用Micromeritics 3Flex表征碳的特性

Dr. Darren Lapham, MCA Services, Cambridgeshire, UK.

本应用笔记描述了使用Micromeritics 3Flex微孔分析仪分析炭黑样品的全气体吸附/解吸等温线。根据等温线，可以确定样品的BET比表面积，微孔、介孔和较小的大孔孔径的分布，以及孔体积和孔面积。

在许多行业和应用中，碳的使用都是非常普遍的。碳，通常被称为炭黑，在一系列能源生产和存储设备中发挥着重要的作用，例如可充电电池、燃料电池和超级电容器。它们可用作电催化剂、催化剂载体和膜材料。它们可能以纯碳，或者掺杂/浸渍各种金属氧化物或贵金属的形式存在。目前，活性炭、炭黑、碳纳米管、石墨烯、石墨等形式的碳的使用都在探索或利用中。

电极孔隙率的优化是至关重要的，因为它直接影响电极内电解质的传输、活性电极位点的数量和可用性、电极电导率以及载流子种类的嵌入。通过减少孔隙堵塞，也可以最大化可循环性。

BET比表面积和总孔体积是表征正极和负极材料的常用测量方法。然而，原材料、中间体和成品电极的多孔特性的重要性不仅限于此：还必须考虑孔径大小分布和孔面积，这将为材料多孔特性提供更全面的理解。

本应用笔记分析了三种商业上可用的炭黑粉末，它们因以其导电性能而闻名，主要用于电池应用。样品的氮气吸附和解吸等温线是在微孔设备Micromeritics 3Flex仪器上进行测量的。样品首先使用Micromeritics VacPrep仪器在300 ºC的极度真空条件下（< 100毫托）脱气6小时，然后转移到3 Flex上，在300 ºC的真空条件下继续脱气16小时。样品在77 K的温度下进行分析，每个样品管都使用等温夹套，分析结束时用He气测量自由空间。

吸附等温线是通过对注气法进行组合来测定的。使用固定注气选项，在0.005 P/Po之前注气量为1 cc/g STP，平衡间隔时间为45秒，在0.005-0.01 P/Po时，注气量为0.5cc/g STP，平衡间隔时间为30秒。剩余的直到0.995 P/Po的吸附等温线，以及随后的降至0.05 P/Po脱附等温线，是采用增量注气法进行测量的。分析后对样品进行称重，并在报告生成前将质量应用于分析文件。图1为线性等温线图，图2为对数等温线图。对数图对于快速确定等温线微孔区域内吸附的差异特别有用。

图1 等温线线性图

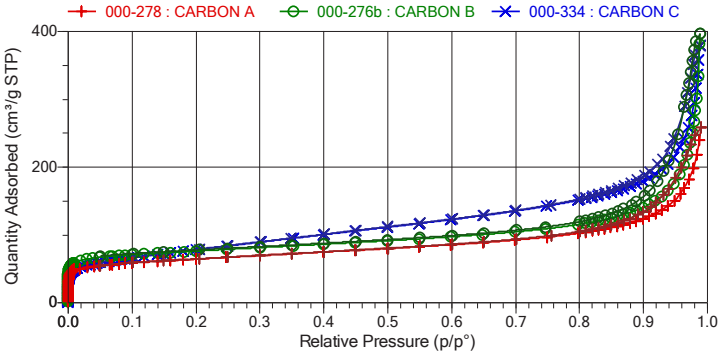
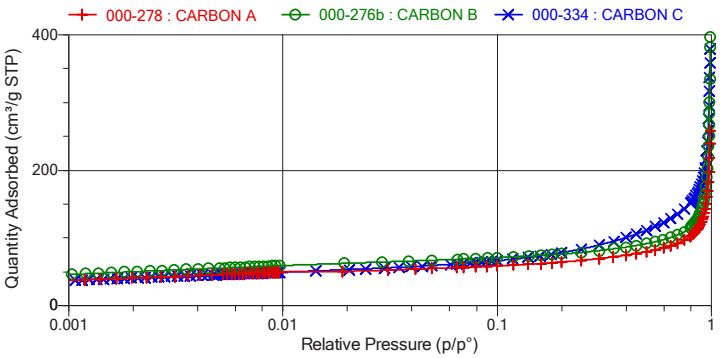


图2 等温线对数图



micromeritics®

使用Micromeritics Microactive软件选择最合适的方法和模型来确定孔面积、孔体积和尺寸数据。下表总结了表征材料多孔性的重要数据，将样品按BET比表面积增加的顺序标记为A到C。

	Carbon A	Carbon B	Carbon C
BET Surface area (m^2/g)	228	276	279
t-plot micropore surface area (m^2/g)	111	159	22
t-plot external surface area (m^2/g)	117	116	257
Single point adsorption volume at 0.985 P/Po (cm^3/g)	0.42	0.60	0.58
BJH desorption pore volume pores 2-150 nm diameter (cm^3/g)	0.34	0.53	0.54
BJH desorption average pore size (nm)	12.8	20.1	10.0
DFT pore volume in pores ≤ 1 nm width	0.08	0.06	0.03

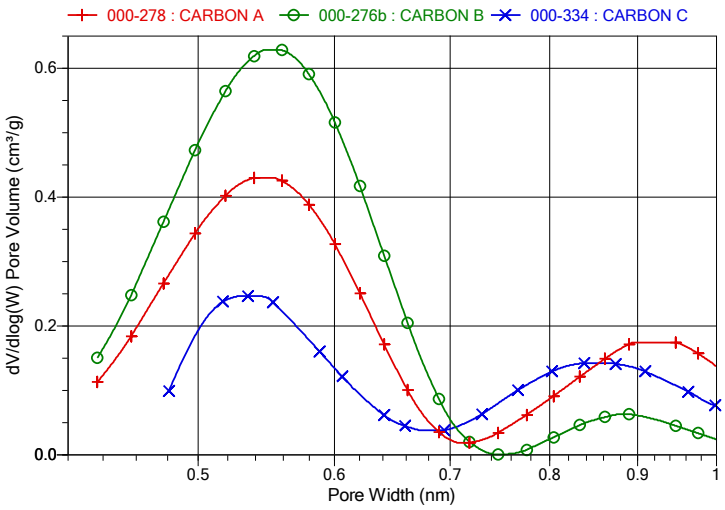
在分析碳材料时，普遍报道BET表面积。进一步构建de Boer t-plot模型，可以计算微孔面积对总比表面积的贡献。采用二维DFT模型可以解释碳孔几何形状中纵横比的变化。孔径、孔体积和表面积数据通过多种方法报告：DFT应用于微孔（直径< 2nm）范围内，孔径分布如图3所示。如图4所示，BJH法应用于介孔(直径为2- 50nm)和较小的大孔（直径为50 - 150 nm）范围。

碳B和碳C的BET表面积几乎相同，而碳A的BET表面积要低17%。然而，孔径和孔体积分布、微孔程度以及比表面积的来源却是截然不同的。

考虑到比表面积，t-plot数据特别有用：碳C微孔面积对总比表面积的贡献最小，大约8%的总比表面积位于微孔内。另一方面，碳A和碳B的微孔面积对总表面积的贡献更为均等，分别为49%和58%。

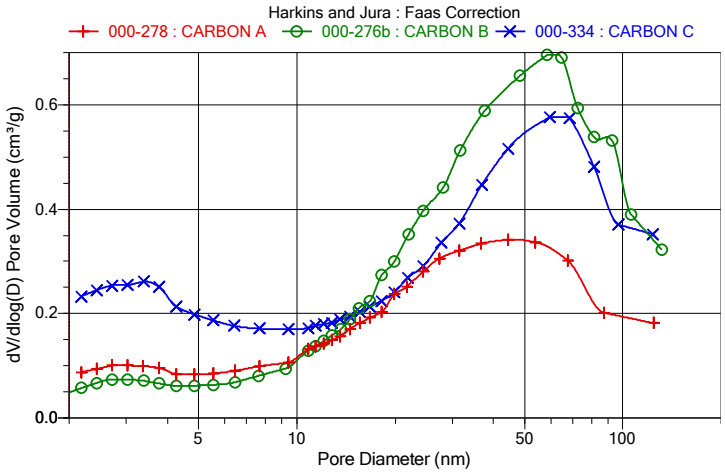
孔径大小对碳的许多应用都是至关重要的，因为它通常能够直接影响性能，并且除了孔面积之外，还可以通过孔径和孔体积的分布来考虑。使用DFT方法对微孔进行研究，结果表明孔径分布相似。然而，值得注意的是，碳A具有最高的微孔体积，大多数微孔位于特别小的孔中（< 0.7 nm的宽度）。碳C具有最低的微孔体积，孔径存在两个尺寸范围之间：< 0.7 nm和> 0.7 nm的宽度，并且每个范围内的体积相似。就微孔尺寸和体积而言，碳B都可以被认为是位于中间水平的。

图3 DFT dV/dlog(W)孔体积vs.孔径



除了微孔之外，还必须考虑介孔和大孔的范围，特别是因为这些孔通常以“运输孔”的形式存在，从而可以提供进入多孔网络中的任何微孔的途径。BJH孔径模型在这方面特别有用。尽管碳A的孔体积远低于碳B和C，但所有三种碳的孔径都在直径2-150 nm的范围内。虽然碳B和碳C的孔体积非常相似，但碳B中的平均孔径是碳C的两倍。

图4 BJH脱附dV/dlog(D)孔体积



尽管BET比表面积相似，但在孔径和孔体积上存在一些非常显著的差异，这可能会对碳的性能产生深远的影响。

微孔和介孔/大孔数据的分离非常重要。碳A和碳B较高的微孔率可以缩短通过材料的扩散途径，从而加快电子传递，提高电导率，以及丰富的电化学过程的活性位点。相反，位于特别小的孔内的较高的微孔体积，例如碳B，可能会使材料在使用过程中更容易发生孔堵塞，从而缩短使用寿命。碳C中相对缺乏微孔，表明该材料不容易发生孔堵塞。介孔和大孔通常提供通向微孔的基本途径：因此，如果最小的微孔本身不限制扩散，则可以预期碳B可以显示出改善电荷载流子物种（例如Li^+）进出活性位点的传输过程。

由于具有客观的介孔率，碳C有望显示出良好的载流子传输特性，但由于其微孔率相对缺乏，因此，其活性位点的浓度可能较低。最佳的碳选择很可能取决于精确的应用。例如，碳A可能更适合于锂离子电池的阴极，其中需要在微孔和介孔之间取得平衡并控制微孔尺寸。当需要掺杂，例如金属物种时，它也是一个很好的选择。碳C似乎特别适合在各种器件类型的中制作阳极，在这些器件中，高比表面积将提供快速的电荷载流子转移。碳B可用于制造阳极或阴极，但特别小的微孔对系统性能的影响还需要进一步研究。

了解孔隙率的关键差异对于理解碳材料的选择、应用和性能是至关重要的。只有收集整个等温线，并通过应用各种孔模型来考虑，才能实现这一点。

About Dr. Lapham:

Darren Lapham博士自2002年以来一直担任MCA Services (英国合同分析实验室和物理材料表征咨询公司)的运营经理。Darren专门研究气体吸附，汞孔隙率测定和化学吸附技术。Darren于2000年获得埃塞克斯大学的物理化学博士学位，并在格林威治大学和剑桥大学从事了博士后研究，致力于半导体、固态气体传感器和可充电电池技术的研究。目前，Darren正在研究药物和电池组件的物理特性。