

## Application of BET, BJH, and DFT methods for determining specific surface area and pore size distribution of cementitious materials

### Article info

#### Type of article:

Review paper

#### DOI:

<https://doi.org/10.58845/jstt.utt.2024.vn.4.2.40-50>

#### \*Corresponding author:

E-mail address:

[khanhnl@utt.edu.vn](mailto:khanhnl@utt.edu.vn)

**Received:** 11/3/2024

**Accepted:** 31/5/2024

**Published:** 3/6/2024

Nguyen Long Khanh

University of Transport Technology, Hanoi, Vietnam

**Abstract:** This article summarizes and introduces the principle of the adsorption-desorption experimental method (BET/BJH) using nitrogen gas to determine the specific surface and pore size distribution of porous materials such as concrete, cardboard. Gas physical adsorption is an experimental technique based on the balanced Van der Waals interaction between gas molecules and solid particles, thereby helping to determine the specific surface area (SSA), size distribution pore size (PSD) and pore volume of solids. The adsorption-desorption experimental method using Brunauer-Emmett-Teller (BET) theory is a popular method to determine surface area, based on the principle of applying the single molecule adsorption model. Langmuir layer to other layers (multilayer). This is a popular, highly reliable method and is used to determine the pore size distribution of porous materials such as concrete. Thereby evaluating the influence of pore distribution on other physical and mechanical properties of concrete.

**Keywords:** Surface area, BET, BJH, pore size distribution, specific surface area.

# Ứng dụng phương pháp thí nghiệm BET, BJH và DFT xác định diện tích bề mặt riêng và phân bố kích thước lỗ rỗng của vật liệu bê tông

Thông tin bài viết  
Dạng bài viết:  
Bài báo tổng quan

DOI:  
<https://doi.org/10.58845/jstt.utt.2024.vn.4.2.40-50>

\*Tác giả liên hệ:  
Địa chỉ E-mail:  
[khanhnl@utt.edu.vn](mailto:khanhnl@utt.edu.vn)

Ngày nộp bài: 11/3/2024  
Ngày chấp nhận: 31/5/2024  
Ngày đăng bài: 3/6/2024

Nguyễn Long Khánh

Trường Đại học Công nghệ Giao thông vận tải, Hà Nội, Việt Nam

**Tóm tắt:** Bài báo trình bày tóm tắt, giới thiệu về nguyên lý phương pháp thí nghiệm hấp phụ - khử hấp phụ (BET/BJH) sử dụng khí nitơ nhằm xác định diện tích bề mặt riêng, phân bố kích thước lỗ rỗng của vật liệu xốp như bê tông. Hấp phụ vật lý khí là một kỹ thuật thí nghiệm dựa trên lực tương tác Van der Waals cân bằng giữa các phân tử khí và các hạt rắn, qua đó giúp xác định diện tích bề mặt cụ thể (SSA), phân bố kích thước lỗ rỗng (PSD) và thể tích lỗ rỗng của chất rắn. Phương pháp thí nghiệm hấp phụ - khử hấp phụ sử dụng lý thuyết của Brunauer-Emmett-Teller (BET) là một phương pháp phổ biến để xác định diện tích bề mặt, dựa trên nguyên lý áp dụng mô hình hấp phụ phân tử đơn lớp Langmuir sang các lớp khác (đa lớp). Đây là một phương pháp phổ biến, có độ tin cậy cao và được ứng dụng nhằm xác định phân bố kích thước lỗ rỗng của các loại vật liệu xốp như bê tông. Qua đó đánh giá ảnh hưởng của phân bố lỗ rỗng tới các đặc tính cơ lý khác của bê tông.

**Từ khóa:** Diện tích bề mặt riêng, BET, BJH, phân bố kích thước lỗ rỗng.

## 1. Đặt vấn đề

Các mao dẫn vi mô biểu diễn khoảng không gian rỗng giữa các thành phần rắn của bê tông muội silic. Do đó, thể tích và kích thước của các lỗ mao dẫn vi mô phụ thuộc vào khoảng cách giữa các phân tử xi măng không bị thủy hóa ở trong hỗn hợp hồ xi măng tươi và độ thủy hóa. Không giống như lỗ rỗng còn lại sau thủy hóa, các lỗ mao dẫn vi mô này có ảnh hưởng lớn đến quá trình vận chuyển, nhưng chỉ ảnh hưởng nhỏ đến tốc độ thủy hóa. Trong trường hợp thủy hóa tốt và tỉ lệ N/X thấp, kích thước các lỗ mao dẫn vi mô có thể thay đổi trong phạm vi từ 100 đến 500Å (10 nm-50 nm), trong khi đối với tỉ lệ N/X cao, tại thời gian đầu của quá trình thủy hóa, kích thước các lỗ mao dẫn vi mô có thể đạt tới 3000 đến 5000Å (3 μm – 5 μm) [1].

Theo các nghiên cứu về cấu trúc lỗ rỗng [2], [3],[4] thì có thể phân định ra 4 loại cấu trúc lỗ rỗng:

+ Loại A 1-25 nm: là lỗ rỗng Gel ở cấp độ meso, được định nghĩa là lỗ rỗng giữa các sợi C-S-H trong matrix (hỗn hợp nền). Nó có mật độ cao hơn khi có càng nhiều phần thể tích hỗn hợp nền (đá xi măng);

+ Loại B 25-50 nm: là độ rỗng mao dẫn ở cấp độ micro và meso, giữa các nhóm sợi C-S-H;

+ Loại C 50 nm -1 μm: là độ rỗng mao dẫn ở cấp độ macro, giữa các cấu trúc nhóm sợi C-S-H dài;

+ Loại D 1 μm -10 μm: là độ rỗng macro, được ngăn cách bởi các vách thủy tinh.

Trong quy định của Hiệp hội quốc tế về hóa học ứng dụng [5], độ rỗng ở các cấp độ khác nhau cũng như lượng nước có trong các lỗ rỗng được

trình bày ở Hình 1 là các loại thể tồn tại của nước trong lỗ rỗng, các pha rắn chủ yếu của đá xi măng, cho đến các pha rắn là các cốt liệu. Lỗ rỗng các cấp độ có thể chia ra như sau:

+ Kích thước cấp độ Micro: Micro porous  $\leq 2$  nm;

+ Kích thước cấp độ Meso: Meso porous  $\leq 2 \sim 50$  nm;

+ Kích thước cấp độ Macro: Macro porous  $\geq 50$  nm.

Căn cứ vào Hình 1 cho thấy có sự tương quan mật thiết giữa các pha trong bê tông cỡ cấp độ micro trở lên. Với cấp độ micro là những lỗ rỗng có kích thước nhỏ hơn 2 nm, lượng nước cũng có thể nằm trong các lớp C-S-H được gọi là gel nước (water gel). Lỗ mao dẫn vi mô thường có cả cấp độ meso và macro kích cỡ thường từ 10 nm~5  $\mu$ m và lượng nước chứa trong mao dẫn thì gọi là nước mao dẫn (cappillary water) lượng nước này thường ở các cơ chế thấm bám, mao dẫn do sức căng bề mặt và di chuyển trong mao dẫn do chênh áp lực, hoặc nhiệt độ. Các pha rắn của đá xi măng phần chính là C-S-H và  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , các khoáng trong xi măng ở dạng xi măng chưa thủy hóa, ngoài ra là cốt liệu và độ rỗng không khí cuốn vào. Pha rắn dạng cụm rắn C-S-H có kích thước từ 1 $\mu$ m~5 $\mu$ m (là dạng cụm tổ hợp của nhiều khoáng C-S-H khác nhau, cũng như pha rắn các tinh thể lục giác  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  cũng có kích thước tương tự 1 $\mu$ m~5 $\mu$ m, như vậy các pha rắn này sẽ nằm trong chiếm chỗ được trong lỗ rỗng cấp độ macro. Pha rắn là các xi măng chưa thủy hóa có biên kích thước khá rộng từ 500nm~500 $\mu$ m nó sẽ nằm trong cả lỗ rỗng mao dẫn cấp độ macro và thể tích rỗng do không khí cuốn vào (air voids), do đó việc nghiên cứu cấu trúc lỗ rỗng của bê tông rất quan trọng, qua đó ảnh hưởng tới độ hút nước và đặc tính độ bền thấm ion  $\text{Cl}^-$  của vật liệu bê tông.

## 2. Phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ

Có nhiều phương pháp khác nhau để xác định kích thước, thể tích lỗ rỗng ở cấp độ nano như các phương pháp quang phổ, kính hiển vi điện tử, phương pháp hấp phụ. Do tính chất phức tạp của

cấu trúc lỗ rỗng trong các loại vật liệu xốp nên kết quả của các phương pháp khác nhau không phải lúc nào cũng thống nhất và hiện chưa có kỹ thuật đơn lẻ nào có thể sử dụng để xác định toàn bộ cấu trúc lỗ rỗng của vật liệu xốp như bê tông. Tuy nhiên trong số các phương pháp hiện nay, phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ sử dụng khí trơ Nitơ là phương pháp được sử dụng phổ biến hơn cả. Do phương pháp có thể được sử dụng một cách thuận tiện, không gây phá hủy, không tốn nhiều chi phí so với các phương pháp nêu trên.

Phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ là một kỹ thuật thí nghiệm dựa trên sự tương tác Van der Waals cân bằng giữa các phân tử khí và các hạt rắn, từ đó có thể xác định được bề mặt riêng, phân bố lỗ rỗng và thể tích lỗ rỗng của vật liệu xốp. Phương pháp sử dụng lý thuyết Brunauer-Emmett - Teller (BET) để xác định diện tích bề mặt riêng dựa trên mô hình hấp phụ phân tử đơn lớp Langmuir sang đa lớp. Cơ sở khoa học của lý thuyết này dựa vào đường đẳng nhiệt hấp phụ cân bằng, được đo ở điểm sôi thông thường của khí Nitơ là 77K. Bên cạnh đó, phương pháp sử dụng lý thuyết Barrett-Joyner-Halenda (BJH) để tính toán, xác định phân bố thể tích lỗ rỗng dựa trên các đường đẳng nhiệt.

### 2.1. Giới thiệu phương pháp thí nghiệm hấp phụ - khử hấp phụ

Diện tích bề mặt riêng là đặc tính quan trọng của chất rắn, đặc trưng cho cấu trúc xốp, như chất hấp phụ công nghiệp, vật liệu xi măng, bê tông. Các lỗ rỗng có đường kính  $< 2$  nm được phân loại là micropores, trong khi mesopores nằm trong khoảng từ 2 đến 50 nm và macropores có đường kính vượt quá 50 nm [6]. Các vi lỗ rỗng được chia nhỏ thành các vi lỗ rỗng siêu nhỏ ( $d < 0,7$  nm), vi lỗ rỗng trung bình ( $0,7 \text{ nm} < d < 0,9 \text{ nm}$ ) và vi lỗ rỗng nhỏ ( $d > 0,9 \text{ nm}$ ) [7],[8].

Phương pháp sử dụng đường đẳng nhiệt cân bằng hấp phụ vật lý khí của các chất hấp phụ như Nitơ, là cơ sở để xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu xốp và phân bố kích thước lỗ rỗng, cũng như đường kính và thể tích lỗ rỗng

trung bình [9]. Ở nhiệt độ dưới 100 K, lực Van der Waals quyết định tới sự tương tác giữa các phân tử khí và bề mặt với nhiệt hấp phụ thấp hơn 4 kJ.mol<sup>-1</sup>. Các lực này gây ra sự hấp phụ vật lý trái chiều của các phân tử khí trên bề mặt vật liệu thành nhiều lớp. Mặt khác, hấp phụ hóa học là một quá trình khác, xảy ra với nhiệt độ hấp phụ cao hơn trong một lớp đơn, không thể đảo ngược [10],[11]. Brunauer và cộng sự [12] đã mở rộng lý thuyết Langmuir về sự hấp phụ đơn lớp tới nhiều lớp trong đó chỉ các lớp phân tử khí liền kề mới tương tác để tính diện tích bề mặt ( $S_{BET}$ ).

Bên cạnh đó, Barrett và cộng sự [13] đã giới thiệu phương pháp Barrett-Joyner-Halenda (BJH), theo đó sử dụng phương trình Kelvin để tính toán phân bố kích thước lỗ rỗng. Seaton và cộng sự [14] là những người đầu tiên đề xuất lý thuyết hàm mật độ (DFT) kết hợp với mô phỏng phân tử Monte Carlo để tính toán chính xác hơn sự phân bố kích thước lỗ rỗng từ đường đẳng nhiệt hấp phụ. Đối với các vật liệu có các vi lỗ và hình cầu giống như khe có độ rối loạn cao, lý thuyết hàm mật độ phi cục bộ (NLDFT) được áp dụng tốt nhất [15]. Để xác định sự phân bố kích thước lỗ rỗng, phương pháp BJH và DFT được bổ sung bằng phương pháp đo độ xốp trên phạm vi kích thước lớn.

Hai thành phần chính của máy phân tích hấp phụ vật lý N<sub>2</sub> là trạm khử khí và trạm hấp phụ (Hình 2). Bước đầu tiên trong quy trình là hiệu chuẩn một tế bào thạch anh dùng để hấp phụ khí: tế bào này được chân không trong điều kiện chân không cao (<Pa) ở 300°C trong 2 giờ (khử khí), tiếp theo là một chu trình hấp phụ hoàn chỉnh trong chân không, ngăn ở 77 K. Sau đó, ngăn được nạp 50-150 mg mẫu và kết nối với trạm khử khí. Khử khí mẫu là để loại bỏ nước bị hấp phụ vật lý và các chất bay hơi tích tụ trong quá trình bảo quản. Đối với chất rắn nhạy cảm với nhiệt, nhiệt độ khử khí vừa phải được sử dụng và đối với vật liệu xốp dễ vỡ về mặt cơ học, một dòng khí trơ được đưa vào thay vì chân không, sử dụng đường hấp phụ (ADS) được kết nối với trạm khử khí (Hình 2). Sau khi khử khí, tế bào được chuyển đến trạm hấp phụ và được sơ

tán. Chu trình hấp phụ được thực hiện bằng cách đưa dần dần khí hấp phụ sử dụng thể tích hiệu chuẩn (CAL) được kết nối với trạm hấp phụ. Sự chênh lệch giữa áp suất đo được và áp suất của ô trống tương quan với số mol nitơ bị hấp phụ. Nitơ là chất hấp phụ khí được ưu tiên vì nó trơ, có độ tinh khiết cao, rẻ tiền và tương tác với hầu hết các chất rắn. Trong quá trình đo, tế bào được duy trì ở điểm sôi nitơ lỏng bằng cách sử dụng bình Dewar chứa đầy nitơ lỏng.

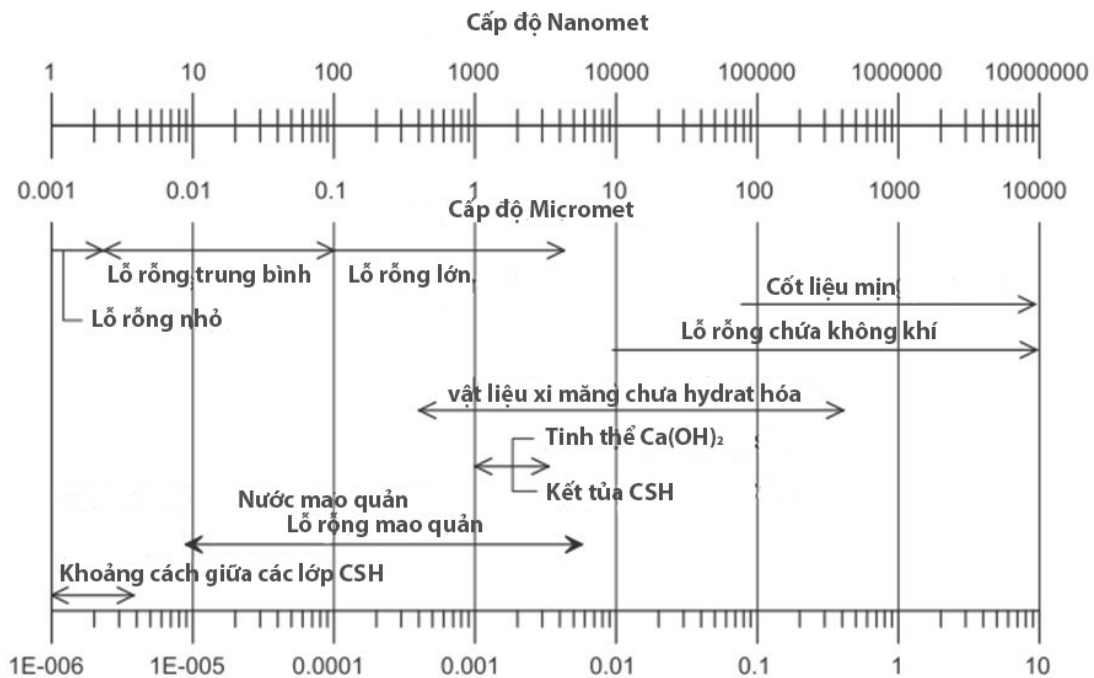
Đường đẳng nhiệt hấp phụ vật lý nitơ được phân thành sáu loại (Hình 3) [16]. Các vật liệu như zeolit và một số loại than hoạt tính chủ yếu có các vi lỗ nhỏ hẹp, hiển thị đường đẳng nhiệt loại I hoặc Langmuir, trong đó các lỗ chân lông lấp đầy ở áp suất tương đối rất thấp với độ hấp thu dốc, do tương tác đáng kể giữa chất hấp phụ-chất hấp phụ [17]. Lượng khí hấp phụ hạn chế được điều chỉnh bởi thể tích vi lỗ có thể tiếp cận thay vì bề mặt thực tế bên trong. Các vật liệu không xốp và những vật liệu chủ yếu có lỗ lớn tạo ra các đường đẳng nhiệt loại II (đẳng nhiệt thuận nghịch), trong đó các phân tử N<sub>2</sub> được hấp phụ ở dạng đơn/đa lớp mà không bị hạn chế. Điểm chuyển tiếp từ lớp phủ đơn lớp sang lớp đa lớp bắt đầu tại điểm B trong Hình 3. Đường đẳng nhiệt loại IV phát sinh từ chất rắn có các lỗ nhỏ và lỗ trung bình, trong đó sự tương tác giữa các phân tử khí và bề mặt lỗ rỗng hấp phụ dẫn đến sự ngưng tụ mao quản. Loại VI tương ứng với sự hấp phụ đa lớp từng bước trên bề mặt không xốp đồng nhất. Sự hấp phụ của Ar hoặc Kr trên than đen than chì hóa ở nhiệt độ nitơ lỏng chủ yếu dẫn đến loại đường đẳng nhiệt này. Độ dốc bằng 0 ban đầu của loại III và V ở áp suất tương đối thấp phản ánh tương tác chất hấp phụ-chất hấp phụ yếu, có thể so sánh với tương tác chất hấp phụ-chất hấp phụ. Sự hấp phụ nitơ trên polyetylen là một ví dụ của trường hợp này. Loại đường đẳng nhiệt này không cho phép ước tính khả năng đơn lớp của chất rắn và do đó SSA [16],[17].

Trong trường hợp ngưng tụ mao quản xảy ra trong các lỗ trung mô, đường giải hấp sẽ khác với

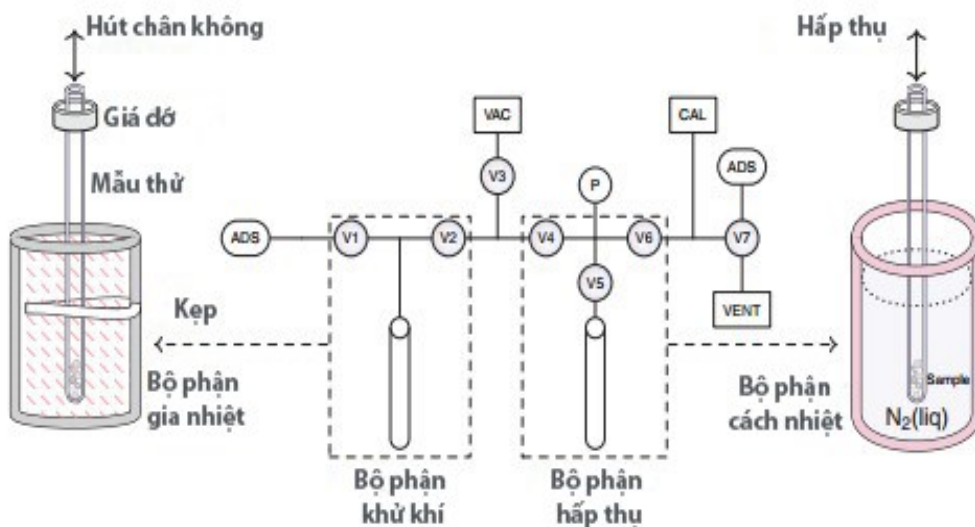
đường hấp phụ, dẫn đến hình thành vòng trễ (Hình 4) [16]. Kiểu vòng lặp chủ yếu liên quan đến hình dạng lỗ chân lông [18]. Vật liệu có sự phân bố đồng đều các lỗ trung gian hẹp hình cầu và hình trụ biểu hiện loại vòng trễ H1. Độ trễ loại H2 thường gặp đối với các oxit vô cơ có mạng lưới phức tạp gồm các lỗ hẹp liên kết với nhau. Một lý thuyết được đơn giản hóa quá mức cho rằng đó là do sự khác biệt về tốc độ ngưng tụ và hấp phụ ở cổ hẹp so với thân rộng hơn - lỗ chân lông của lọ mực [19].

Các vòng loại H3 được tìm thấy trong chất

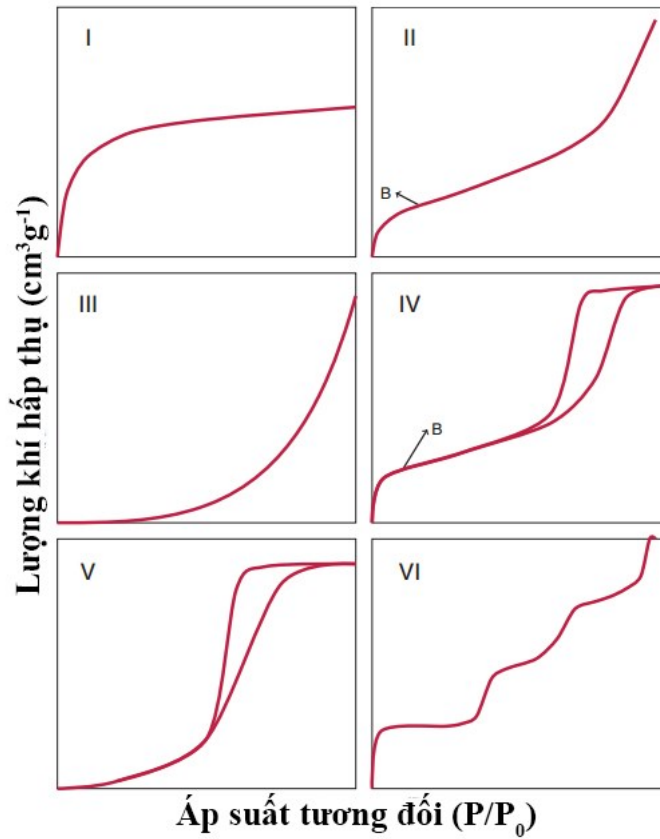
rắn bao gồm các hạt giống như tằm không cứng được tổng hợp, ví dụ, một số loại đất sét [20]. Mặt khác, loại H4 là đặc trưng của các chất vi xốp có đường đẳng nhiệt loại I, có các lỗ hẹp dạng khe. Đối với một số vật liệu xốp vi mô, đường cong giải hấp nằm phía trên đường cong hấp phụ ở áp suất tương đối thấp (đường đứt nét trong Hình 4). Hiện tượng này có thể là do sự phồng lên của các vi lỗ không cứng, sự hấp phụ không thể đảo ngược của các phân tử hấp phụ (miễn là lỗ chân lông không bị ảnh hưởng) hoặc do tương tác hóa học.



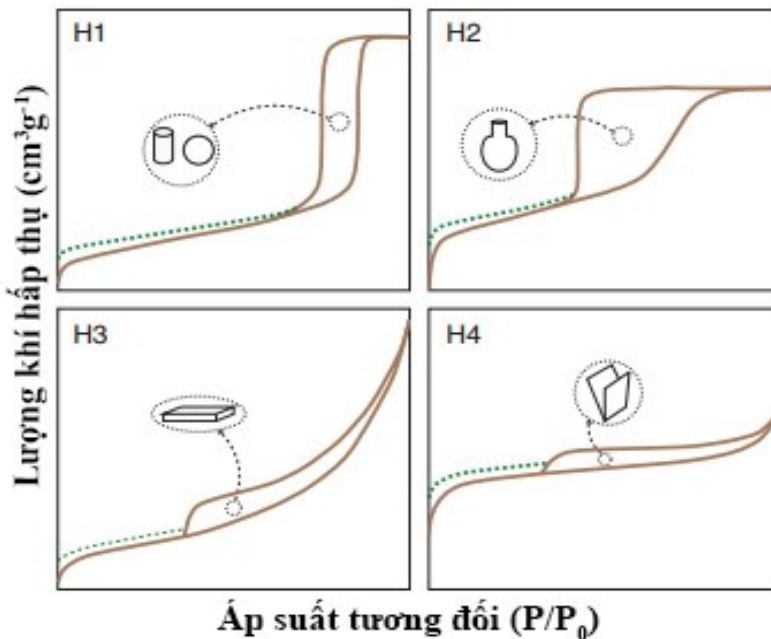
Hình 1. Phân bố vùng độ rỗng ở cấp độ micro trong bê tông [5]



Hình 2. Thiết bị hấp phụ vật lý để thu được đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ



Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ khí Nitơ [16]



Hình 4. Các loại vòng trễ thu được từ quá trình hấp phụ khí Nitơ [16]

**2.2. Cơ sở lý thuyết**

Lý thuyết BET giả định rằng năng lượng hấp phụ không phụ thuộc vào vị trí hấp phụ và các phân tử khí tương tác với nhau chỉ theo hướng thẳng đứng, tương tác ngang giữa các phân tử bị hấp

phụ liền kề là không đáng kể [12],[16],[21]: Sự hấp phụ vật lý của lớp hấp phụ đầu tiên như sau:

$$\frac{x}{W(1-x)} = \frac{1}{C.W_{ml}} + \frac{C-1}{C.W_{ml}}.x \tag{1}$$

W là khối lượng hấp phụ ở áp suất hơi tương

đôi;

$x = P/P_0$  ( $P$  và  $P_0$  là áp suất hơi bão hòa và thực tế của chất bị hấp phụ);

$W_{ml}$  là khối lượng chất hấp phụ cần thiết để tạo thành lớp đơn lớp hoàn chỉnh được hấp phụ trên một mẫu nhất định.

$C$  là hằng số, biểu thị sự chênh lệch nhiệt hấp phụ của lớp thứ nhất và lớp thứ hai trở lên và phụ thuộc vào nhiệt độ và nhiệt hấp phụ của lớp thứ nhất  $E_1$ . Đối với các lớp cao hơn  $E_L$  bằng ẩn nhiệt ngưng tụ [22]:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2)$$

Đối với các đường đẳng nhiệt loại III và V,  $C = 1$ . Sing [23] khuyến nghị suy ra công suất đơn lớp BET,  $W_{ml}$ , từ mức phù hợp tuyến tính tốt nhất của nhánh hấp phụ bao gồm điểm B. Lý thuyết BET có thể được áp dụng trên một giá trị tương đối áp suất ( $P/P_0$ ) từ 0,05-0,35 ở nhánh hấp phụ đẳng nhiệt, nơi diễn ra quá trình hấp phụ đơn lớp. Vùng tuyến tính của đồ thị BET (Hình 4), phụ thuộc vào loại chất hấp phụ và chất hấp phụ, cũng như nhiệt độ của hấp phụ vật lý. Tuy nhiên, một số nhà nghiên cứu đề xuất tỷ lệ  $P/P_0$  giới hạn trên là 0,1 đối với các vật liệu như carbon đã được grafit hóa [23].

Theo phương trình (1), đồ thị  $y = x/[W(1 - x)]$  theo  $x$  cho một đường thẳng có điểm giao nhau tại

$$\beta_0 = \frac{1}{CxW_{ml}} \text{ và hệ số góc } \beta_1 = \frac{C-1}{CxW_{ml}}. \text{ Ví dụ, đối với}$$

than sinh học bị oxy hóa nhẹ trong không khí, độ dốc bằng 53 g<sup>-1</sup> và phần chặn là 0,48 g<sup>-1</sup>

Khối lượng khí tạo thành một lớp đơn,  $W_{ml}$ , thu được từ tổng của điểm chặn và độ dốc:

$$\frac{1}{W_{ml}} = \beta_0 + \beta_1 \quad (3)$$

Diện tích bề mặt riêng, SSA, như sau:

$$SSA = \frac{W_{ml}}{M.m} . N.A \quad (4)$$

trong đó  $M$  là khối lượng mol nito;  $m$  là khối lượng mẫu;  $A$  diện tích mặt cắt ngang phân tử Nito (0,162 nm<sup>2</sup>); và  $N$  là số Avogadro.

Đối với than sinh học bị oxy hóa có SSA = 65

m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, khối lượng của lớp đơn lớp,  $W_{ml} = 1,68.10^{-8}$  mg cho một mẫu 46 mg.

Phương pháp Barrett, Joyner và Halenda (BJH) và lý thuyết hàm mật độ cho phép ước tính sự phân bố kích thước lỗ rỗng dựa trên các đường đẳng nhiệt cân bằng hấp phụ vật lý. Lý thuyết BJH thực hiện hai giả định cơ bản: hình dạng của lỗ rỗng là hình trụ và lượng hấp phụ là kết quả của cả sự hấp phụ vật lý trên thành lỗ rỗng và sự ngưng tụ mao mạch trong các lỗ rỗng cấp độ meso [5]. Phương pháp BJH coi bán kính lỗ rỗng là tổng của độ dày đa lớp ( $t$ ) và bán kính mặt khum (meniscus) thu được từ phương trình Kelvin (Phương trình (5)):

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma V_M}{rRT} \quad (5)$$

Trong đó:

- $P/P_0$  là áp suất tương đối ở trạng thái cân bằng với mặt khum;
- $\gamma$  là sức căng bề mặt của chất bị hấp phụ ở dạng lỏng;
- $V_M$  là thể tích mol của chất lỏng;
- $R$  là hằng số khí;
- $r$  là bán kính của mặt khum hình thành ở lỗ trung gian;
- $\gamma$  là sức căng bề mặt;
- $T$  là nhiệt độ.

Phương pháp BJH tính toán sự thay đổi độ dày của màng hấp phụ do sự giảm áp suất tương đối trong nhánh khử hấp phụ. Mỗi mức giảm được coi là kết quả của việc loại bỏ các lỗ lớn nhất khỏi chất ngưng tụ trong lỗ rỗng mao quản, cũng như sự giảm độ dày của lớp hấp phụ vật lý. Lý thuyết này mang lại một phương trình cụ thể tương quan với thể tích và bán kính lỗ rỗng, được giải bằng phép lặp số. Do các giả thuyết hạn chế của BJH, phương pháp này không đánh giá được toàn bộ đường kính lỗ rỗng vi mô và lỗ rỗng cấp độ trung bình, hẹp [24].

Tổ chức Tiêu chuẩn Quốc tế (ISO) [14] khuyến nghị dùng DFT để tính toán phân bố kích thước lỗ rỗng. Lý thuyết này dựa trên mô tả lý thuyết của đường đẳng nhiệt hấp phụ thực nghiệm

$N_{exp}(P/P_0)$  theo phương trình (6) [25]:

$$N_{exp}(P/P_0) = \int_{D_m}^{D_M} N_{DFT}(P/P_0, D) \cdot f(D) \cdot dD \quad (6)$$

Trong đó:

- $f(D)$  là hàm phân bố đường kính lỗ rỗng chưa biết;
- $D_m$  và  $D_M$  lần lượt là kích thước nhỏ nhất và lớn nhất.

Lý thuyết hàm mật độ phi cục bộ (NLDFT) dự đoán kích thước lỗ rỗng của các mắt sàng phân tử với các thông số phù hợp cho tương tác giữa chất hấp phụ-chất bị hấp phụ [26],[27],[28]. Các phần mềm phân tích hấp thụ vật lý, chẳng hạn như Autosorb-1, giải tập hợp các phương trình bằng bình phương tối thiểu không âm [29]. DFT được coi là phương pháp tính toán thực tế và dễ thích ứng hơn về phân bố kích thước lỗ rỗng.

### 2.3. Hạn chế và phạm vi áp dụng của phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ

#### 2.3.1. Ứng dụng

Diện tích bề mặt riêng, phân bố kích thước lỗ rỗng là các tính chất hóa lý cơ bản ảnh hưởng tới đặc tính cơ học của vật liệu như cường độ chịu nén, độ chống thấm, độ bền chống lại các yếu tố hóa học xâm nhập gây ăn mòn vật liệu...

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ kết hợp với phương pháp phân tích BET/BJH được sử dụng để xác định thể tích lỗ rỗng, phân bố lỗ rỗng trong vật liệu xốp ở các cấp độ nanomet (từ 2-200 nm). Trong ngành kỹ thuật xây dựng, phương pháp này được sử dụng để xác định cấu trúc lỗ rỗng (thể tích lỗ rỗng, phân bố lỗ rỗng) của bê tông, qua đó xác định ảnh hưởng của cấu trúc lỗ rỗng với các đặc tính độ bền (cường độ, độ thấm...) của bê tông. Việc xác định được cấu trúc lỗ rỗng bê tông giúp điều chỉnh thiết kế thành phần bê tông nhằm thay đổi cấu trúc lỗ rỗng từ đó tạo ra loại vật liệu có khả năng chống thấm tốt, cường độ chịu nén cao. Ngày nay, đây là loại vật liệu đang được ưu tiên nghiên cứu, chế tạo nhằm sử dụng trong các công trình đặc biệt, chịu ảnh hưởng của các yếu tố xâm thực, ăn mòn mạnh như môi trường

biển, môi trường nước ngầm....

Ưu điểm của phương pháp là dễ sử dụng, thiết bị được thương mại hóa nên dễ dàng tìm kiếm, sử dụng. Tuy nhiên phương pháp này cũng gặp khó khăn khi phải sử dụng khí Nitơ ở nhiệt độ thấp là 77K tương đương  $-195,15^\circ\text{C}$  và thực hiện các phép đo tại áp suất tương đối rất thấp hoặc cao. Hiện nay ngoài phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ sử dụng khí  $\text{N}_2$ , trên thế giới còn sử dụng phương pháp thẩm thủy ngân để xác định thể tích lỗ rỗng của bê tông. Phương pháp này xác định thể tích lỗ rỗng dựa trên nguyên lý xử dụng thủy ngân ở áp suất cao thấm vào trong hệ thống lỗ rỗng của bê tông. Do đó dễ gây phá vỡ lỗ rỗng và gặp khó khăn trong vấn đề xử lý rác thải (thủy ngân) sau khi thí nghiệm, gây độc hại với người sử dụng. Do đó hiện nay phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ kết hợp với phương pháp phân tích BET/BJH là phương pháp dễ sử dụng, hiệu quả cao.

#### 2.3.2. Phạm vi áp dụng

Phạm vi áp dụng của phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ phụ thuộc vào công tác chuẩn bị mẫu (điều kiện khử bề mặt bằng khí) và đặc biệt là đặc tính xốp của vật liệu. Khí  $\text{N}_2$  có thể được sử dụng đối với hầu hết các loại vật liệu rỗng. Tuy nhiên một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng, quá trình hấp phụ khí  $\text{N}_2$  để xác định diện tích bề mặt riêng đối với một số vật liệu có cấu trúc chứa nhiều các vi lỗ rỗng như gỗ, than... gặp khó khăn. Các loại khí có kích thước phân tử nhỏ hơn như Argon, cacbon điôxit dễ hấp phụ vào các vi lỗ rỗng ở các loại vật liệu nói trên hơn so với  $\text{N}_2$ . Do vậy, phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ sử dụng khí  $\text{N}_2$  hoạt động hiệu quả với những vật liệu có kích thước lỗ rỗng không nhỏ quá 2nm.

#### 2.3.3. Hạn chế

Những hạn chế, sai sót trong quá trình xác định đường đẳng nhiệt hấp phụ khí gồm các sai sót từ thiết bị và liên quan đến việc chuẩn bị mẫu. Để giảm thiểu lỗi vận hành, hoạt động của bơm chân không đầu tiên phải được kiểm tra trước khi khử khí. Bộ lọc khử khí loại bỏ các hạt bị cuốn theo



trong quá trình khử khí. Việc bảo trì bộ lọc cải thiện khả năng thoát nước của lỗ rỗng. Vòng chữ O để giữ hạt nhân (thạch anh) và các cổng kết nối với hạt nhân phải không có vết nứt. Do đó phải được thay đổi thường xuyên.

Nhiệt độ trong quá trình làm sạch mẫu vật liệu bằng khí và thời gian khử mẫu vật liệu quá cao có thể làm thay đổi hình thái của mẫu, gây ảnh hưởng đến diện tích bề mặt mẫu. Tuy nhiên, điều kiện khử quá nhẹ có thể không loại bỏ các lỗ rỗng khỏi nước hấp thụ vật lý và các chất dễ bay hơi, khiến các lỗ rỗng không thể tiếp cận được với các phân tử Nitơ. Điều này sẽ dẫn đến việc đánh giá thể tích lỗ rỗng và diện tích bề mặt không đúng. Vì vậy, các mẫu, đặc biệt là những mẫu có lỗ nhỏ, cần được khử khí trong những điều kiện khắc nghiệt hơn, đồng thời tránh làm thay đổi tính chất vật liệu.

Để thu được SSA chính xác hơn, nên đo khối lượng mẫu sau khi khử khí. Đối với các mẫu dễ hấp thụ độ ẩm, phải được cân ngay sau khi khử khí.

Một lỗi thử nghiệm phổ biến khác có liên quan đến việc không đủ thời gian để đạt được nhiệt độ mẫu ổn định sau mỗi lần thêm chất hấp phụ. Quá trình hấp phụ tỏa nhiệt và nhiệt độ tăng lên trong suốt quá trình và phải có đủ thời gian để nhiệt độ trở về nhiệt độ đẳng nhiệt.

### 3. Kết luận

Diện tích bề mặt và phân bố thể tích lỗ rỗng là các đặc tính cơ bản ảnh hưởng tới độ thấm của vật liệu xốp như bê tông. Các đặc tính này quyết định tới hiệu suất của chất xúc tác và chất hấp phụ cũng như các tính chất khác đòi hỏi độ xốp cao. Phương pháp hấp phụ - khử hấp phụ được phát triển và sử dụng từ sớm ở nhiều nước tiên tiến trên thế giới tuy nhiên cho tới nay vẫn tồn tại nhiều vấn đề liên quan tới quá trình sử dụng và hiệu chuẩn thiết bị.

Các tài liệu nghiên cứu lý thuyết đã cho thấy, năng lượng hấp phụ của khí N<sub>2</sub> độc lập với các vị trí hấp phụ và các tương tác ngang giữa các phân tử liền kề là không đáng kể. Do đó không ảnh hưởng nhiều tới giá trị kết quả. Phương pháp này

được sử dụng rất đơn giản đối với những vật liệu gồm sứ, kim loại, tuy nhiên đối với các vật liệu dễ vỡ như bê tông cần xác định thêm các điều kiện vận hành nhằm giảm thiểu tác động do ứng suất cơ học và nhiệt gây ra.

Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ kết hợp với phương pháp phân tích BET/BJH có thể xác định được thể tích lỗ rỗng, phân bố lỗ rỗng trong vật liệu xốp nói chung và bê tông nói riêng ở các cấp độ nanomet (từ 2-200 nm). Ưu điểm của phương pháp là dễ sử dụng, thiết bị được thương mại hóa nên dễ dàng tìm kiếm, sử dụng. Tuy nhiên phương pháp này cũng gặp khó khăn khi phải sử dụng khí Nitơ ở nhiệt độ thấp là 77K tương đương -195,15°C và thực hiện các phép đo tại áp suất tương đối rất thấp hoặc cao.

Hiện nay ngoài phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ sử dụng khí N<sub>2</sub>, trên thế giới còn sử dụng phương pháp thẩm thủy ngân để xác định thể tích lỗ rỗng của bê tông. Phương pháp này xác định thể tích lỗ rỗng dựa trên nguyên lý xử dụng thủy ngân ở áp suất cao thẩm vào trong hệ thống lỗ rỗng của bê tông. Do đó dễ gây phá vỡ lỗ rỗng và gặp khó khăn trong vấn đề xử lý rác thải (thủy ngân) sau khi thí nghiệm, gây độc hại với người sử dụng. Do đó hiện nay phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ kết hợp với phương pháp phân tích BET/BJH là phương pháp dễ sử dụng, hiệu quả cao.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Công nghệ Giao thông vận tải, 54 Triều Khúc, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam (UTT), mã số đề tài ĐTTĐUTT-2021-20.

### Tài liệu tham khảo

- [1] A. Zeraoui, W. Maherzi, M. Benzerzour, and N.-E. Abriak. (2021). Optimization of Ternary Binders Based on Flash-Calcined Sediments and Ground Granulated Blast Furnace slag Using a Mixture Design, Preprint.
- [2] Bajja. Z. (2007). Influence de la microstructure sur le transport diffusif des pâtes, mortiers et bétons à base de CEM I avec ajout de fumée

- de silice, Ph.D. Thesis, Université Paris-Saclay, France.
- [3] Bur. N. (2013). Étude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistance à l'environnement dans le cadre du développement durable, Ph.D. Thesis, Université de Strasbourg, Strasbourg, France.
- [4] Plassais, Nanoporosité. A. (2003). Texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments, Ph.D. Thesis, Université Paris 6, Paris, France.
- [5] IUPAC Physical and Biophysical Chemistry Division. (2011). Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials. *Pure Application Chemistry*, 84(1), pp. 107-136.
- [6] Rodríguez-Reinoso. F, Rouquerol. J, Unger. K.K, Sing.K. (1994). *Characterization of Porous Solids III*, Elsevier, 1994.
- [7] Bae.Y.-S, Yazaydin. A.O, Snurr. R.Q. (2010). Evaluation of the BET method for determining surface areas of MOFs and zeolites that contain ultra-micropores, *Langmuir* 26 (2010) 5475–5483. <https://doi.org/10.1021/la100449z>.
- [8] Kim. K.C, Yoon. T.-U, Bae. Y.-S. (2016). Applicability of using CO<sub>2</sub> adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials* 224 (2016) 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.003>.
- [9] Peigney. A, Laurent. Ch, Flahaut. E, Bacsa. R.R, Rousset. A. (2001). Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon* 39 (2001) 507–514. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X).
- [10] Berger. A.H, Bhowan. A.S. (2011). Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO<sub>2</sub> from flue gas using temperature swing adsorption, *Energy Procedia* 4 (2011) 562–567. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.089>.
- [11] Dollimore. D, Heal. G.R. (1978). The analysis of gas adsorption data to determine pore structure, *Surface Technology* 6 (1978) 231–258. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(78\)90040-7](https://doi.org/10.1016/0376-4583(78)90040-7).
- [12] Fagerlund. G. (1973). Determination of specific surface by the BET method, *Mat. Constr.* 6 (1973) 239–245. <https://doi.org/10.1007/BF02479039>.
- [13] Barrett. E.P, Joyner. L.G, Halenda. P.P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- [14] Seaton. N.A., Walton. J.P.R.B, Quirke. N. (1989). A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, *Carbon* 27 (1989) 853–861. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90035-3).
- [15] Kupgan. G, Liyana-Arachchi. T.P, Colina. C.M. (2017). NLDFT Pore Size Distribution in Amorphous Microporous Materials, *Langmuir* 33 (2017) 11138–11145. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01961>.
- [16] Sing. K.S.W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [17] Schneider. P. (1995). Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited, *Applied Catalysis A: General* 129 (1995) 157–165. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00110-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00110-7).
- [18] Kaneko. K. (1994). Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts, *Journal of Membrane Science* 96 (1994) 59–89. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00126-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00126-X).
- [19] Afshar Taromi. A, Kaliaguine. S. (2017). Synthesis of ordered mesoporous  $\gamma$ -alumina –

- Effects of calcination conditions and polymeric template concentration, *Microporous and Mesoporous Materials* 248 (2017) 179–191. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.040>.
- [20] Labani. M.M, Rezaee. R, Saeedi. A, Hinai. A.A. (2013). Evaluation of pore size spectrum of gas shale reservoirs using low pressure nitrogen adsorption, gas expansion and mercury porosimetry: A case study from the Perth and Canning Basins, Western Australia, *Journal of Petroleum Science and Engineering Complete* (2013) 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.11.022>.
- [21] Lowell. S, Shields. J.E, Thomas. M.A, Thommes. M. (2004). Surface Area Analysis from the Langmuir and BET Theories, in: S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes (Eds.), *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2004: pp. 58–81. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3_5).
- [22] Patience. G.S. (2013). *Experimental methods and instrumentation for chemical engineers*, 1st ed, Elsevier, Waltham MA, 2013.
- [23] Sing. K. (2001). The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187–188 (2001) 3–9. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00612-4).
- [24] Ojeda. M.L, Esparza. J.M, Campero. A, Cordero. S, Kornhauser. I, Rojas. F. (2003). On comparing BJH and NLDFT pore-size distributions determined from N<sub>2</sub> sorption on SBA-15 substrata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1859–1866. <https://doi.org/10.1039/B300821E>.
- [25] Landers. J, Gor. G.Y, Neimark. A.V. (2013). Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 437 (2013) 3–32. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>.
- [26] Joshi. H, Jalalpoor. D, Ochoa-Hernández. C, Schmidt. W, Schüth. F. (2018). Ozone Treatment: A Versatile Tool for the Postsynthesis Modification of Porous Silica-Based Materials, *Chem. Mater.* 30 (2018) 8905–8914. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04113>.
- [27] Ravikovitch. P.I, Vishnyakov. A, Neimark. A.V. (2001). Density functional theories and molecular simulations of adsorption and phase transitions in nanopores, *Phys. Rev. E* 64 (2001) 011602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.64.011602>.
- [28] Thommes. M, Smarsly. B, Groenewolt. M, Ravikovitch. P.I, Neimark. A.V. (2006). Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas, *Langmuir* 22 (2006) 756–764. <https://doi.org/10.1021/la051686h>.
- [29] Lawson. C.L, Hanson. R.J. (1995). *Solving Least Squares Problems*, SIAM, 1995.