

中华人民共和国国家标准

GB/T 42310—2023

纳米技术 石墨烯粉体比表面积的测定 氩气吸附静态容量法

Nanotechnology—Measurement for specific surface area of graphene powder—
Static volumetric method by argon gas adsorption

2023-03-17 发布

2023-10-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	2
5 试剂或材料	3
6 仪器设备	4
7 测试过程	4
8 试验数据处理	5
9 测量不确定度	7
10 检测报告	7
附录 A (资料性) 不同吸附质在石墨烯粉体样品表面的吸附行为	9
附录 B (资料性) 不同类型石墨烯粉体样品吸附热的研究	13
附录 C (资料性) 比表面积和样品取样量的关系 测试示例	16
附录 D (资料性) 热重分析确定测试样品的脱气温度 测试示例	18
附录 E (资料性) 含有微孔的石墨烯粉体的 BET 比表面积计算选点过程	19
参考文献	21

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国科学院提出。

本文件由全国纳米技术标准化技术委员会(SAC/TC 279)归口。

本文件起草单位：国家纳米科学中心、中国计量科学研究院、广州特种承压设备检测研究院、贝士德仪器科技(北京)有限公司、北京石墨烯研究院、青岛华高墨烯科技股份有限公司、冶金工业信息标准研究院、北京低碳清洁能源研究院、浙江师范大学、泰州飞荣达新材料科技有限公司、中国科学院山西煤炭化学研究所。

本文件主要起草人：闫晓英、刘忍肖、葛广路、任玲玲、尹宗杰、李茂东、柳剑峰、杨照瑾、张荣花、柳絮、郭洪云、李倩、刘聪敏、代伟、何立粮、刘宏微、吕俊鹏、黄显虹。

引 言

石墨烯粉体的比表面积是影响其应用性能的关键特性参数之一。氮气吸附(Brunauer-Emmett-Teller)法是测试固态物质比表面积的常用方法,但其适用前提是氮气作为吸附质在固态吸附剂表面的吸附行为符合理想的经典物理吸附模型。我国产业化石墨烯粉体类型多样,不同类型的样品含有不同的片层内缺陷、片径边缘位错、晶界等,使得在上述各处存在的碳原子化学性质活跃程度、数目等也存在差异。此外,由于生产工艺的不同,不同类型粉体样品表面所引入功能基团(如-OH)等也不尽相同。氮气分子具有四极矩,作为吸附质会和极性吸附剂相互作用形成特定吸附,形成不同于理想经典物理吸附模型的分子排列取向,并可能造成多点 BET 图的线性相关性较差,故比表面积测试结果的准确性、可靠性也较差。不同吸附质在石墨烯粉体表面的吸附行为见附录 A。

氩气分子是单原子气体分子,电子已完全配对且不存在任何成键轨道,通常认为其不具有化学活性。氩气分子不存在四极矩,作为吸附质在石墨烯粉体材料表面吸附时,对样品表面结构或官能团的敏感性低,其吸附行为符合理想经典物理吸附模型,所以在液氩温度下进行比表面积测定时,可用经典 BET 理论进行计算。由于氩气与氮气的极化率和分子尺寸极为相似,它们的非特定吸附性质也极为相似,在非极性吸附剂上,氮的吸附热和氩的吸附热几乎相等。对于有极性的石墨烯粉体材料,氩气和氮气的吸附热存在显著差异(相关示例见附录 B),进一步证实了采用氩气作为吸附质测定石墨烯粉体比表面积的科学性和合理性。

纳米技术 石墨烯粉体比表面积测定

氩气吸附静态容量法

1 范围

本文件描述了用氩气吸附静态容量法测定石墨烯粉体比表面积的方法。

本文件适用于测定具有Ⅱ型(分散的、无孔或大孔)和Ⅳ型(介孔,孔径 2 nm~50 nm)吸附等温线的石墨烯粉体的比表面积。含有少量微孔、吸附等温线呈现出Ⅱ型和Ⅰ型相结合或Ⅳ型和Ⅰ型相结合的石墨烯粉体的比表面积测定亦适用。其他类型的碳基纳米材料,如碳纳米管、碳纤维、多孔炭等比表面积的测定参照使用。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

石墨烯 **graphene**

石墨烯层 **graphene layer**

单层石墨烯 **single-layer graphene; monolayer graphene**

由一个碳原子与周围三个近邻碳原子结合形成蜂窝状结构的碳原子单层。

注 1: 它是许多碳纳米物体的重要构建单元。

注 2: 由于石墨烯仅有一层,因此通常被称为单层石墨烯。石墨烯缩写为 1LG,以便区别于缩写为 2LG 的双层石墨烯和缩写为 FLG 的少层石墨烯。

注 3: 石墨烯有边界,并且在碳-碳键遭到破坏的地方有缺陷和晶界。

[来源:GB/T 30544.13—2018,3.1.2.1]

3.2

石墨烯粉体 **graphene powder**

主要由石墨烯和相关二维材料组成的、外观为黑色或棕黄色的粉体。

注: 石墨烯粉体包括单层石墨烯(1LG)、双层石墨烯(2LG)、少层石墨烯(FLG)、石墨烯纳米片(GNP)、机械剥离石墨烯、化学解离石墨烯、小分子合成(CVD、PVD)石墨烯、还原氧化石墨烯(rGO)、氧化石墨烯(GO)等。

3.3

石墨烯纳米片 **graphene nanoplate; graphene nanoplatelet; GNP**

由石墨烯层构成的纳米片。

注: GNPs 的常见厚度为 1 nm 至 3 nm,横向尺寸范围约为 100 nm 至 100 μm。

[来源:GB/T 30544.13—2018,3.1.2.11]

3.4

氧化石墨烯 **graphene oxide; GO**

对石墨进行氧化及剥离后所得到的化学改性石墨烯,其基平面已被强氧化改性。

注：氧化石墨烯是具有高氧含量的单层材料，通常由碳氧原子比（与合成方法有关，一般约为 2.0）表征。

[来源：GB/T 30544.13—2018, 3.1.2.13]

3.5

还原氧化石墨烯 reduced graphene oxide; rGO

氧含量被降低后的氧化石墨烯。

注 1：可通过化学、热学、微波、光化、光热、微生物/细菌等方法，或者剥离还原氧化石墨方法得到还原氧化石墨烯。

注 2：如果氧化石墨烯被完全还原，那么得到的就是石墨烯。然而，实际上仍会残留部分含氧功能基团，并且 sp^3 化学键也无法完全还原为 sp^2 化学键。不同的还原介质将导致还原氧化石墨烯具有不同的碳氧原子比及不同的化学组分。

注 3：还原氧化石墨烯可有不同的形态，例如片状或蠕虫状结构。

[来源：GB/T 30544.13—2018, 3.1.2.14]

3.6

物理吸附 physisorption

吸附质弱的键合：压力和温度微小变动即可引起过程逆转的吸附。

[来源：GB/T 19587—2017, 3.2]

3.7

比表面积 specific surface area

单位质量固态物质的内外表面积之和。

注 1：表面积在给定测量条件和方法的前提下才有意义，本文件中的表面积指的是用氩气吸附静态容量法测量的石墨烯粉体的表面积。

注 2：对本文件而言，所测定的表面积包括石墨烯粉体的外表面积和作为吸附质的氩气可进入的大孔、介孔和微孔的内表面积之和。

[来源：GB/T 19587—2017, 3.11, 有修改]

3.8

等温线 isotherm

恒定温度下，气体吸附量与气体平衡压力之间的关系曲线。

[来源：GB/T 19587—2017, 3.6]

3.9

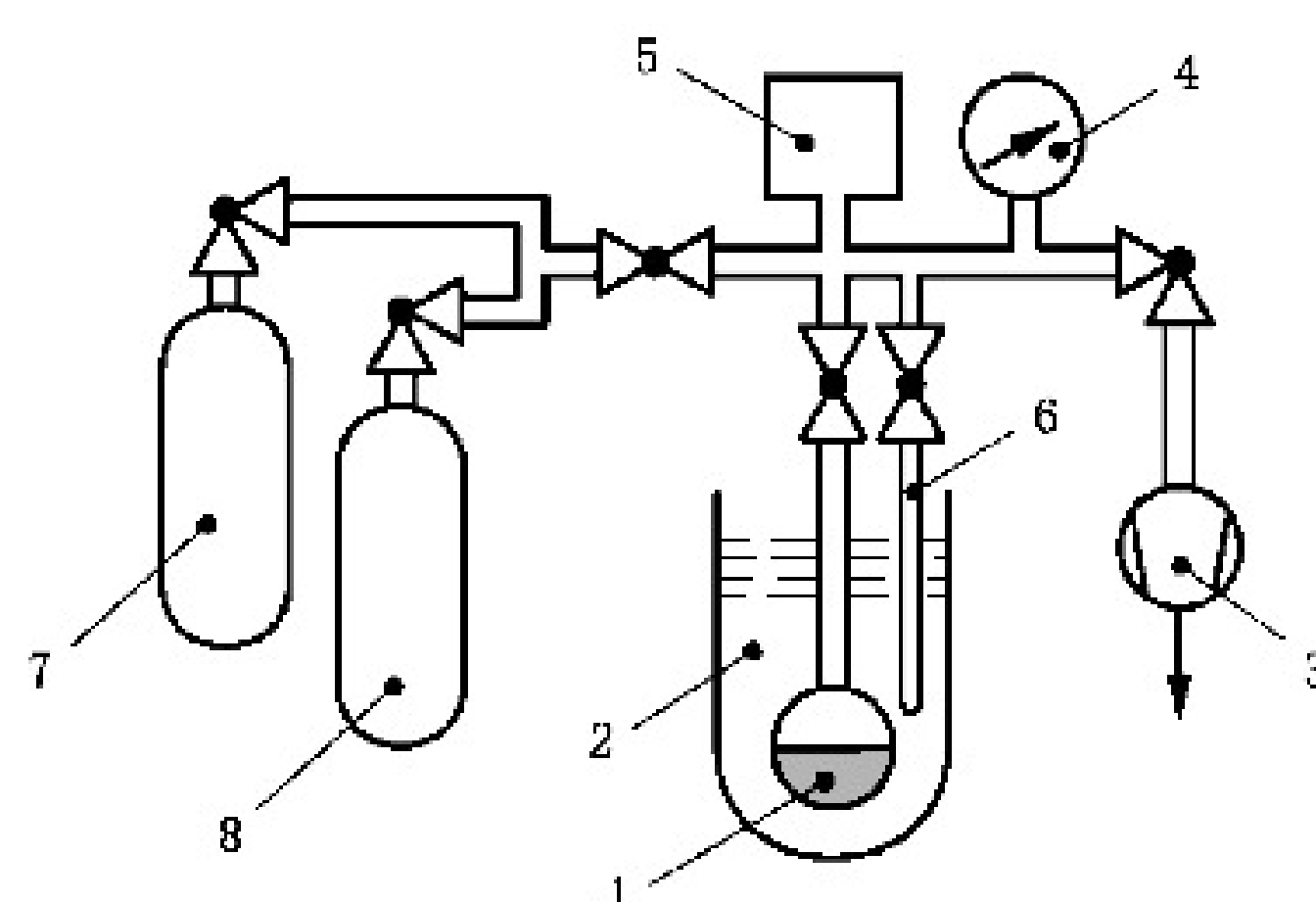
自由空间 free space

除去试样体积以外的样品室的体积。

[来源：GB/T 19587—2017, 3.19]

4 原理

本文件给出的氩气吸附静态容量法以氩气为吸附质。将已知量的吸附气体通入处于吸附温度下的样品室中（见图 1），在有限的固定容积中，因测试样品开始吸附气体导致气压下降，直到吸附达到平衡。在平衡压力 p 下被吸附的气体量是通入的气体量与仍然保留为气相的吸附气体量之差。测量系统压力的同时还需测量体积和温度，在测量温度下系统的体积用氦气标定。



标引序号说明：

1——样品；

2——盛有液氮的杜瓦瓶；

3——真空系统；

4——压力计；

5——气体量管；

6——饱和蒸气压管；

7——吸附气体；

8——测量自由空间的气体(如氦气)。

图 1 静态容量法检测示意图

在液氮温度(87.3 K)下通过静态容量法测量平衡状态下氩气分子的吸附等温线,采用 BET 多点法进行数据分析,获得石墨烯粉体样品的吸附量与比表面积。本文件范围中涉及的 II 型和 IV 型吸附等温线以及 II 型和 I 型相结合或 IV 型和 I 型相结合的吸附等温线见图 2。

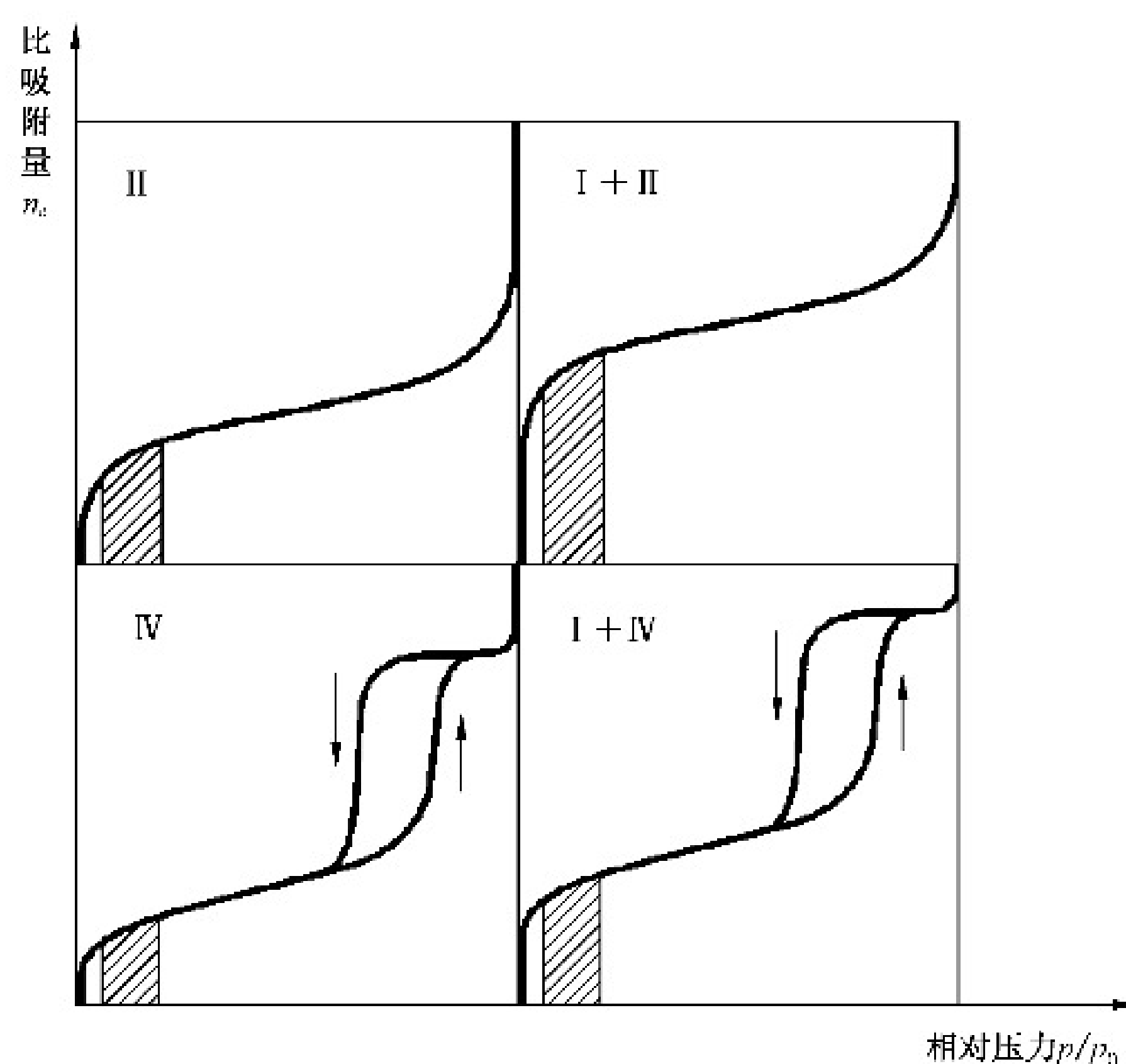


图 2 II 型和 IV 型等温线图以及 II 型和 I 型相结合或 IV 型和 I 型相结合等温线图

5 试剂或材料

5.1 氩气:纯度 $\geq 99.995\%$ (体积分数)。

5.2 氦气:纯度 $\geq 99.995\%$ (体积分数)。

5.3 氮气:纯度 $\geq 99.995\%$ (体积分数)。

5.4 液氮:纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器设备

6.1 物理吸附仪

经校准的基于静态容量法的比表面积测定的物理吸附仪器均适用。

6.2 分析天平

精度为 0.1 mg。

7 测试过程

7.1 概述

测试过程包括取样、称重、脱气、测定四个步骤。样品的取样量、脱气温度、脱气时间都会影响比表面积的测试结果,在测试之前通过实验考察这些因素的最佳值。

7.2 取样

取样量应大于样品的最小取样量,样品取样量和比表面积的关系测试示例见附录 C。在取样量大于最小取样量的前提下,取样量的多少和样品的比表面积相关,比表面积大的样品取样量小,避免过多的取样量使测试时间延长和过少的取样量导致测试误差加大。对于表观密度小的样品,即使取样量很小,也可能会占据较大的样品管体积,应根据仪器操作说明综合考虑确定取样量。取样量宜使总表面积处于 $10\text{ m}^2 \sim 120\text{ m}^2$ 。

表观密度较大的样品可直接取样;表观密度小、易飘洒的样品,宜震实后取样,且选用较大体积的测试样品管。为避免密度小的样品被抽入测试管线,装样量宜不超过样品管装样体积的 80%,必要时可在样品管内使用脱脂棉或合适的滤芯。

注:对于表观密度小、易飘洒的样品,可根据实际条件选择除静电操作。

为避免样品粘在样品管壁上,可选用长颈漏斗和细钢丝进行辅助装样。

7.3 称重

称量清洁、干燥、已脱气(见 7.4)并回填保护性气体的空样品管,记录质量,精确至 0.1 mg。

称量脱气完成后样品管和样品的总质量,精确至 0.1 mg。

若同一样品在脱气前后称量时的环境温度变化超过 $5\text{ }^\circ\text{C}$,则需对天平进行重新校准后再称量。

注 1:如果仪器配备填充棒,必要时请在测量过程中按仪器说明使用填充棒,以减少样品管的死体积和防止抽真空时样品溅出。

注 2:称重过程戴手套操作。

注 3:保证空样品管脱气后的回填气体和装填样品后脱气的回填气体一致,若不一致,按照理想气体状态方程计算出气体质量差并扣除。回填保护性气体通常为氮气或氩气。

7.4 脱气

测定前,应通过脱气除去样品表面的物理吸附物质,同时要避免表面发生不可逆的变化。

脱气温度应低于样品的热分解温度,脱气温度通过热重分析法考察样品的热稳定性来得到,用热重分析法确定合适脱气温度的测试示例见附录 D。高的脱气温度有助于缩短脱气时间。对于敏感的样品,建议控制脱气速率与加热速率。加热过程应避免微孔材料结构发生变化,过快的加热速率会导致蒸

气剧烈释放,破坏材料脆弱的结构。对于非常细小的粉体材料,用小的脱气速率和加热速率能使样品中吸附的水或其他蒸气从孔隙中释放时防止样品扬析。

在合适的脱气温度下,脱气时间要保证样品脱气完全。脱气时间由样品管内的真空度决定,推荐在脱气温度下样品管内的真空度最终达到 ≤ 1 Pa。用油泵或干泵来脱气时,如果气压稳定不变达15 min~30 min,则脱气完全。任何情况下脱气操作的最少时间应能保证得到稳定比表面积。

脱气完成后将样品管自然冷却到室温。

注:建议空样品管在相同的脱气条件下脱气0.5 h以上,完成脱气后回填保护性气体。

7.5 测定

将脱气完全的样品管放在分析站,准备好杜瓦(将液氮提前加入到杜瓦中备用,保证液氮温度稳定以及液面在仪器规定的范围内),设定测试程序,输入脱气后样品的质量,进行BET比表面积的测定,得到等温线测试数据,即设定相对压力 p/p_0 和对应的平衡吸附量。其中测试程序内容如下:

——不含微孔的材料设定 p/p_0 在0.05~0.3均匀取至少5个点。

——含有微孔的材料设定 p/p_0 在0.001~0.3的范围内取点,其中在 p/p_0 低于0.1以下至少取3个点。对于含有微孔的材料,宜在数据点测试完成后进行自由体积测试。对于不含微孔的材料,可在数据点测试之前完成。

注:测试程序包括自由空间、饱和蒸气压、温度测试程序,测试进气前系统的检漏,相对压力点的设定,进气量的设定,平衡条件的设定等。

8 试验数据处理

8.1 BET 多点法计算比表面积

如果操作人员按照操作指南对仪器进行过仔细的校准并对样品进行了预处理,全自动型的仪器会提供和程序相符的结果并对平衡数据进行处理和计算。比表面积计算方法基于BET法多点物理吸附和8.4的规定。

将样品放到气体体系中,其物质表面(颗粒外部和内部通孔的表面积)在低温下将发生物理吸附。当吸附达到平衡时,测量平衡吸附相对压力 p/p_0 和比吸附体积 V_a ,根据公式(1)求出样品单分子层饱和比吸附体积 V_m ,从而计算出样品的比表面积。

$$\frac{p/p_0}{V_a(1-p/p_0)} = \frac{C-1}{V_m C} \times p/p_0 + \frac{1}{V_m C} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_a ——比吸附体积,单位为立方厘米每克($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),标准状况;

V_m ——单分子层饱和比吸附体积,单位为立方厘米每克($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),标准状况;

C ——BET常数,单位为1。

令 p/p_0 为 x , $(p/p_0)/[V_a(1-p/p_0)]$ 为 y , $(C-1)/(V_m C)$ 为 S , $1/(V_m C)$ 为 Y_{INT} ,便得到一条斜率为 S ,截距为 Y_{INT} 的直线方程 $y = Sx + Y_{\text{INT}}$,见图3,此图为BET图。

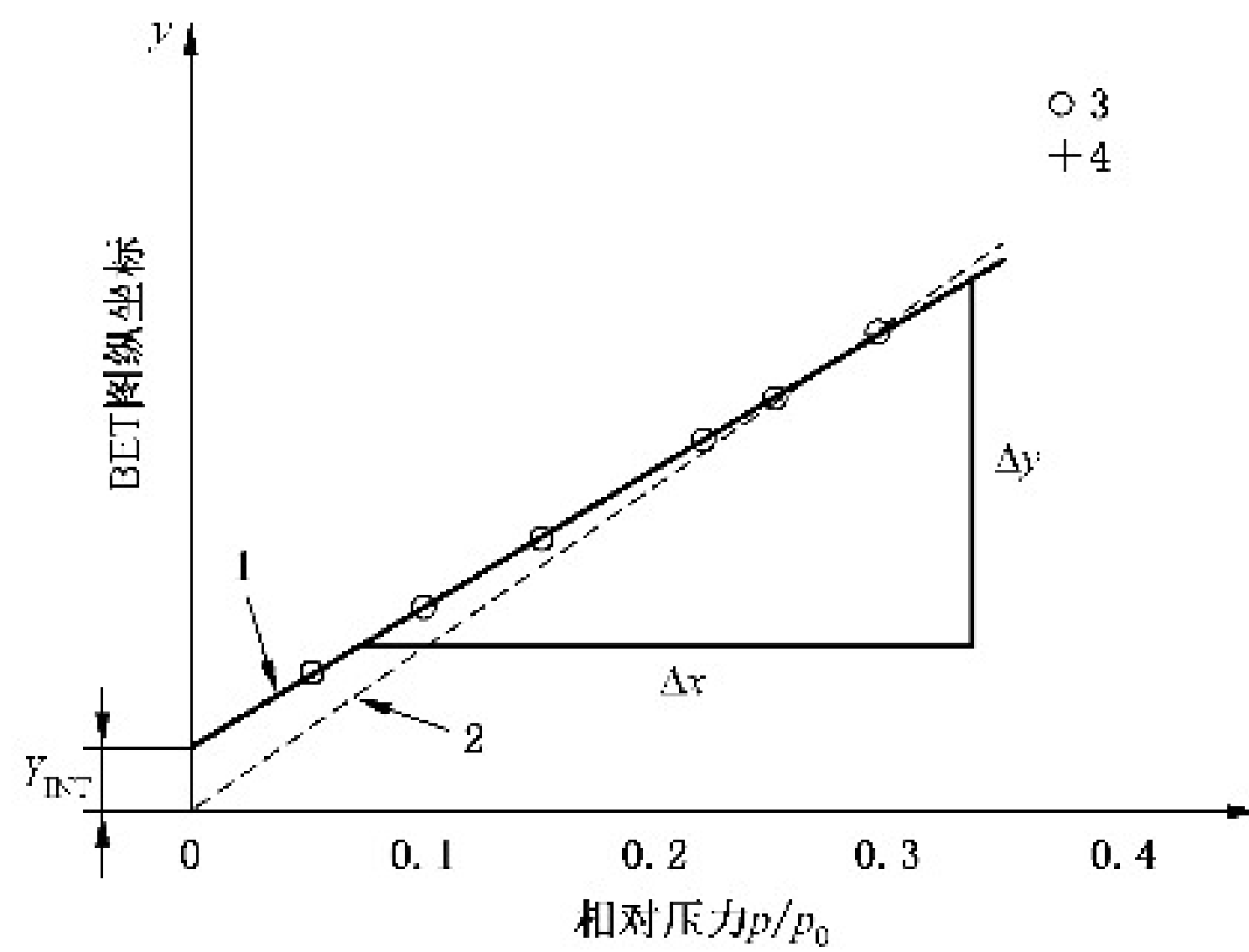


图 3 BET 图

通过一系列相对压力 p/p_0 和比吸附体积 V_a 的测量,由 BET 图和最小二乘法求出斜率 S 和截距 Y_{INT} 值,并推导出单分子层饱和比吸附体积 V_m 和 BET 常数 C 。 V_m 的计算见公式(2)。 C 值表示了吸附剂和吸附质之间的相互作用力,但它不能用作定量计算吸附热。

比表面积 S_{BET} 可通过单分子层饱和比吸附体积 V_m 和每个分子在一个完整的单层上所占有平均面积求出,见公式(3)。

$$V_m = \frac{1}{S + Y_{INT}} \dots\dots\dots(2)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m \sigma N_A}{V_0} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

σ ——87.3 K 时氩气分子的截面积,取值为 $14.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$;

N_A ——阿伏加德罗常量,取值为 $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

V_0 ——标准状况下理想气体摩尔体积,取值为 $22.4 \times 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

计算过程中忽略常数的不确定度,将常数 σ 、 V_0 、 N_A 代入公式(3),得公式(4):

$$S_{BET} = 3.82V_m \dots\dots\dots(4)$$

式中:

S_{BET} ——氩气吸附质量比表面积,单位为平方米每克(m^2/g)。

公式(4)即为液氩温度(87.3 K)下样品吸附氩气分子的比表面积的计算公式。

8.2 不含微孔的石墨烯粉体比表面积计算

具有 II 型和 IV 型吸附等温线的石墨烯粉体的比表面积可用公式(4)计算。BET 图取点范围:相对压力 p/p_0 在 0.05~0.3,均匀取 5 个点以上。BET 图的截距为正值,BET 图拟合直线的相关系数不小于 0.999(可根据 BET 图直线的相关系数值对选取的范围的两端的点做适当取舍),BET 常数 C 为正值。

8.3 含微孔的石墨烯粉体比表面积计算

同时含有微孔和其他孔径的石墨烯粉体的吸附等温线呈现出 I 型和 II 型相结合或 I 型和 IV 型相结合的形状,用公式(4)计算比表面积。但获得的比表面积并不能反映真实的内部比表面积,应视为一种特征或等效的 BET 比表面积。在这种情况下,BET 图的线性范围可能不在 0.05~0.3 的范围内,这时

应报告 BET 图的线性范围。宜在相对压力 p/p_0 为 0.001~0.3 的范围内寻找 BET 图的线性范围(见 7.5),不要使用过低或过高的压力点数据。

只含有微孔的石墨烯粉体材料的比表面积计算不适合用 BET 方法。

8.4 BET 比表面积计算规定

具有 8.2 和 8.3 描述的 4 种吸附等温线的石墨烯粉体的 BET 比表面积的计算均应符合以下规定:

- a) C 值为正值;
- b) 取点范围在 $V_a(1-p/p_0)$ 随着 p/p_0 连续增加的范围内;
- c) 单层吸附饱和比吸附量 V_m 对应的压力点应计入选点范围。

除上述规定外,BET 图直线的相关系数也应不小于 0.999。

含有微孔的石墨烯粉体的 BET 比表面积计算选点过程见附录 E。

9 测量不确定度

为给测量提供合适的背景,宜在测试报告中给出不确定度评估。按照其重要性顺序,为本文件中的所使用的测试方法鉴别重要不确定度来源。报告宜包含不确定度评估以及它们是如何结合起来给出整体扩展不确定度的。

根据仪器、试验条件和实验室人员操作规范的不同,比表面积测量的不确定度差别较大。任何试验步骤的改变都会改变不确定度的组成。一旦测量步骤有改变,就应重新审查不确定度评估。文件的使用者宜参考不确定度评估相关文献的指导。

10 检测报告

检测报告应包括但不限于以下内容。

- a) 本文件编号。
- b) 鉴别测试样品信息:
 - 1) 样品名称;
 - 2) 样品批号;
 - 3) 样品状态。
- c) 测试条件:
 - 1) 样品预处理条件;
 - 2) 测试样品质量;
 - 3) 吸附气体;
 - 4) 脱气温度、脱气时间;
 - 5) 测试温度;
 - 6) 仪器校准用标准物质。
- d) 测试结果:
 - 1) 吸附等温线;
 - 2) BET 比表面积;
 - 3) 测量不确定度;
 - 4) 评价参数:多点测试,BET 图或线性区间,单分子层饱和比吸附量,BET 常数 C,所用分子的横截面积。

- e) 测试实验室信息：
 - 1) 仪器设备型号；
 - 2) 实验室温度、湿度；
 - 3) 操作者；
 - 4) 检测日期。

附录 A

(资料性)

不同吸附质在石墨烯粉体样品表面的吸附行为

A.1 石墨烯粉体样品和吸附质

遴选我国产业化生产的不同类型的石墨烯粉体、不同的吸附质建立对比研究体系,考察不同吸附质分子在石墨烯粉体样品表面的吸附行为。所考察的石墨烯粉体和吸附质见表 A.1。

表 A.1 用于考察不同吸附质分子吸附行为的石墨烯粉体样品和吸附质

石墨烯粉体样品		
石墨烯粉体	选择理由	注意事项
样品 I 机械剥离石墨烯粉体	a) 还原氧化石墨烯(rGO)、机械剥离石墨烯(一类典型的石墨烯纳米片样品)是我国产业化石墨烯粉体产品的主要类型; b) 不同厂家因生产工艺不同,所以还原氧化石墨烯的品型不同,故选择 2 个不同品型的 rGO 粉体样品进行考察	用于考察研究的待测样品应具有良好的均匀性和高温(脱气温度)稳定性
样品 II 还原氧化石墨烯粉体-1		
样品 III 还原氧化石墨烯粉体-2		
吸附质分子		
名称 (测量温度、横截面积取值) ^a	选择理由	技术路线
氮气(N ₂) (液氮温度 N ₂ 吸附、0.162 nm ²)	BET 比表面积测试常用气体,考察是否在石墨烯粉体表面存在不同于理想经典物理吸附的特定吸附	1) 每个石墨烯样品各取 2 个平行样,以 Ar 为吸附质进行 BET 测量,分别重复测试 2 次,验证测试样品的均匀性、稳定性; 2) 选择 1) 中的 1 个平行样,在样品管中不取出,按 Ar-N ₂ -Ar-CO ₂ -O ₂ -Kr-Ar 次序,分别测试各吸附质的比表面积。其中 N ₂ 作为吸附质时重复测试 3 次,以评估是否发生特定吸附或不可逆吸附; 3) 由 2) 中检测结果分析各石墨烯粉体样品对不同吸附质分子的吸附行为
氩气(Ar) (液氩温度 Ar 吸附、0.142 nm ²)	常规惰性气体,认为固体吸附剂材料的表面状态不会影响其吸附行为,应符合理想典型物理吸附模型	
氧气(O ₂) (液氮温度 O ₂ 吸附、0.141 nm ²)	考察是否存在特定吸附	
二氧化碳(CO ₂) (干冰温度 CO ₂ 吸附、0.195 nm ²)	考察是否存在更强的特定吸附	
氪气(Kr) (液氮温度 Kr 吸附、0.202 nm ²)	惰性气体,与 Ar 吸附对比验证	
^a 测量温度和吸附质分子的横截面积取值依据 GB/T 19587—2017 附录 A。		

A.2 测试结果

将表 A.1 中 3 个不同类型的石墨烯粉体各取 2 个平行样,用 Ar 作为吸附质,在液氩温度下用物理吸附仪重复测试 2 次 BET 吸附比表面积,并采用多点法对测试数据进行分析处理,测试结果见表 A.2。

表 A.2 3 个不同类型的石墨烯粉体初始测试样品的 Ar 吸附测试结果

项目	样品 I				样品 II				样品 III			
	平行样①		平行样②		平行样①		平行样②		平行样①		平行样②	
取样量/mg	518.2	517.2	509.2	509.2	544.7	540.3	573.8	577.5	114.5	114.5	101.2	101.2
比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	18.9	19.5	19.9	19.5	180.1	181.1	179.3	178.0	408.8	405.4	406.3	405.6
p/p_0 取点范围	0.05~0.3				0.05~0.3				0.05~0.3			
BET 常数	33.1	36.1	34.4	33.4	90.7	94.1	105.2	97.8	110.8	116.2	125.2	110.2
相关系数	0.999 9	0.999 9	0.999 8	0.999 9	0.999 9	0.999 9	0.999 9	0.999 9	0.999 8	0.999 8	0.999 8	0.999 8

测试完成表 A.2 中的 Ar 吸附试验后,分别选取样品 I 的②号平行样、样品 II 的①号平行样,样品 III 的②号平行样在样品管中不取出,直接进行 N_2 吸附试验,重复测试 3 次,测试结果见表 A.3。

表 A.3 3 个不同类型石墨烯粉体样品的 N_2 吸附比表面积测试结果

项目	样品 I 的②号平行样			样品 II 的①号平行样			样品 III 的②号平行样		
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 1 次	第 2 次	第 3 次
重复测试									
取样量/mg	509.2			537.1			101.2		
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	21.0	21.2	20.5	196.5	188.9	189.7	440.0	439.0	443.8
p/p_0 取点范围	0.05~0.2			0.05~0.25			0.05~0.2		
BET 常数	106.1	95.9	110.5	136.9	116.2	128.5	174.7	186.2	169.7
相关系数	0.999 9	0.999 9	0.999 9	0.999 9	0.999 9	0.999 9	0.999 9	0.999 9	0.999 9

测试完成表 A.3 中的 N_2 吸附试验后,3 个不同类型的石墨烯粉体测试样品再依次按 $\text{Ar}-\text{CO}_2-\text{O}_2-\text{Kr}-\text{Ar}$ 次序为吸附质,比表面积测试结果见表 A.4。

A.3 考察结果分析

由表 A.2 可见,初始石墨烯粉体测试样品具有良好的均匀性和稳定性,且以惰性 Ar 为吸附质,可保证测完吸附等温线进行脱附时将已吸附的氩气分子脱附完全。

3 个不同类型的石墨烯测试样品完成表 A.2 检测后,在样品管中不取出,接着以 N_2 为吸附质重复检测 3 次。测试结果分析如下:

- 将表 A.3 以 N_2 为吸附质与表 A.2 以 Ar 为吸附质的测试结果对比可见,用 N_2 作为吸附质测得的比表面积大于以 Ar 作为吸附质时的比表面积,且样品的比表面积越大,用 N_2 和 Ar 作为吸附质所得比表面积的差值越大,说明 N_2 在石墨烯粉体样品表面形成了不同于物理吸附分子取向的、分子横截面积较小的特定吸附,因而随着同一测试样品的单层饱和吸附量增加,比表面积值随之增大。
- 由表 A.3 测试结果可见,样品 I 和样品 III 的 3 次重复测试结果一致,而样品 II 的 3 次重复测试结果依次为 $196.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $188.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $189.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,第 2 次测试结果明显小于第 1 次,而第 3 次测试结果与第 2 次一致,推断认为:在第 1 次测试时样品 II 表面局部结构可能发生了改变或 N_2 分子占据了样品表面的部分位点未脱附,从而导致第 2 次的测试结果有所减

小,第3次的测试结果与第2次一致,说明样品表面不再发生变化。

3个不同类型的石墨烯粉体测试样品完成表A.3测试后,在样品管中不取出,按Ar-CO₂-O₂-Kr-Ar顺序依次为吸附质进行检测,测试结果见表A.4。

表 A.4 不同吸附质在同一石墨烯粉体样品表面吸附的测试结果

样品号	样品 I 的②号平行样(已测试完成表 A.2 和表 A.3 的同一测试样品)			
取样量/mg	509.2			
吸附质类型	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	p/p_0 取点范围	BET 常数	相关系数
Ar	19.6	0.08~0.25	44.0	0.999 9
CO ₂	25.4	0.04~0.2	7.7	0.999 9
O ₂	18.8	0.04~0.28	76.9	0.999 9
Kr	21.0	0.04~0.2	207.2	0.999 9
Ar	19.9	0.05~0.2	49.9	0.999 9
样品号	样品 II 的①号平行样(已测试完成表 A.2 和表 A.3 的同一测试样品)			
取样量/mg	537.1			
吸附质类型	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	p/p_0 取点范围	BET 常数	相关系数
Ar	166.9	0.08~0.25	114.7	0.999 9
CO ₂	186.3	0.08~0.2	10.6	0.999 9
O ₂	188.3	0.04~0.2	110.4	0.999 9
Kr	193.7	0.04~0.2	470.5	0.999 9
Ar	161.5	0.04~0.2	102.4	0.999 9
样品号	样品 III 的②号平行样(已测试完成表 A.2 和表 A.3 的同一测试样品)			
取样量/mg	101.2			
吸附质类型	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	p/p_0 取点范围	BET 常数	相关系数
Ar	399.8	0.05~0.25	152.6	0.999 9
CO ₂	592.1	0.05~0.2	3.2	0.999 9
O ₂	402.9	0.05~0.2	190.7	0.999 9
Kr	496.0	0.04~0.08	1910.0	0.999 9
Ar	399.1	0.05~0.25	127.5	0.999 9

由表 A.4 的测试结果可见:

- 再次用 Ar 作为吸附质,与初始样品的 Ar 吸附相比:样品 I 的 S_{BET} 基本保持不变;样品 II 的 S_{BET} 由约 $180.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 变为 $166.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,降低约 7.8%,样品 III 的 S_{BET} 由约 $405.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 变为 $399.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,降低约 1.4%,进一步说明前一步的 N₂ 吸附使样品 II 和样品 III 表面的结构发生了局部改变或者 N₂ 吸附分子占据了部分位点未脱附。
- 由后续依次用 CO₂-O₂-Kr-Ar 作为吸附质分子测试结果可见:对于样品 I 和样品 III,CO₂ 作为吸附质的比表面积值明显大,说明 CO₂ 在样品表面形成特定吸附,但最后一次 Ar 吸附 S_{BET} 保

持一致,说明被吸附的 CO_2 、 O_2 均完全脱附;样品Ⅱ最后的 Ar 吸附 S_{BET} 变小(由 $166.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 变为 $161.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),说明被吸附的 CO_2 或 O_2 在吸附过程可能与 N_2 的吸附行为类似,也占据了部分吸附位点未脱附。

- c) 考察发现,Kr 作为吸附质在测试石墨烯粉体样品的比表面积时,仅样品Ⅰ的测试数据线性良好,而样品Ⅱ和样品Ⅲ的线性差,且 Kr 通常是用于极低比表面积固态物质的测量,故认为 Kr 不适合用作石墨烯粉体 BET 比表面积测试的通用吸附质,必要时可用于石墨烯纳米片比表面积测量。

附录 B

(资料性)

不同类型石墨烯粉体样品吸附热的研究

B.1 不同类型石墨烯粉体氮气和氩气比表面积测试

考察附录 A 中的样品 II 和 III 分别用氮气(N₂)和氩气(Ar)作为吸附质的比表面积(见表 B.1),样品 II 和 III 的 N₂ 吸附比表面积和 Ar 吸附比表面积的重复性均好,说明样品在测试过程具有良好的稳定性;但样品 II 和 III 的 N₂ 吸附比表面积均明显高于 Ar 吸附比表面积,样品 II 的 N₂ 相比 Ar S_{BET} 增量百分比为 9.7%,样品 III 的 N₂ 相比 Ar S_{BET} 增量百分比为 10.6%,说明样品 II 和 III 表面均有极性基团,极性基团和 N₂ 的四级矩相互作用发生了特定吸附,导致 N₂ 比表面积值变大,但此特定吸附是可完全脱附的,所以样品的三次重复实验结果相同。对样品 II 和 III 进行羟基化处理(得到样品 II-OH 和 III-OH)进一步考查表面极性基团变化对比表面积结果的影响(见表 B.1),结果发现样品 II 羟基化之后 N₂ 相比 Ar S_{BET} 增量百分比减小 2.6%,样品 III 羟基化之后增量百分比增加 17.0%,说明样品 II 羟基化之后 N₂ 和样品的相互作用力减弱,而样品 III 羟基化之后 N₂ 和样品的相互作用力增强。

表 B.1 还原氧化石墨烯粉体表面羟基化前后氮气和氩气测试的 BET 比表面积

样品	吸附质	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	N ₂ 相比 Ar S _{BET} 增量百分比
II	N ₂	3 个平行样测试:206.7,207.0,206.6(平均值 206.8)	9.7%
	Ar	3 个平行样测试:187.5,190.0,189.9(平均值 188.5)	
II-OH	N ₂	192.9	7.1%
	Ar	180.2	
III	N ₂	3 个平行样测试 454.0,446.3,450.7(平均值 450.3)	10.6%
	Ar	3 个平行样测试 408.5,407.1,405.3(平均值 407.0)	
III-OH	N ₂	391.1	27.6%
	Ar	306.6	

B.2 不同类型石墨烯粉体氮气和氩气吸附热研究

为了定量表示特定吸附对样品和吸附质相互作用大小的影响,考查了样品 II、III 以及 II-OH、III-OH 吸附 N₂ 和 Ar 的吸附热。

测试四个样品分别在 291 K、273 K、201 K 下吸附 N₂ 和 Ar 的吸附等温线,将吸附等温线拟合后结合吸附热计算公式得到样品对 N₂ 和 Ar 的等量吸附热曲线,见图 B.1 和图 B.2。

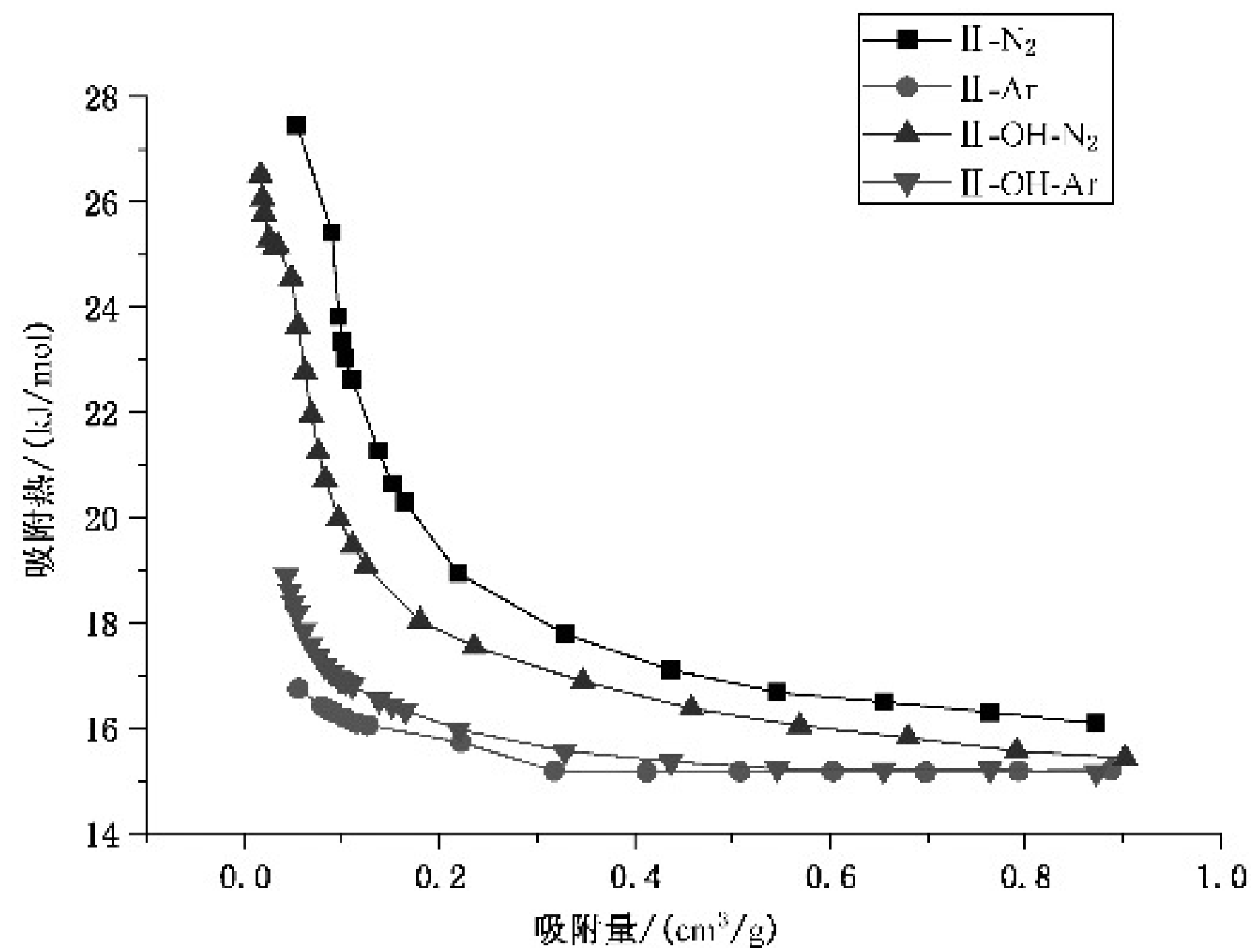


图 B.1 还原氧化石墨烯粉体 II 和 II-OH 吸附氮气和氩气的等量吸附热

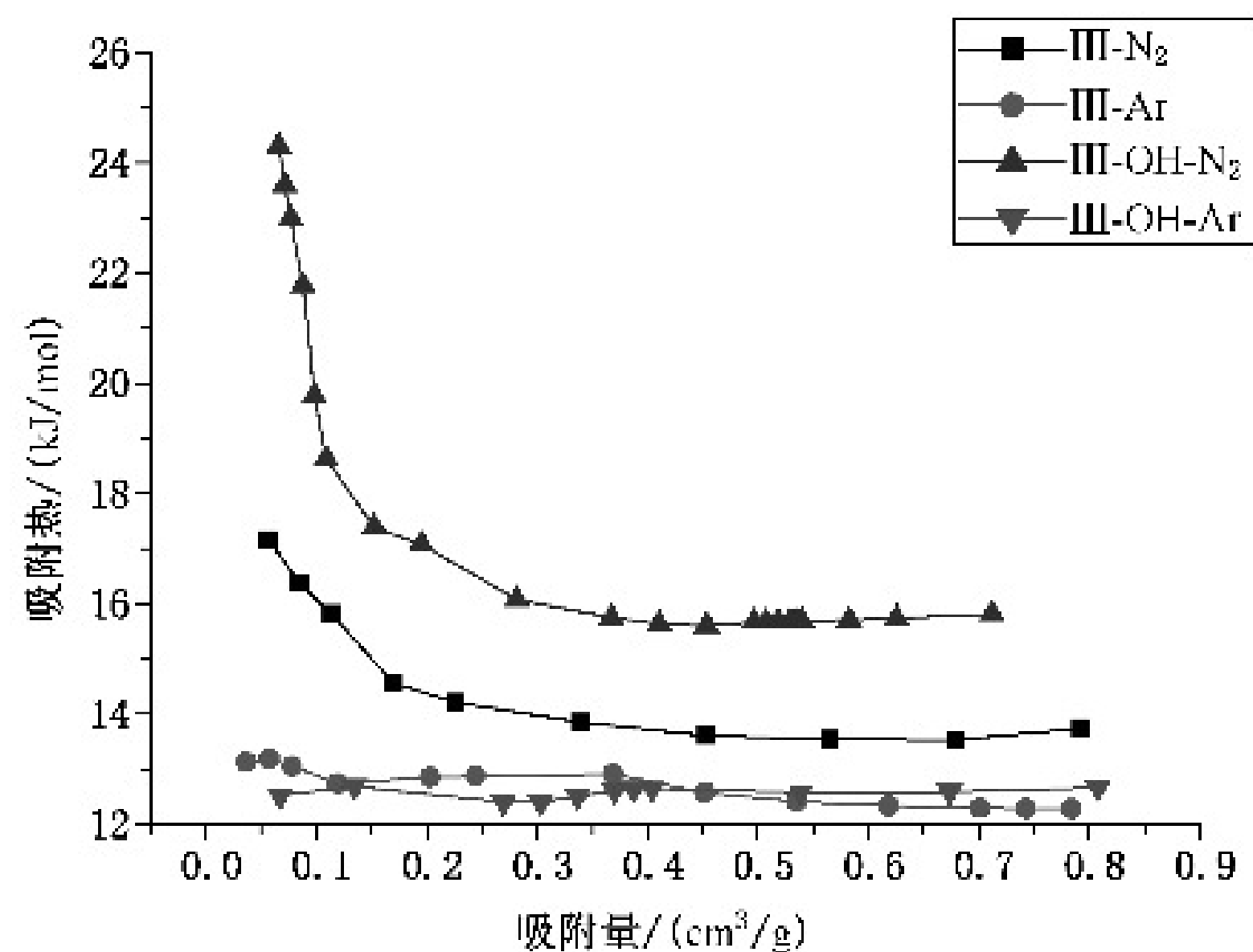


图 B.2 还原氧化石墨烯粉体 III 和 III-OH 吸附氮气和氩气的等量吸附热

图 B.1 显示样品 II 和 II-OH 对 N_2 的等量吸附热均高于对 Ar 的定量吸附热,证实了样品 II 和 II-OH 对 N_2 都存在特定吸附;样品 II 和 II-OH 对 Ar 的等量吸附热几乎相等,证实了用惰性气体 Ar 作为吸附质时,Ar 对样品表面的极性基团不敏感,不发生特定吸附。

图 B.2 显示样品 III 对 N_2 的等量吸附热略高于对 Ar 的等量吸附热,而 III-OH 对 N_2 的等量吸附热明显高于对 Ar 的等量吸附热,表明样品 III 羟基化前后对 N_2 吸附时均存在特定吸附,羟基化之后特定吸附增强;样品 III 和 III-OH 对 Ar 的等量吸附热几乎相等,证实了样品 III 和 III-OH 对 Ar 吸附均为非特定吸附。

由图 B.2 和表 B.1 可见,样品对 N_2 的等量吸附热与比表面积(S_{BET})增量变化趋势一致,如样品 III-OH 与样品 III 相比,对 N_2 的等量吸附热明显高,同样其 N_2 相比 Ar 的比表面积增量百分比也明显高,从而进一步证实了用 N_2 和 Ar 等量吸附热的差值可定量表示特性吸附的大小。

B.3 小结

对于表面无修饰、无极性基团的石墨烯粉体材料,用液氩温度(87.3 K)下的 Ar 和液氮温度下(77.3 K)的 N_2 为吸附质测量 S_{BET} 时,材料和吸附质之间发生的吸附均为非特定吸附,这种情况下两种吸附质均

可选择使用。对于含有极性基团的吸附剂,由于吸附剂和氮气分子的四极矩相互作用发生特定吸附,吸附 N_2 的吸附热显著高于吸附 Ar 的吸附热,氮分子倾向于相互垂直作用于极性基团的表面,导致氮气分子的横截面积值减少,测量得到的比表面积值偏大,这时宜选择氩气分子作为吸附质来测定材料比表面积。

附录 C

(资料性)

比表面积和样品取样量的关系 测试示例

C.1 机械剥离石墨烯粉体比表面积和样品取样量的关系

试验样品：机械剥离石墨烯粉体。

测试仪器：ASAP2460 比表面积和孔隙度分析仪。

试验内容：考查了样品取样量分别为 0.02 g, 0.035 g, 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g 时对应的氩气吸附 BET 比表面积(见图 C.1)。

试验条件：脱气温度 150 °C, 脱气时间 10 h。

BET 线性范围：0.05~0.3。

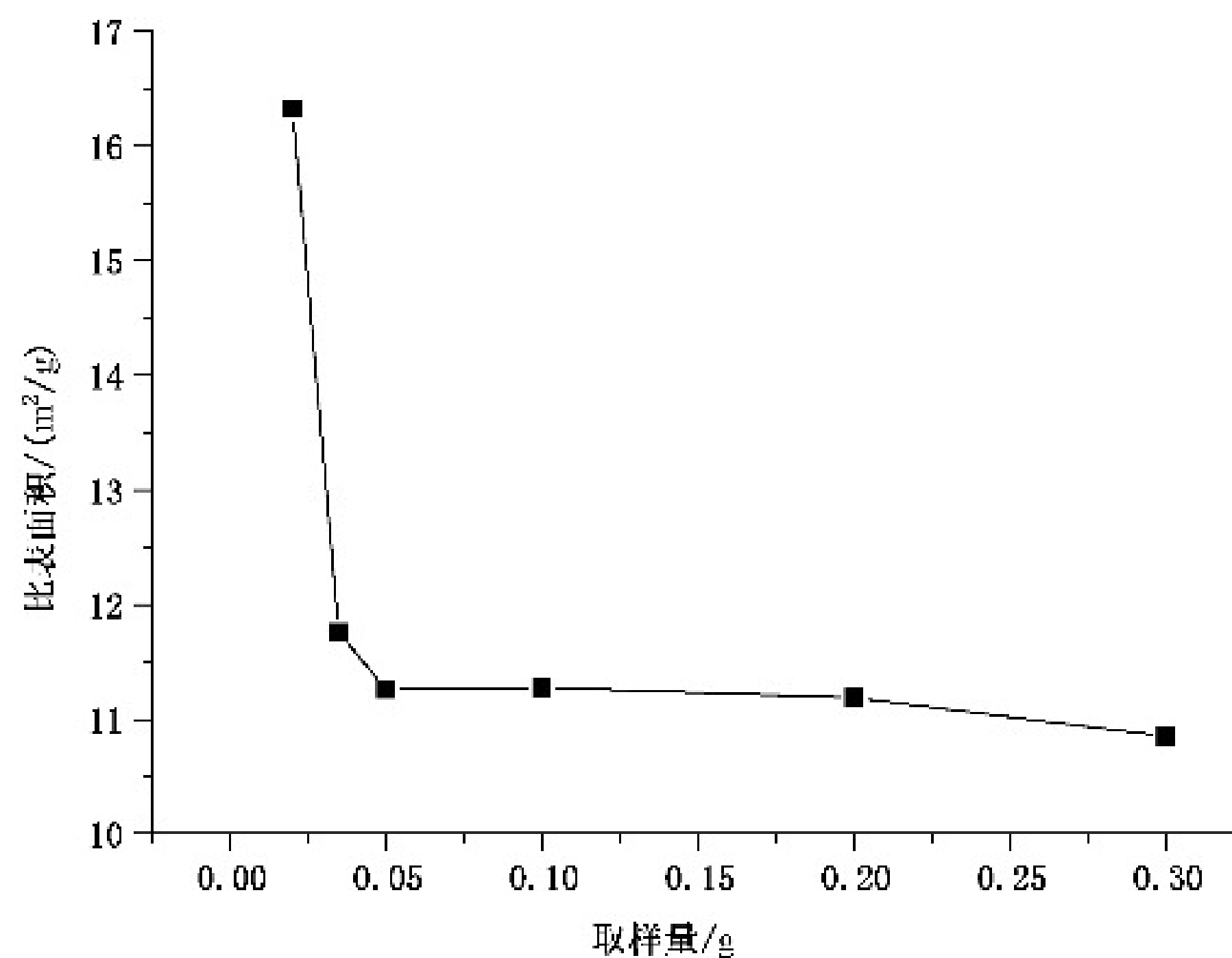


图 C.1 机械剥离石墨烯粉体氩气吸附 BET 比表面积和取样量的关系图

从图 C.1 中可看出该机械剥离石墨烯粉体氩气吸附 BET 比表面积在取样量大于 0.05 g 时比表面积测试结果趋于稳定,所以测试取样量大于 0.05 g。为了保证比表面积结果有 3 位有效数字,建议取样量至少 0.1 g。

C.2 还原氧化石墨烯粉体比表面积和样品取样量的关系

试验样品：还原氧化石墨烯粉体。

测试仪器：ASAP2460 比表面积和孔隙度分析仪。

试验内容：考查了样品取样量分别为 0.01 g, 0.025 g, 0.035 g, 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g, 0.5 g 时对应的氩气吸附 BET 比表面积的值(见图 C.2)。

试验条件：脱气温度 150 °C, 脱气时间 10 h。

BET 线性范围：0.05~0.3。

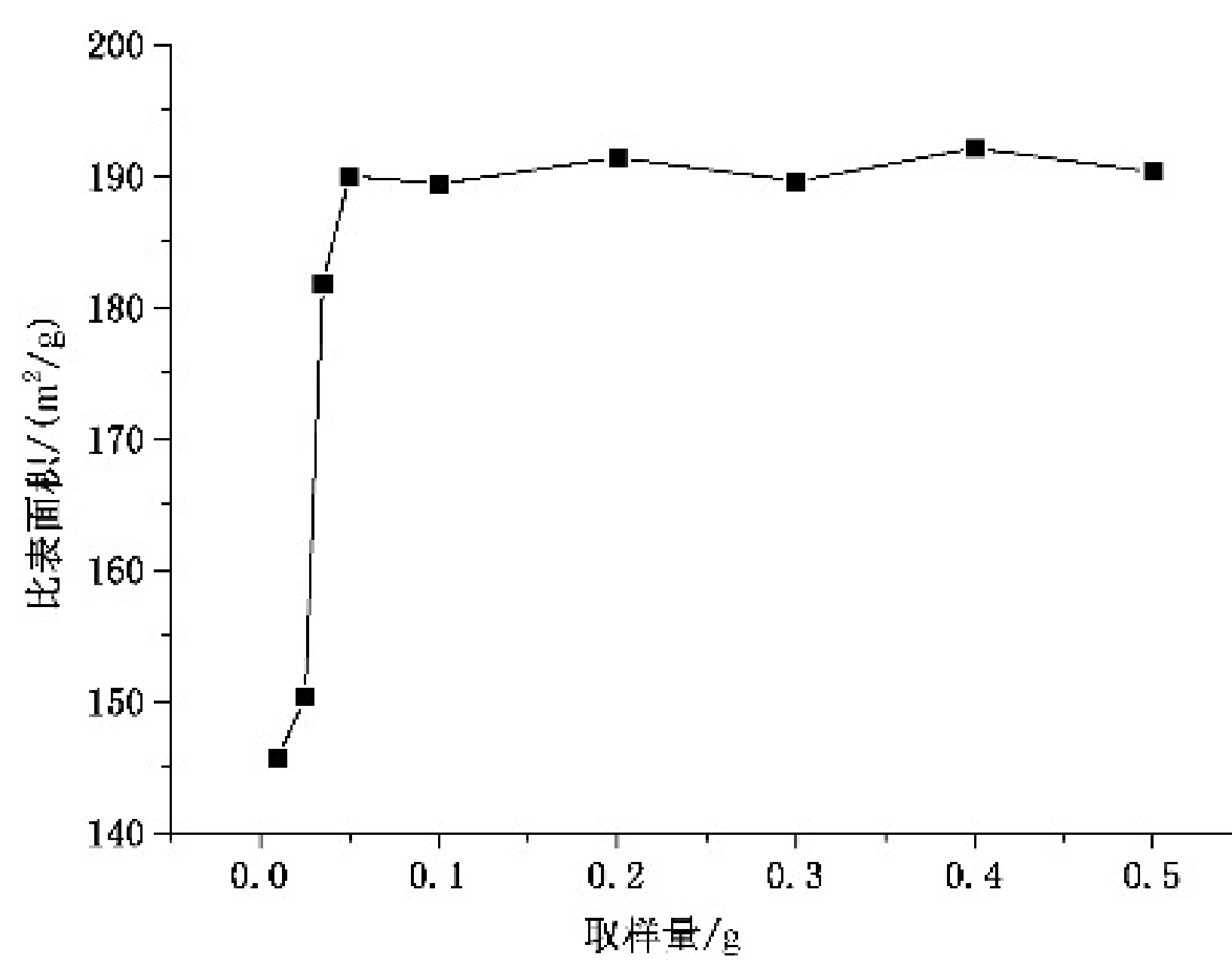


图 C.2 还原氧化石墨烯粉体氩气吸附 BET 比表面积和取样量的关系图

从图 C.2 中可看出该还原氧化石墨烯粉体氩气吸附 BET 比表面积在取样量大于 0.05 g 时比表面积趋于稳定,所以测试取样量大于 0.05 g。为了保证比表面积结果有 3 位有效数字,建议取样量至少 0.1 g。

附录 D

(资料性)

热重分析确定测试样品的脱气温度 测试示例

试验样品:还原氧化石墨烯粉体。

测试仪器:NETZSCH TG 209F3。

试验内容:还原氧化石墨烯粉体的热稳定性测试(结果见图 D.1)。

试验条件:在 N_2 气氛下(氮气流速 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$),从 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温到 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

样品质量:2 mg。

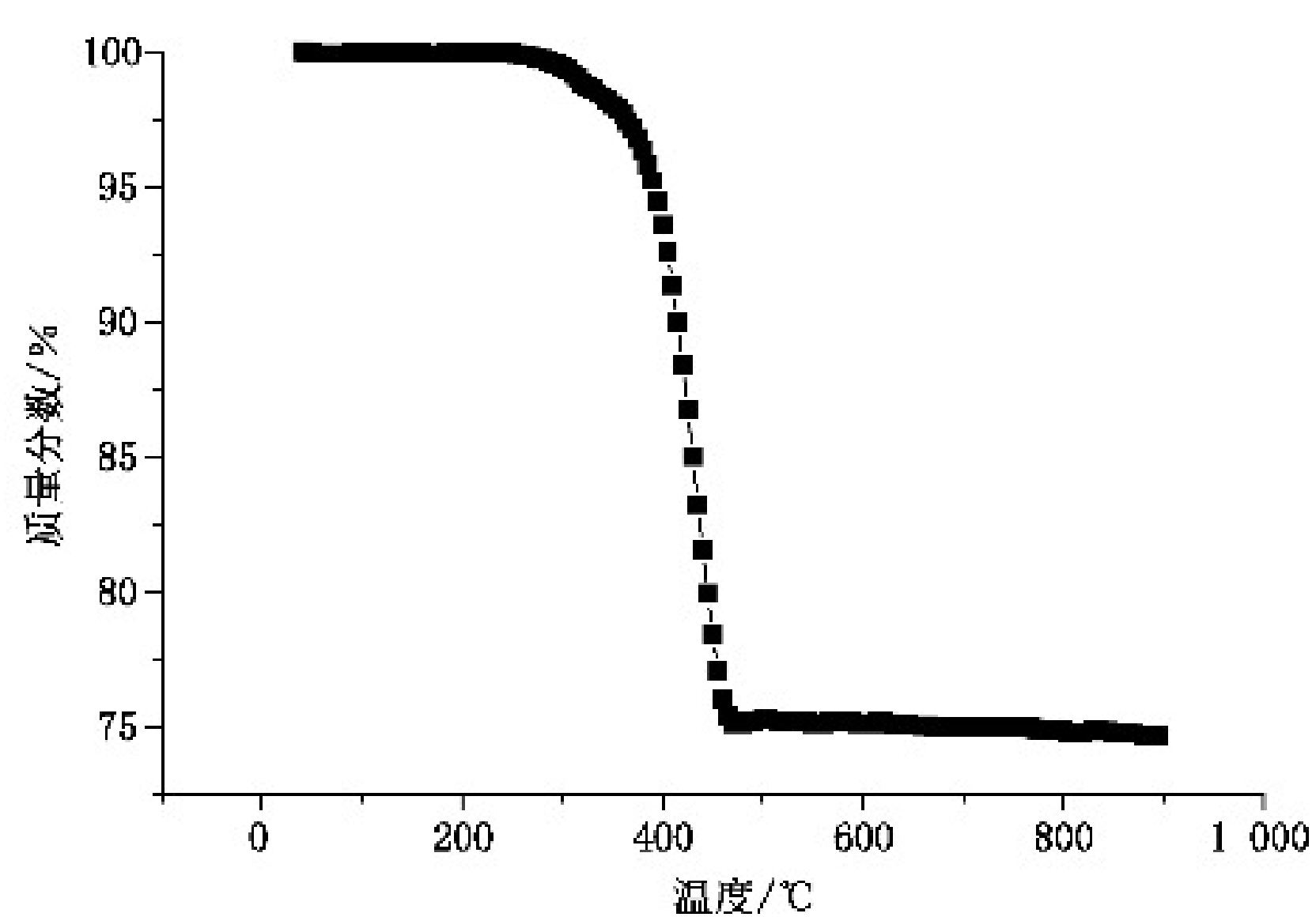


图 D.1 还原氧化石墨烯粉体在氮气气氛下的热失重图

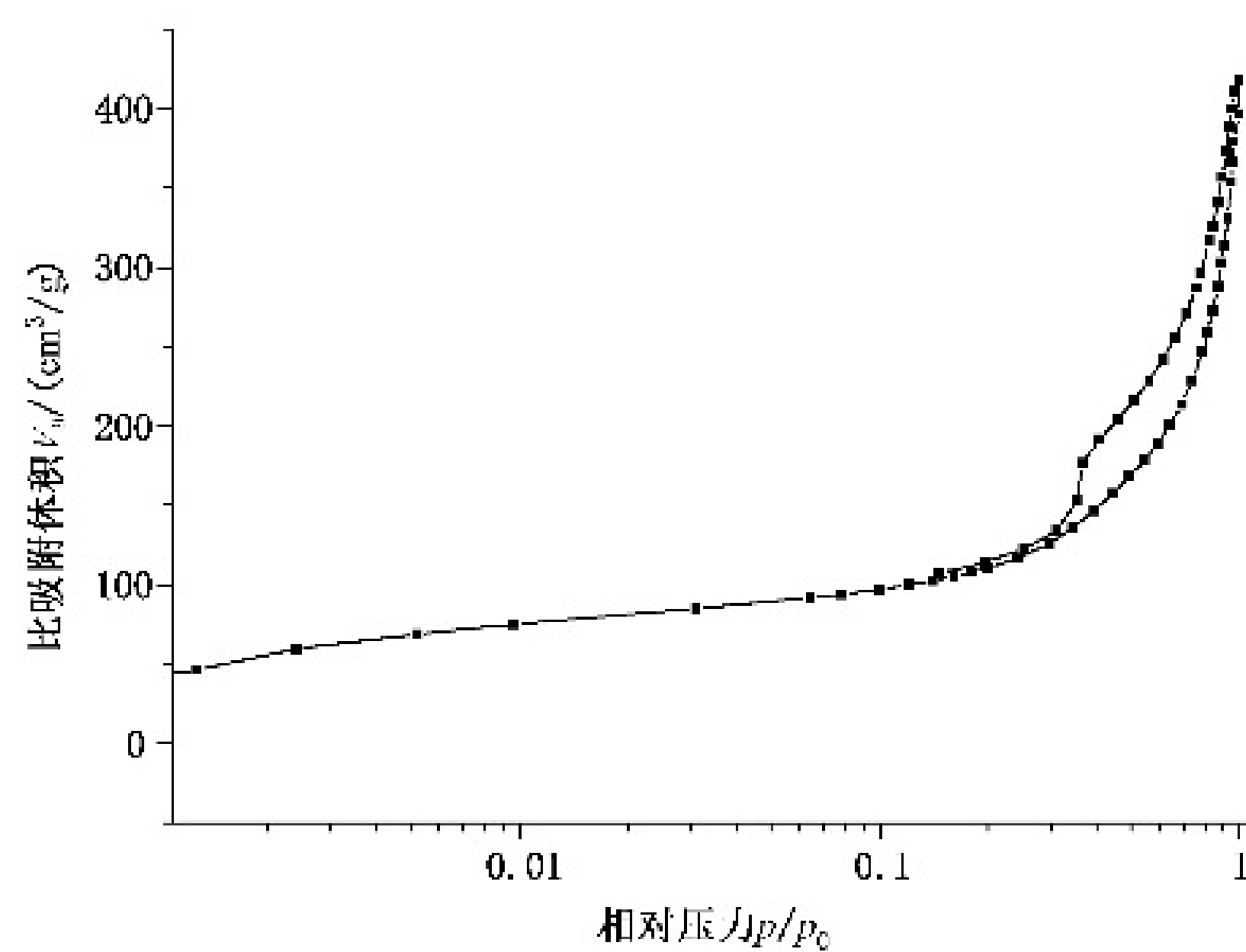
利用热重软件计算出图 D.1 样品的起始热失重温度为 $283.6 \text{ }^\circ\text{C}$,建议该石墨烯粉体的最高脱气温度比起始失重温度低 $30 \text{ }^\circ\text{C}$,最高脱气温度为 $250 \text{ }^\circ\text{C}$,实际试验时脱气温度可以低于 $250 \text{ }^\circ\text{C}$,但要适当延长脱气时间。

附录 E

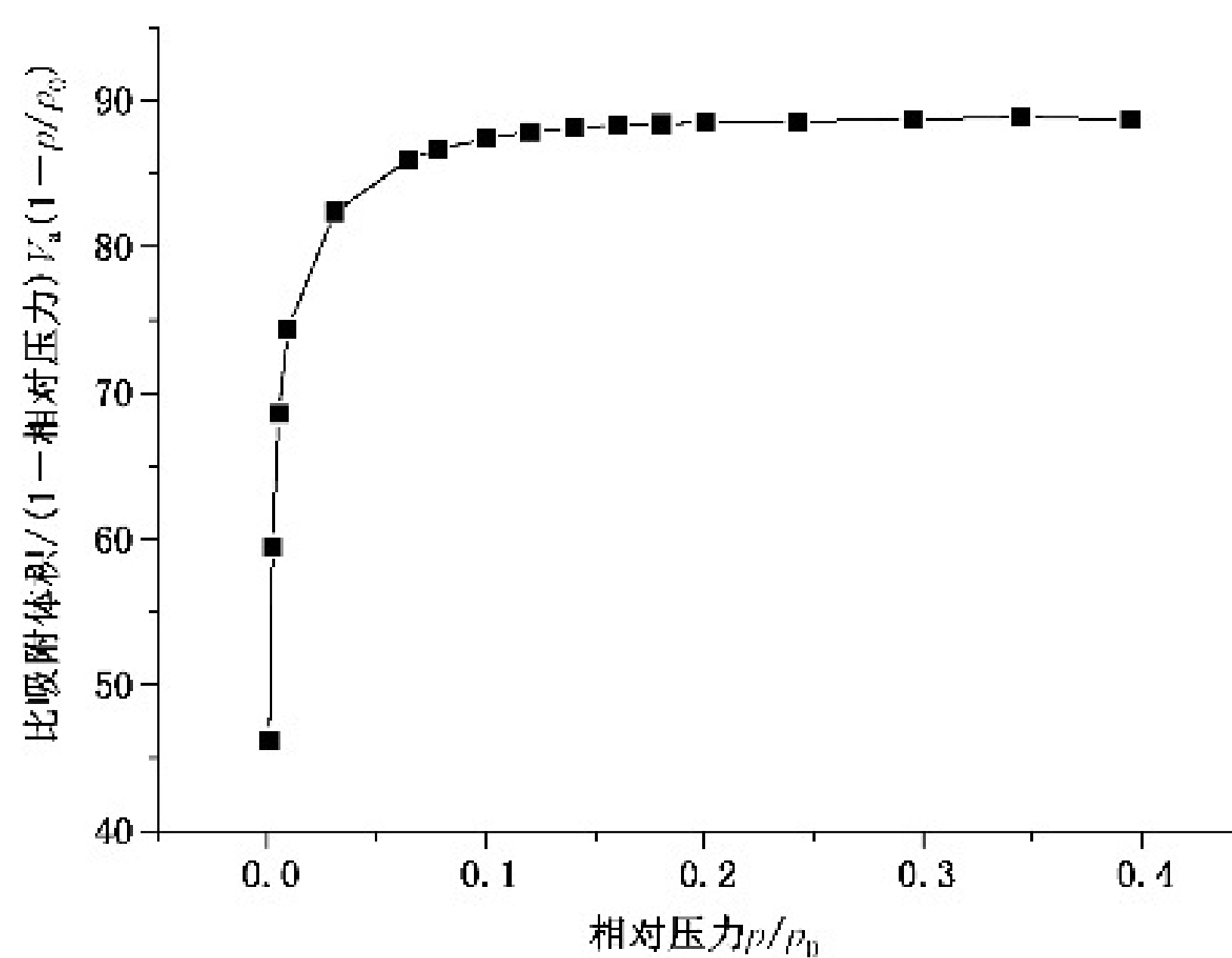
(资料性)

含有微孔的石墨烯粉体的 BET 比表面积计算选点过程

含有微孔的石墨烯粉体的 BET 比表面积计算选点过程见图 E.1。

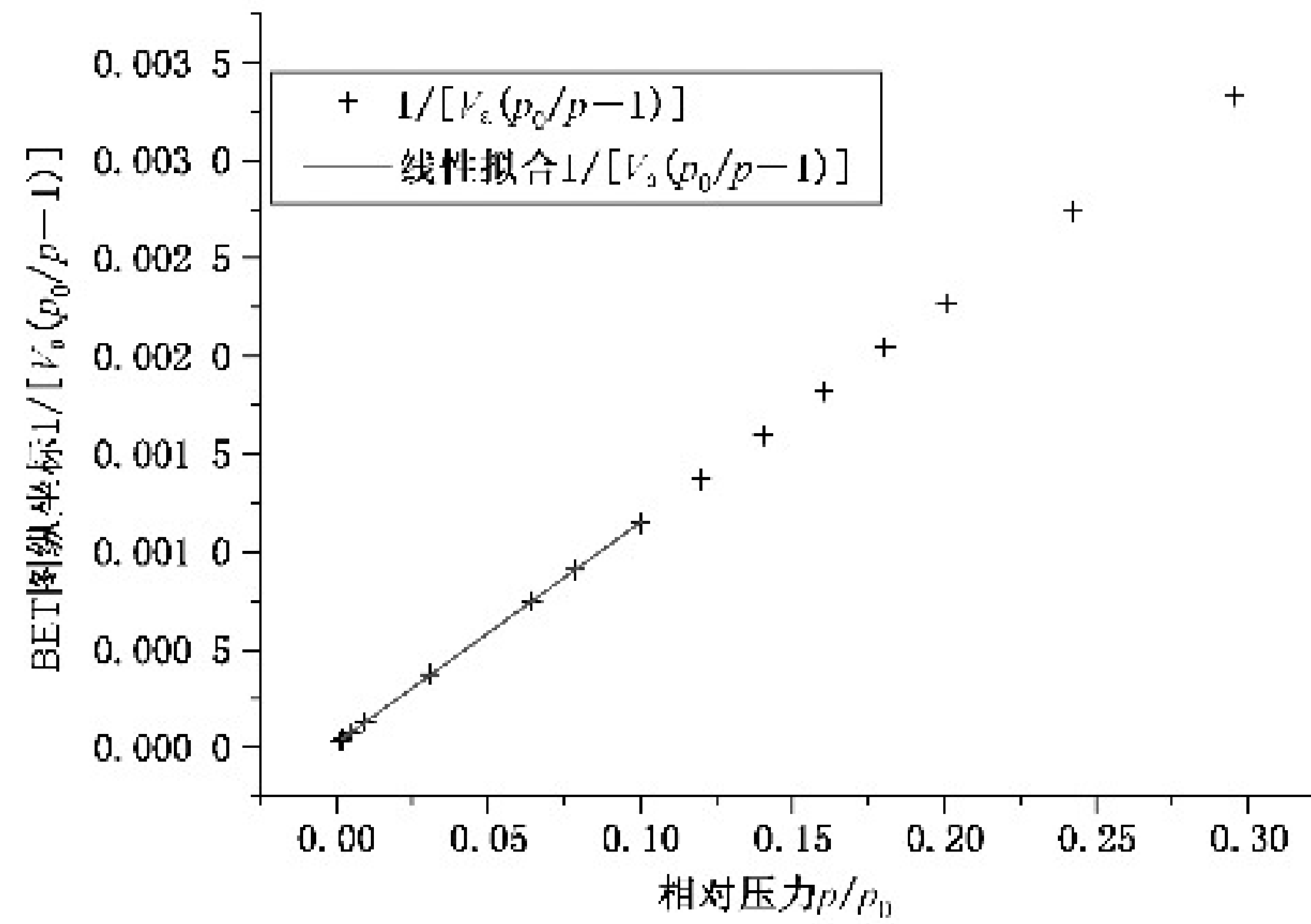


a) 87.3 K 下氮气在含微孔石墨烯粉体上的吸附等温线(横坐标为对数坐标)



b) 在图 a) 中所示氮气等温线的 $V_a(1-p/p_0)$ 对 p/p_0 曲线图

图 E.1 液氮温度下氮气在含微孔的石墨烯粉体上吸附等温线 BET 比表面积计算过程图



c) 根据分图 a)和 b)绘制的液氮温度下氩气吸附等温线的 BET 图

图 E.1 液氮温度下氩气在含微孔的石墨烯粉体上吸附等温线 BET 比表面积计算过程图 (续)

图 E.1 a)中 87.3 K 下氩气在含微孔石墨烯粉体的吸附等温线在低压部分有较高的吸附量表明样品含有微孔,在中高压部分具有 IV 型等温线的特征。在计算 BET 比表面积时先绘制图 E.1 b) $V_s(1-p/p_0)$ 对 p/p_0 曲线图,选取图中 $V_s(1-p/p_0)$ 随着 p/p_0 连续增加的范围 0.001~0.1,在此范围内选点绘制图 E.1 c)BET 图,保证 C 值为正值以及 BET 图拟合直线的相关系数不小于 0.999,根据这两个参数调整所选取的点,计算结果中核查单层吸附饱和比吸附量 V_m 对应的相对压力点是否在选点范围内,如果不在,继续调整选点范围,直到满足 8.4 的规定。

参 考 文 献

- [1] GB/T 19587—2017 气体吸附 BET 方法测定固态物质比表面积
- [2] GB/T 30544.13—2018 纳米科技 术语 第 13 部分:石墨烯及相关二维材料
- [3] ISO 80000-1:2009 Quantities and units—Part 1:General
- [4] JELINEK, L., KOVATS, E.S. True surface areas from nitrogen adsorption experiments. *Langmuir* 1994, 10, pp. 4225-4231
- [5] GALARNEAU, A., DESPLANTIER, D., DUTARTRE, R. DI RENZO, F. Micelle-templated silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation. *Micropor. Mesopor. Mat.* 1999, 27, pp. 297-308
- [6] RAOUF SH. MIKHAIL 1 AND STEPHEN BRUNAUER. Surface Area Measurements by Nitrogen and Argon Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1975, 52, 572-577
- [7] S.J.格雷格, K.S.W.辛. 吸附、表面积与孔隙率[M]. 高敬琮等, 译. 北京: 化学工业出版社, 1989: 12-13
- [8] SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [IUPAC Recommendations 1984]. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, pp. 603-619. Available (2017-11-14) at: <http://media.iupac.org/publications/pac/1985/pdf/5704x0603.pdf>
- [9] ROUQUEROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIDGE, C. W., EVERETT, D. H., HAYNES, J. H., PERNICONE, N., RAMSAY, J. D. F., SING, K. S. W., UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids [IUPAC Recommendations 1994]. *Pure Appl. Chem.* 1994, 66, pp. 1739-1758. Available (2017-11-14) at: <http://media.iupac.org/publications/pac/1994/pdf/6608x1739.pdf>
- [10] Matthias Thommes; Katsumi Kaneko; Alexander V. Neimark; James P. Olivier; Francisco Rodriguez-Reinoso. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution [IUPAC Technical Report 2015]. *Pure and Appl. Chem.* 2015, 87 (9), pp. 1051-1069
- [11] 闫晓英, 高原, 郭延军. 氮气吸附静态容量法测定固体材料比表面积不确定度评定. *计量学报*, 2017, 38(5), 543-547
- [12] D. DOLLIMORE, P. SPOONER, A. TURNER. The bet method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas. *Surface Technology*, 1976, 4, 121-160
-