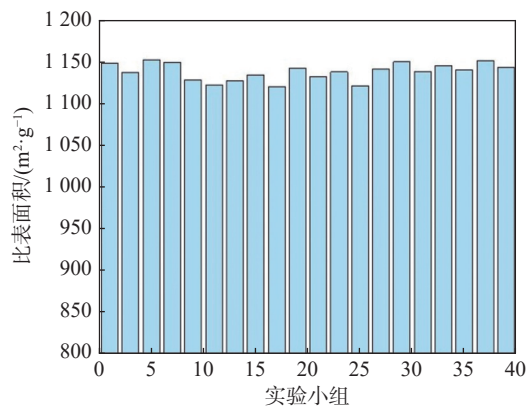
(a) 改进实验装置图



(b) 改进实验装置试用于本科教学的现场照片



(c) 不同小组完成改进实验所需学时统计



(d) 不同小组完成改进实验所得结果统计

图 9 改进后实验装置试用于本科教学的现场照片和不同实验小组完成改进后实验的学时和结果统计

5 结束语

本文从实验装置、实验内容和实验现象三方面改进了原有“流动吸附法测定多孔材料比表面积”实验，解决了原有实验面临的数据重现性差、实验内容单一和可视化实验现象少的问题。通过研制新实验装置显著提高了实验结果的稳定性。该改进装置在实际教学中的试用表明其具有可推广性。在此基础上，科教融合，将 CO₂ 捕集拓展进实验内容，实现前沿科技与经典内容的有机结合。在激发学生学习兴趣的同时，培养创新思维和科研能力。

参考文献

- [1] 田福平, 张艳娟, 姚云龙. 溶液吸附法测固体吸附剂比表面积结果分析[J]. 实验室科学, 2017, 20(6): 25-28.
- [2] 谢潇. 氮气吸附法在测定材料比表面积和孔径分布方面的应用原理[J]. 科技与创新, 2019, 9: 7-8.
- [3] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学实验[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [4] 于海燕. 气体原子或分子在过渡金属表面吸附和解离的理论研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2010.
- [5] 袁宁, 冯利利, 龚宝林. 多孔材料实验教学研究评述[J]. 实验技术与管理, 2020, 37(4): 201-204.
- [6] 黄文博. 多孔有机骨架材料孔道表面微环境调控及其功能化应用探索[D]. 长春: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2021.
- [7] 鲁效庆, 魏淑贤, 王兆杰. 纳米多孔材料中气体吸附与分离的实验设计[J]. 实验技术与管理, 2020, 37(3): 147-152.
- [8] 黄艳芳, 刘志军, 刘金红. CO₂吸附法表征材料孔结构的研究进展, 离子交换与吸附, 2018, 34(2): 185-192.
- [9] 田文, 蒋炜, 余徽. 纳米TiO₂制备及光催化学生创新实验[J]. 实验科学与技术, 2016, 14(1): 30-32.
- [10] 孙洪志. 气体质量流量控制器的设计与实现[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- [11] 熊伟. 恒温差型热式气体质量流量变送器研制[D]. 安徽: 合肥工业大学, 2020.
- [12] 聂千. 活性炭孔结构对CO₂和CH₄吸附分离性能的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- [13] BORKAR C, TOMAR D, GUMMA S. Adsorption of dichloromethane on activated carbon[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(4): 1640-1644.
- [14] 宋夫交. 功能化多孔材料的制备及其CO₂吸附/催化加氢性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
- [15] 高海元. 溴麝香草酚蓝水溶液配制改进及检测CO₂原理[J]. 实验教学与仪器, 2014, 31(6): 30.

编辑 王燕