

多孔材料关键孔径与氡吸附之间构效关系研究

唐增明^{1,2,3} 肖德涛^{1,2} 王福星^{1,2} 程维庆^{1,2}

¹(南华大学核科学技术学院 衡阳 421001)

²(南华大学氡湖南省重点实验室 衡阳 421001)

³(南华大学建筑环境气载污染物治理与放射性防护国家地方联合工程研究中心 衡阳 421001)

摘要 针对多孔材料孔结构与氡吸附性能构效关系不明的问题,本研究采用巨正则蒙特卡洛(GCMC)方法构建4~20 Å (1 Å=10⁻¹⁰ m)石墨狭缝孔、不规则孔道及含氧基团修饰孔道模型,模拟氡的吸附行为,并选取系列分子筛(3A、4A、5A、ZSM-5、13X)进行动态吸附实验验证。模拟结果表明,5~6 Å窄微孔因孔隙限域效应表现出最高吸附容量(8.32 mmol/g和7.86 mmol/g)。有效微孔区间的孔道仍可高效氡吸附,而受限孔道和传输孔道分别因可达性受阻和限域效应不足导致性能下降。此外,含氧官能团(羟基)可通过极性诱导作用增强氡吸附,但受实际湿环境下水分子竞争吸附而劣化材料性能。实验证实,孔径小于氡动力学直径(4.17 Å)的3A、4A分子筛仅发生表面吸附,吸附系数极低(0.1~0.12 L/g),而孔径匹配的5A、ZSM-5分子筛吸附系数显著提升至0.37~0.48 L/g。皮尔逊相关性分析表明,氡吸附系数与5~6 Å有效微孔体积呈显著正相关,而与比表面积仅呈弱相关。研究明确了5~6 Å为多孔材料吸附氡的关键孔径,增加有效微孔体积能提升氡吸附容量,为高效除氡材料的孔结构优化设计提供了理论依据。

关键词 氡吸附, 多孔材料, 关键孔径, 巨正则蒙特卡洛模拟

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0041

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0041

引用该文:

唐增明,肖德涛,王福星,等.多孔材料关键孔径与氡吸附之间构效关系研究[J].辐射研究与辐射工艺学报,XXXX,XX(X):XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0041.

TANG Zengming, XIAO Detao, WANG Fuxing, *et al.* Structure-activity relationship of critical pore size for radon adsorption in porous materials[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, XXXX, XX(X): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0041.



基金资助: 国家自然科学基金(12575338)

第一作者: 唐增明,男,1996年出生,2024年于南华大学获博士学位,从事气载污染物吸附净化研究

通信作者: 肖德涛,教授, E-mail: 2025001028@usc.edu.cn

收稿日期: 初稿 2026-04-02; 修回 2026-04-23

Supported by National Natural Science Foundation of China (12575338)

First author: TANG Zengming (male) was born in 1996, and obtained his doctoral degree from University of South China in 2024, focusing on the adsorption and purification of airborne pollutants

Corresponding author: XIAO Detao, professor, E-mail: 2025001028@usc.edu.cn

Received 02 April 2026; accepted 23 April 2026

Structure-activity relationship of critical pore size for radon adsorption in porous materials

TANG Zengming^{1,2,3} XIAO Detao^{1,2} WANG Fuxing^{1,2} CHENG Weiqing^{1,2}

¹(School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China)

²(University of South China Radon Key Laboratory of Hunan Province, University of South China, Hengyang 421001, China)

³(National & Local Joint Engineering Research Center for Airborne Pollutants Control and Radioactivity Protection in Buildings, University of South China, Hengyang 421001, China)

ABSTRACT To elucidate the structure-performance relationship between pore structure and radon adsorption in porous materials, the grand canonical Monte Carlo (GCMC) method was adopted in this study to construct models of 4–20 Å (1 Å=10⁻¹⁰ m) graphite slit pores, irregular pore channels, and oxygen-containing group-modified pore channels to simulate the adsorption behavior of radon. A series of molecular sieves (3A, 4A, 5A, ZSM-5, and 13X) were selected for dynamic radon adsorption experiments to validate the simulation results. GCMC simulations revealed that narrow micropores of 5–6 Å exhibited the highest adsorption capacities (8.32 mmol/g and 7.86 mmol/g, respectively) due to strong pore confinement effects. Irregular pore channels within the effective micropore range can still achieve efficient radon adsorption, while restricted pore channels and open transmission channels show degraded performance due to hindered pore accessibility and insufficient confinement effect, respectively. In addition, oxygen-containing functional groups (hydroxyl groups) can enhance radon adsorption through polar induction effect, but the material performance is deteriorated by competitive adsorption of H₂O molecules in actual humid environments. Experimental results confirmed that 3A and 4A molecular sieves with pore sizes smaller than the kinetic diameter of radon (4.17 Å) showed only surface adsorption with extremely low adsorption coefficients (0.1–0.12 L/g), whereas 5A and ZSM-5 molecular sieves with matching pore sizes demonstrated significantly enhanced adsorption coefficients of 0.37–0.48 L/g. Pearson correlation analysis indicated a strong positive correlation between radon adsorption coefficient and effective micropore volume in the 5–6 Å range, while only a weak correlation was observed with specific surface area. This study identifies 5–6 Å as the critical pore size for radon adsorption in porous materials and demonstrates that increasing the effective micropore volume enhances radon adsorption capacity, providing theoretical guidance for the optimization of pore structure design in high-performance radon adsorbents.

KEYWORDS Radon adsorption, Porous materials, Critical pore size, Grand canonical Monte Carlo

CLC TL13

氡 (Rn) 是一种放射性惰性气体, 是公众受天然辐射中最大的单一来源^[1]。其广泛存在于土壤、岩石甚至建筑材料中, 易于在通风不良的环境中积累, 其浓度可超过 10 000 Bq/m³^[2]。世界卫生组织 (WHO) 明确指出, 氡是继吸烟之后导致肺癌的第二大风险因素, 并建议将室内氡浓度控制在 300 Bq/m³^[3]。国内调查显示, 12 个国防地下工程中的平均氡浓度高达 2 702 Bq/m³, 最高值达 5 000 Bq/m³, 超出国家标准限值 12.5 倍以上^[4]。目前针对地下空间氡污染的治理主要依赖通风换气 and 物理封堵, 但由于地下工程结构复杂且隐蔽, 通风换气的效率通常较低且能耗巨大。在这种情况下, 吸附法以其低成本、低能耗和操作简便等

优势成为局部空间除氡的关键技术手段。

近年来, 为去除氡而开发了多种新型吸附剂, 如金属有机框架 (MOFs)、共价有机框架 (COFs) 等^[5-7]。然而, 这些材料制备复杂且成本高昂, 限制了它们的实际应用。传统的沸石和硅胶等经典吸附剂曾被用于氡的吸附, 但其性能普遍较低, 吸附系数通常不足 0.5 L/g, 约比活性炭低一个数量级。相比之下, 活性炭因具有制备工艺成熟、成本低廉且吸附能力高的特点, 已成为最常用的氡吸附材料, 相应的便携式活性炭吸附装置也已在工程实践中推广应用。目前市场上尚无专门针对氡吸附开发的活性炭产品, 其工程应用仍主要依赖对商用活性炭的筛选。研究表明, 以椰壳活

性炭为代表的优质微孔活性炭（低灰分、高机械强度、比表面积大于 $1\ 000\ \text{m}^2/\text{g}$ 、以微孔为主）对氢具有较好的吸附性能，但其氢吸附系数仍普遍低于 $5\ \text{L/g}$ ^[8]，难以满足高效除氢的需求，因此有必要通过进一步改性来提高其吸附性能。

目前已进行了多项研究来提升活性炭的吸氢性能，主要集中在调控孔结构、物理改性和化学改性等方面。本研究团队系统地探索了冻融循环、液氮低温处理、一维纳米颗粒掺杂以及KOH活化等方法对活性炭孔结构的调控，均在不同程度上增强了其对氢的吸附能力^[9-11]。研究表明，微孔孔径小于 $1\ \text{nm}$ 的窄孔被证明是最有效的，由于孔尺寸与氢原子（ $4.17\ \text{Å}$ ）（ $1\ \text{Å}=10^{-10}\ \text{m}$ ）匹配，氢与孔隙之间的相互作用增强，有效提升了孔隙限域效应。此外，在氢/ N_2 / O_2 混合气体的吸附实验中，结果显示孔径小于 $6\ \text{Å}$ 的狭窄孔径对氢具有较高的选择性^[11]。Geng等^[12]的研究表明，HKUST-1结构中的四面体笼孔径约为 $5.4\ \text{Å}$ ，热力学上适合氢的吸附，但由于孔内水分子导致有效孔径减小至约 $3.7\ \text{Å}$ ，形成了阻碍氢进入的动力学屏障。Wang等^[1]通过巨正则蒙特卡洛（GCMC）模拟筛选了19种拓扑结构下共48种ZIF结构。其中，ZIF-7具有沙漏形孔道结构，其球形笼室孔径约为 $4.38\ \text{Å}$ ，与氢原子尺寸相匹配，但其连接通道仅约 $2.32\ \text{Å}$ ，导致氢的扩散受阻、不利于吸附动力学。这表明合适的孔道尺寸对氢吸附动力学同样重要。此外，Deng等^[13]采用浸渍-高温还原法制备了负载纳米镍的椰壳活性炭，通过丰富的微孔结构与镍纳米颗粒位点的协同作用，将氢的吸附系数从 $4.43\ \text{L/g}$ 提高到 $6.56\ \text{L/g}$ ，但金属颗粒的引入也引发了孔隙堵塞、孔容减少的问题。综上，对于多孔材料的关键孔径、孔体积及比表面积与氢吸附性能之间的关系有待深入研究。

因此，本文从理论模拟与实验测试两个方面对多孔材料的氢吸附行为进行研究。通过构建不同孔径石墨狭缝孔、不规则孔道及含氧官能团修饰孔道模型，利用GCMC模拟和吸附能计算解析孔径尺寸、孔道形貌与孔道化学环境对氢吸附行为的影响；实验上选取一系列具有代表性孔径的分子筛材料，开展孔结构表征和氢吸附测试，获得不同孔径材料的实际吸氢性能差异。通过实验与理论模拟相结合，阐明孔结构参数与氢吸附性能之间的关系，确定多孔材料吸附氢的关键孔径区间，为多孔材料孔结构调控提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料和表征

本研究采用的3A、4A、5A、ZSM-5、13X型分子筛购自上海阿拉丁生化科技公司，粒径为 $3\sim 5\ \text{mm}$ 球形。所有材料在使用前均经超声清洗后干燥备用，所用去离子水为实验室自制，多孔材料的氢吸附性能测试在南华大学标准氢室中进行。

采用全自动比表面积分析仪（美国Quantachrome公司，NOVA 3200e型）分析5A、ZSM-5、13X型分子筛的BET比表面积与孔径分布。样品先在脱气站中 $300\ ^\circ\text{C}$ 完成 $6\ \text{h}$ 的真空脱气，然后在 $77\ \text{K}$ 下测量 N_2 吸附-脱附等温线获得相应的比表面积、孔体积和孔径分布等孔结构特征参数。比表面积（ S_{BET} ）采用Brunauer-Emmett-Teller（BET）方法计算得到。微孔比表面积（ S_{mic} ）和微孔体积（ V_{micro} ）是通过t-plot法测得。使用固体密度泛函理论（Density functional theory, DFT）获得样品的全孔径分布。由于3A和4A分子筛孔径较小，以 N_2 作为吸附介质不能有效测试其微孔结构，因此采用 $273\ \text{K}$ 下 CO_2 吸附-脱附等温线来表征孔结构。

1.2 模拟计算

本研究采用石墨烯片层构建理想化狭缝孔模型，用以模拟氢在不同孔径中的吸附行为。如图1(a)所示，石墨烯片层由六元碳环周期性排列组成，单层石墨烯的C—C键长为 $1.54\ \text{Å}$ ，相邻的重复C单元之间的间隔在 x 和 y 方向上分别为 $2.67\ \text{Å}$ 和 $4.62\ \text{Å}$ 。每一石墨烯片在 x 和 y 方向上施加周期性边界条件，以消除有限尺寸效应，在 z 方向通过设置真空层并平行放置两片石墨烯，形成无限延展的狭缝孔结构。在此基础上，采用Forcite模拟退火法对狭缝孔进行热弛豫处理，使石墨烯片层发生自然弯曲与局部起伏，获得热力学稳定的不规则孔道模型。调节石墨烯片间距构建不同孔径模型，孔径范围设置为 $4\sim 20\ \text{Å}$ ，以覆盖超微孔至微孔尺度，从而系统研究孔径对氢吸附行为的影响。为保证模拟结果的可比性，所有模型中石墨烯片的面内尺寸保持一致，且孔壁碳原子在模拟过程中均保持刚性不动。此外，以材料表面普遍存在的含氧基团作为基础化学环境，构建了三类含氧基团（羰基（C=O）、羟基（OH）和羧基

(COOH) 修饰的官能化石墨表面 (图 1 (b))。

氦被视为单原子球形粒子, 其氦原子间及氦原子与孔壁相互作用采用 Lennard-Jones (LJ) 12-6 势函数, 氦与氦之间的 LJ 参数取自已有文献中针对稀有气体的成熟参数集, 碳原子参数采用石墨材料中常用的 LJ 参数。氦与碳之间的交互作用参数通过 Lorentz-Berthelot (LB) 混合规则计算获得。为提高计算效率并保证精度, LJ 相互作用的截断半径设为 12.5 Å, 截断外相互作用采用势能平

移方式进行修正。氦在不同孔径狭缝孔中的吸附行为通过巨正则蒙特卡罗 (GCMC) 方法进行模拟。在 GCMC 模拟中, 体系的化学势、体积和温度保持恒定, 所有模拟温度 (298 K) 与实验工况一致。吸附能 (E_{ads}) 计算见式 (1)。

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{surface+Rn}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{Rn}} \quad (1)$$

式中: $E_{\text{surface+Rn}}$ 、 E_{surface} 和 E_{Rn} 分别为吸附表面与氦体系、独立吸附表面和独立氦原子的总能量。

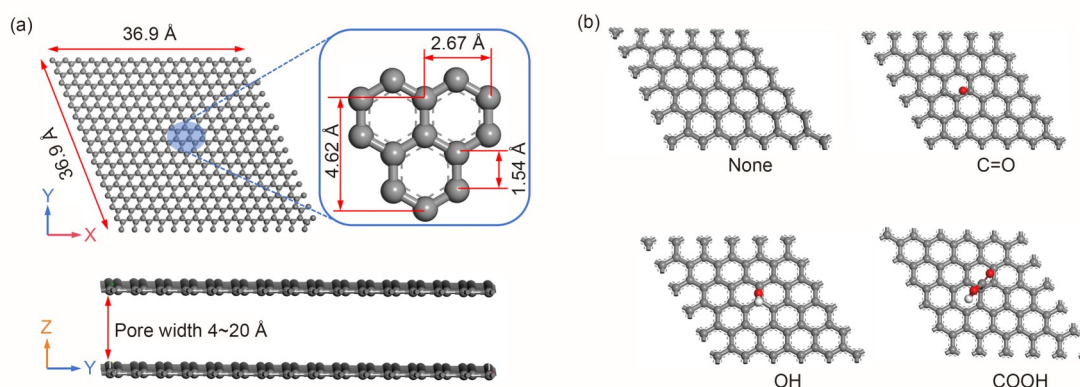


图 1(a) 不同孔径的石墨狭缝孔模型; (b) 含氧基团修饰石墨表面模型

Fig.1 (a) Graphite slit-pore model with different apertures; (b) graphite surface models modified with oxygen-containing groups

1.3 氦吸附测试

静态吸附氦测试依据本课题组已有的测试方法进行实验^[14]。如图 2 (a) 所示, 将一定质量的吸附剂装填于 1 L 的密封吸附罐中, 随后注入活度为 (56.4±2.3) Bq 的氦气, 将吸附罐放置在恒温恒湿 (25 °C/50%RH) 箱中持续吸附 20 h。吸附完成后使用 ST-203 型闪烁室探测器 (体积 0.51 L, 使用本实验室的标准氦室标定刻度系数) 对吸附罐中剩余的氦气取样, 静置 3 h 等待氦及其短寿命子体达到衰变平衡后, 使用 FD-125 型氦钍分析仪对氦活度进行测量。静态吸附系数计算见式 (2)。

$$K_s = \left(\frac{0.51(N_t - N_0)}{1.51(N_g - N_0)} e^{-\lambda t} - 1 \right) / M \quad (2)$$

式中: K_s 为吸附剂对氦的静态吸附系数, L/g; M 为吸附剂质量, g; N_t 、 N_g 、 N_0 分别为吸附前计数率值、吸附后计数率值及闪烁室的本底计数率值, s^{-1} ; λ 为 ^{222}Rn 衰变常数 ($7.56 \times 10^{-3} / \text{h}$); t 为吸附剂吸附氦时间, h。

动态吸附氦测试如图 2 (b) 所示, 将标准氦

室内的氦以 1 L/min 通过空白气路 2 h, 测试初始气流的浓度。等待氦浓度稳定后切换至测试路, 将稳定浓度的氦气通过填装吸附材料的吸附柱 (结合吸附时的空速确定不同流速下吸附柱尺寸与装填吸附材料的质量), 使用 RAD 7 测氦仪对吸附柱出口氦浓度进行实时测量 (5 min / 周期), 当出口氦浓度重新达到初始浓度并维持 30 min 以上时, 即吸附柱被完全穿透。当出口氦浓度达到入口氦浓度的一半时对应的点, $T_{1/2}$ 为半穿透时间。由于 RAD 7 氦检测仪测量出来的半穿透时间有一定延迟, 由此造成的延迟效应可以参考课题组前期研究, 动态吸附测试与静态吸附测试误差小于 10%^[15]。使用 Boltzmann 函数对吸附数据进行拟合, 通过式 (3) 计算动态吸附系数^[16]。

$$K_d = \frac{T_{1/2} \times F}{M}$$

式中: K_d 为吸附剂对氦的动态吸附系数, L/g; F 为测试流量, L/min; M 为吸附剂质量, g; T 为吸附时间, min; $T_{1/2}$ 为半穿透时间, min; C_0 、 C_t 分别初始和 T 时刻测得的氦浓度, Bq/m^3 。

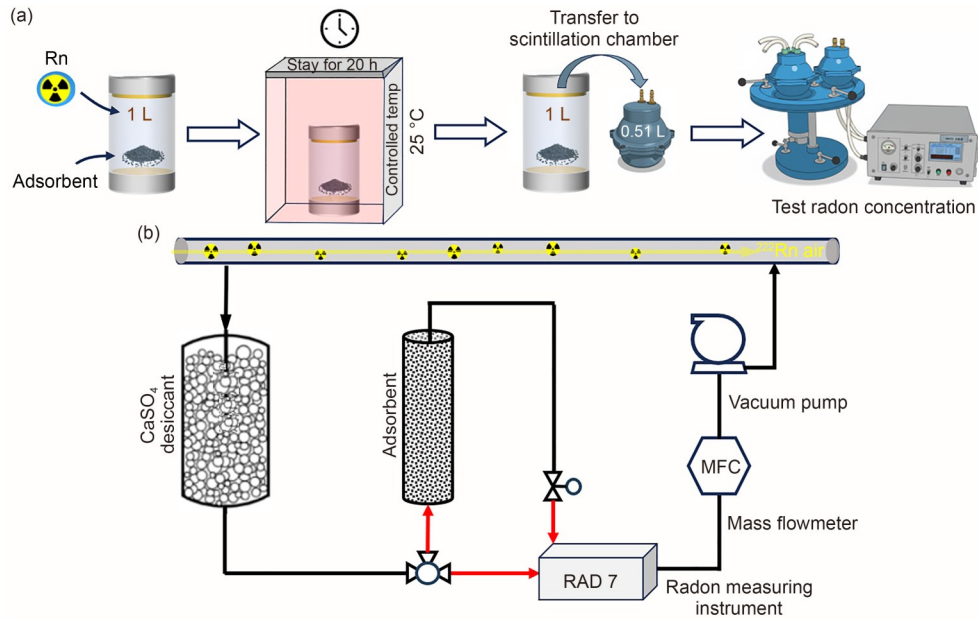


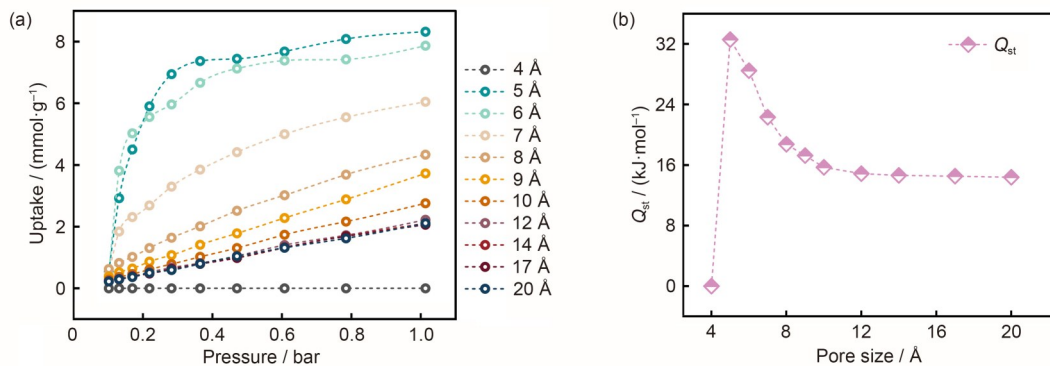
图2 (a)静态吸附氡示意图;(b)动态吸附氡示意图
Fig.2 (a) Schematic diagram of static radon adsorption; (b) schematic diagram of dynamic radon adsorption

2 结果与讨论

2.1 不同孔径对氡吸附模拟计算

为研究吸附剂吸附氡的关键孔径，通过巨正则蒙特卡罗法计算了一系列不同孔径对氡吸附行为。图3 (a) 显示了298 K下不同孔径(4~20 Å)对氡的吸附等温线。4 Å孔径小于氡原子的动力学直径(约4.17 Å)，无法形成有效吸附，在具备有效吸附能力的5~20 Å孔径范围内，低压下氡吸附量随孔径的增大而降低。在1 bar (1 bar=10⁵ Pa)下，5~6 Å窄微孔对氡吸附达到最高水平(5 Å为8.32 mmol/g，6 Å为7.86 mmol/g)。当孔径从7 Å增加至20 Å，在1 bar压力下的氡最大吸附值从6.05 mmol/g下降到2.11 mmol/g。图3 (b) 为298 K、1 bar压力下不同孔径(4~20 Å)对氡的等量吸附热(Q_{st})。与吸附量的变化规律一致，4 Å

无法形成有效吸附，而在5~20 Å的有效吸附孔径范围内，Q_{st}随孔径的增大而减小。其中5~6 Å窄微孔表现出孔道限域效应，使氡与孔壁之间产生强相互作用；而较大的孔径提供了更大的空间体积，随压力升高形成多层吸附。图3 (c) 所示，4 Å孔径内未能形成氡吸附层，而在5~6 Å孔径内均形成了氡的单层吸附，随石墨狭缝孔径的增大，氡与孔道之间的相互作用减弱，随压力升高吸附模式由单层吸附转变为多层吸附。氡在微孔中的吸附行为主要由氡与孔道之间的相互作用主导，在较窄的微孔中，氡与孔壁的强相互作用会产生高重叠势；随孔径增大，氡与孔壁之间的相互作用减弱，对氡的吸附性能也随之下降。Deng等^[11]的研究也表明，与氡原子动力学直径相匹配的窄微孔，对氡吸附性能的提升具有显著正向作用，具备更高的吸附潜力。本研究结果也进一步明确，5~6 Å的窄微孔是氡吸附的关键孔径区间。



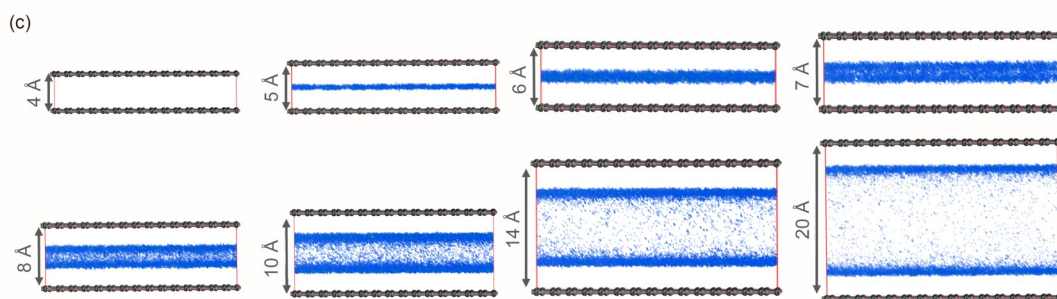


图3(a) 氡在不同孔径内的吸附等温线(298 K);(b)氡在不同孔径内的等量吸附热(298 K, 1 bar);(c)氡在不同孔径内的密度分布(298 K, 1 bar)

Fig.3 (a) Adsorption isotherms of radon in different pore sizes (298 K); (b) isothermal adsorption heat of radon in different pore sizes (298 K, 1 bar); (c) density distribution of radon in different pore sizes (298 K, 1 bar)

2.2 不规则孔道对氡吸附模拟计算

不同孔道结构对氡的吸附等温线计算结果如图4(a)所示,具有有效孔宽的孔道对氡的吸附能力优于受限孔道与开放传输孔道。当孔宽主要分布于有效微孔区间且孔道连续贯通时,即便孔壁存在弯曲,仍可对氡产生强限域效应。而受限孔道因瓶颈过窄,吸附过程中氡原子进入更深层孔道的可达性受阻,其总吸附容量低于有效孔径区间的孔道。开放传输孔道则因孔宽过大,限域效应减弱,表现出最低的氡吸附量。氡在不同孔

道内的吸附密度分布结果表明(图4(b)),有效孔道内的氡呈空间连续分布,受限孔道内的氡则表现为间断的局部富集,而开放传输孔道内的氡分布更为分散,证实了宽孔道仅为传输作用,而非吸附储存空间。不同孔道内的氡吸附能分布结果进一步验证了上述规律(图4(c))。其中,有效孔道的吸附能分布更为连续且均衡,表明其在更大的空间范围内,均可为氡提供有利吸附环境;开放传输孔道整体吸附能强度弱于有效孔道与受限孔道,这也直接导致了其较低的吸附容量。

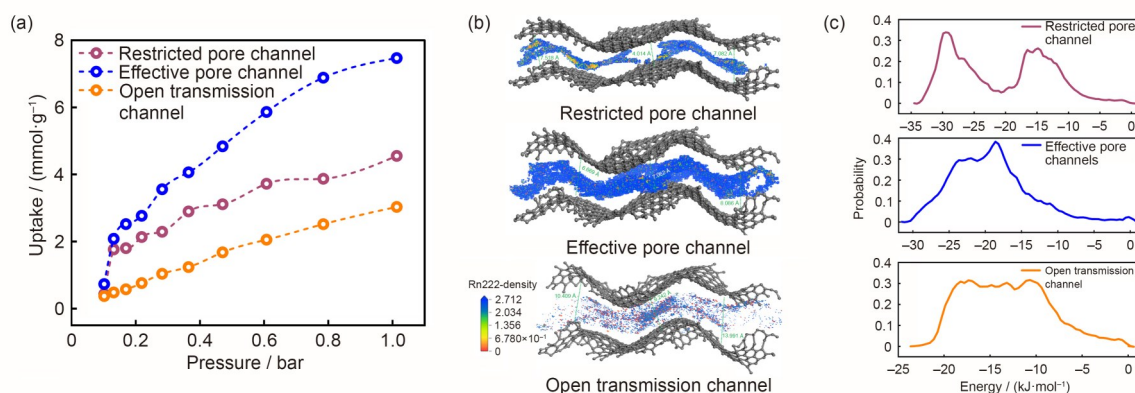


图4 (a)氡在三种典型不规则孔道中的吸附等温线(298 K, 1 bar);(b)相对应的吸附密度分布(298 K, 1 bar);(c)不规则孔模型中Rn的能量分布

Fig.4 (a) Rn adsorption isotherms in three typical irregular pore channels (298 K, 1 bar); (b) corresponding adsorption density distributions (298 K, 1 bar); (c) energy distribution of Rn in irregular pore models

2.3 官能化修饰孔道对氡吸附模拟计算

如图5(a)所示,引入氧化官能团后,氡与表面的平衡距离均较未修饰表面有所缩短:未修饰表面为3.79 Å, C=O修饰表面为3.765 Å, OH修饰表面为3.69 Å, COOH修饰表面为3.72 Å,表明

含氧官能团能有效增强氡与碳表面的相互作用,但本质上仍属于物理吸附,而非强化学成键吸附。对应吸附能计算结果表明未修饰表面的吸附能为-28.4 kJ/mol, C=O、OH和COOH修饰表面的吸附能分别为-33.54 kJ/mol、-34.12 kJ/mol和-31.57 kJ/mol。整体上,含氧官能团均可不同程度

增强氩吸附，其中羟基（OH）对氩的作用相对较强。在此基础上，构建羟基修饰的狭缝孔道模型以模拟孔内化学环境（图5（b））。模拟结果表明含氧官能团引起了孔内局部势场变化，使氩在官能团附近表现出局部富集趋势。相比之下，而H₂O分子在含氧孔道中易发生团簇化，含水分子易与氧官能团结合并占据吸附位点（图5（c））。据文

献报道可知，氧官能团虽然在干燥条件下通过局部极性场对高极化率的氩产生一定诱导吸附作用，但在实际环境中受湿度影响，氧基团易与水分子形成氢键而削弱材料的实际吸氩性能^[17]。因此，对于高极化率氩原子，在利用有效孔径限域与局部极性诱导作用提升吸附性能的同时，还需兼顾极性基团与水分子的低亲和性。

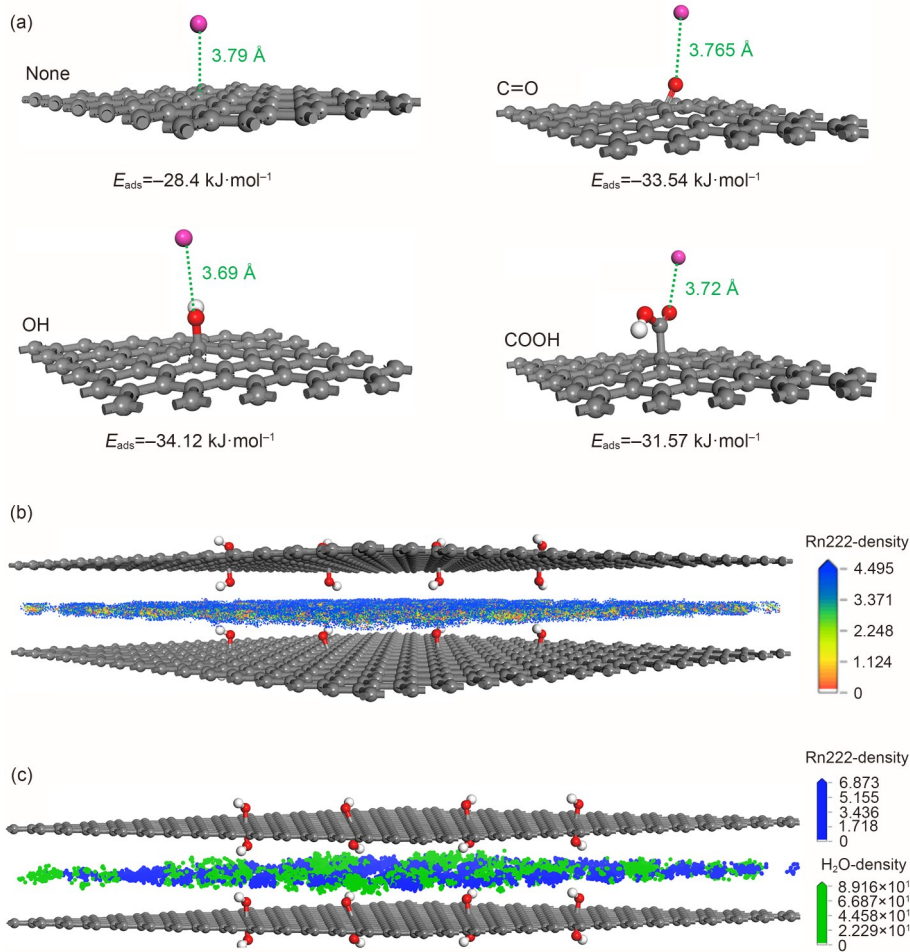


图5 (a)优化的官能化石墨结构对氩的吸附能计算;(b)羟基修饰的孔道吸附Rn的密度分布图;(c)羟基修饰的孔道吸附Rn和H₂O分子的密度分布图

Fig.5 (a) Adsorption energies of Ar on optimized functionalized graphite; (b) Ar density distribution in hydroxyl-modified pores; (c) Ar and H₂O density distributions in hydroxyl-modified pores

2.4 不同孔径材料对氩吸附实验

为从实验层面研究多孔材料吸附氩的关键孔径，选取了一系列具有均一孔径的分子筛进行了孔径分布测试和氩吸附实验。如图6（a）所示，在273 K下分别对3A和4A分子筛进行了CO₂吸附脱附测试并获得了相应的孔径分布。结果显示其对CO₂吸附等温线属于I型等温线，在低相对压力时发生微孔内吸附，吸附量随相对压力升高而急剧增加。吸脱附曲线未发生分离和滞后环，说明

3A与4A分子筛可完全脱附，其微孔形状规则，孔径分布集中于3 Å和4 Å。如图6（b）所示，5A、ZSM-5和13X型分子筛的N₂吸脱附等温线也均属于I型等温线，表明内部存在大量微孔结构，对应的孔径分布曲线也进一步证实了微孔的分布特征，其孔径分布分别集中于5 Å、5.5 Å和7.4 Å范围。因此，通过表征不同分子筛的孔径分布，为后续开展不同孔径材料对氩吸附实验奠定基础。

对上述一系列不同孔径分子筛进行动态吸附

氡穿透实验, 在 1.0 bar (25 °C) 条件下, 将稳定浓度的氡气流 ($C_0 \approx 3\ 000\ \text{Bq/m}^3$) 以 1 L/min 的流速通过填充分子筛的吸附柱。如图 7 (a) 所示, 由于 3A 分子筛的有效孔径 ($\sim 3\ \text{\AA}$) 和 4A 分子筛的有效孔径 ($\sim 4\ \text{\AA}$) 均小于氡原子的动力学直径 (4.17 \AA), 吸附过程中氡未能进入孔道中, 仅在表面吸附, 吸附床在短时间内被氡气流穿透, 测得其氡吸附系数分别为 0.12 L/g 和 0.1 L/g。而 5A 和

ZSM-5 型分子筛动态吸附氡的穿透时间延长, 吸附能力显著提升, 分别达到 0.37 L/g 和 0.48 L/g, 表明其孔径尺寸更适于氡吸附。此外, 13X 型分子筛的孔径 ($\sim 7.4\ \text{\AA}$) 虽然大于氡原子尺寸, 但由于较宽孔道减弱了孔隙对氡限域作用, 导致其对氡的吸附能力降低。如图 7 (b) 所示, 通过不同孔径分子筛吸附氡实验结果与不同孔径石墨模型的 GCMC 模拟计算表明最佳吸氡孔径区间为 5~6 \AA 。

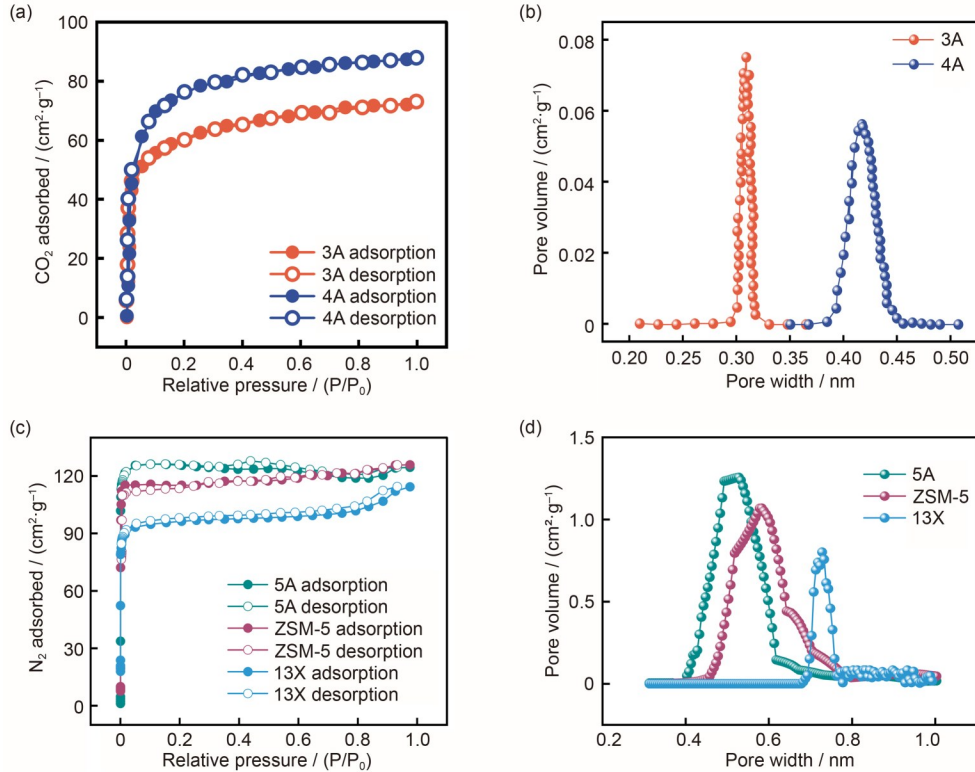


图 6 (a) 3A 和 4A 分子筛的 CO₂ 吸脱附等温线和相应的孔径分布; (b) 5A、ZSM-5 和 13X 分子筛的 N₂ 吸脱附等温线和相应的孔径分布

Fig.6 (a) CO₂ adsorption-desorption isotherms and corresponding pore size distributions for 3A and 4A molecular sieves; (b) N₂ adsorption-desorption isotherms and corresponding pore size distributions for 5A, ZSM-5 and 13X molecular sieves

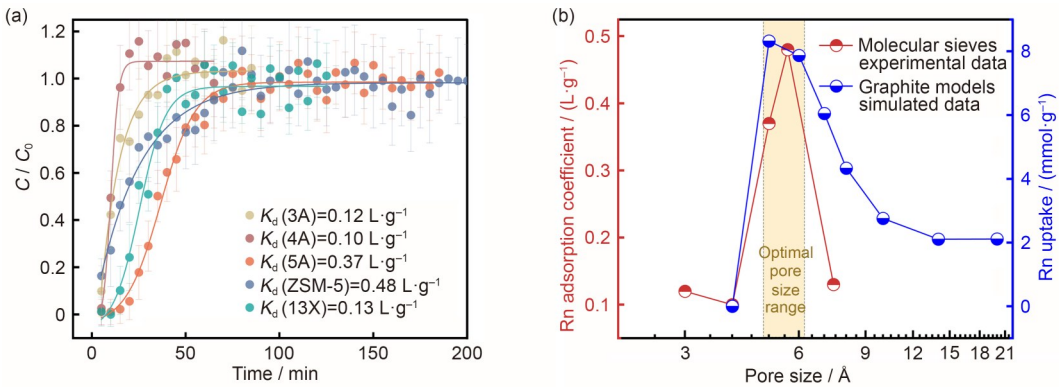


图 7 (a) 不同孔径分子筛动态吸附氡的穿透曲线; (b) 氡在不同孔径分子筛中吸附的实验值与不同孔径石墨模型的模拟值对比(彩色见网络版)

Fig.7 (a) Dynamic adsorption breakthrough curves of radon on molecular sieves with different pore sizes; (b) comparison of experimental adsorption values of radon on zeolites with different pore sizes and simulated values from graphite models with varying pore widths (color online)

2.5 孔结构参数与氡吸附性能之间的相关性分析

根据上述分子筛测试所得的孔结构参数和氡吸附系数，利用皮尔逊相关系数来评估总孔体积 (V_{Total}) 和分段孔体积 (<0.5 nm、0.5~0.6 nm 和 >0.6 nm) 与氡吸附系数 (K) 之间相关性。如图 8 (a) 所示的相关性分析结果表明，不同孔径段的孔体积对氡吸附作用存在显著差异：氡吸附系数与 0.5~0.6 nm 区间孔体积呈正相关 ($R=0.99$)，与总孔体积呈弱正相关 ($R=0.58$)；而与 <0.5 nm 和 >0.6 nm 区间的孔体积均呈负相关，相关系数分别为 -0.72、-0.31。结合表 1 中孔结构参数与氡吸附系数实测数据可进一步明确，0.5~0.6 nm 为吸附和

储存氡的有效微孔体积，对提升氡吸附容量起主要作用。其中，<0.5 nm 窄微孔由于其孔径与氡匹配性较小，其孔体积提升反而会挤占有效吸附孔的占比，因此对氡吸附容量提升呈负作用；>0.6 nm 以上的微孔因其孔尺寸较宽，虽有助于增加总孔体积，但对宽孔隙对氡吸附作用较弱，仅可作为氡的传输通道。此外，如图 8 (b) 所示，由拟合曲线可知，氡吸附系数与比表面积呈弱相关 ($R^2=0.7312$)。高比表面积在吸附过程中能提供更多与氡接触的表面吸附位点，而 0.5~0.6 nm 有效微孔才是主要吸附储存氡场所，因此提升该区间的有效微孔体积是增强氡吸附性能的关键。

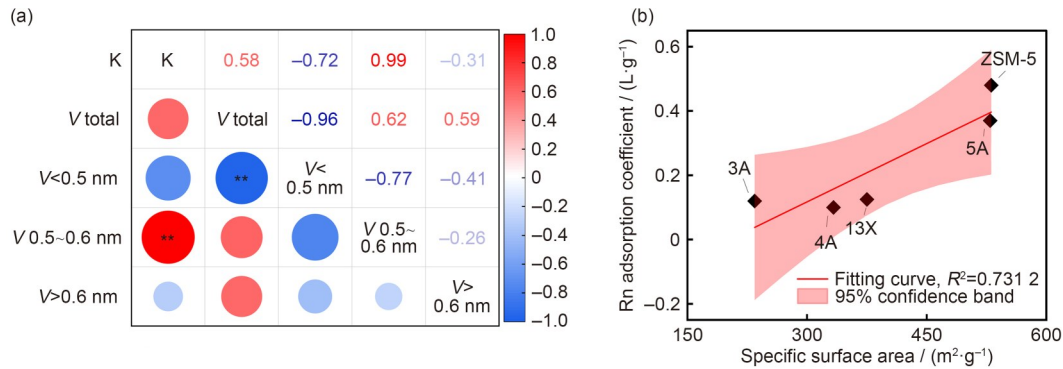


图 8 (a)总孔体积和分段孔体积与氡吸附系数之间相关性(*表示显著相关,显著程度表示为*** > ** > *); (b)比表面积与氡吸附系数之间相关性

Fig.8 (a) Correlation between total pore volume and segmented pore volume with radon adsorption coefficient (* denotes significant correlation, with significance levels indicated as *** > ** > *); (b) correlation between specific surface area with radon adsorption coefficient

表 1 分子筛的孔结构参数与氡吸附系数
Table 1 Pore structure parameters and radon adsorption coefficients of molecular sieves

样品 Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{Total}	微孔体积 / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) Pore volume			氡气吸附 / ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) Radon adsorption
			$V < 0.5 \text{ nm}$	$V 0.5 \sim 0.6 \text{ nm}$	$V > 0.6 \text{ nm}$	
3A	224.63	0.106	0.106	/	/	0.12
4A	323.12	0.102	0.102	/	/	0.10
5A	529.53	0.224	/	0.224	/	0.37
ZSM-5	530.91	0.264	/	0.264	/	0.48
13X	395.10	0.291	/	0.047	0.244	0.15

3 结论

本研究从理论模拟与实验测试两个方面对多孔材料的氡吸附行为进行了研究，阐明了多孔材料孔结构与氡吸附性能之间的构效关系，主要结论：(1) GCMC 模拟计算表明，在 298 K 和 1 bar 条件下，5~6 Å 的窄微孔表现出最优的吸附性能，吸附容量分别达到 8.32 mmol/g 和 7.86 mmol/g，显著高于其他孔径。在有效微孔区间内连续贯通的

弯曲孔道仍可发挥强限域效应，而瓶颈过窄的受限孔道、孔宽过大的开放传输孔道，由于可达性受阻和限域效应不足导致吸氡能力下降。(2) 系列分子筛吸附氡实验揭示了孔径匹配规律。孔径小于氡原子尺寸的 3A 和 4A 分子筛 (3~4 Å) 因动力学屏障导致氡无法进入孔道，孔径过宽的 13X 分子筛 (7.4 Å) 因孔道限域效应减弱表现出较弱氡吸附能力。而孔径匹配的 5A 和 ZSM-5 分子筛

(5~5.5 Å) 表现出显著增强的吸附能力。(3) 基于孔结构参数与氡吸附系数的相关性分析表明, 氡吸附系数与比表面积相关性较弱, 而与5~6 Å孔体积呈正相关, 该孔径范围的微孔是吸附和储存氡的有效空间。在保证孔径匹配的前提下, 增加5~6 Å的有效微孔容积能提升氡吸附容量, 同时构筑适量过渡孔来利于氡在孔道中传输。(4) 含氧官能团(尤其是羟基)可通过局部极性诱导作用增强氡的物理吸附, 但实际湿环境下易与水分子形成氢键引发竞争吸附而降低吸氡性能, 吸氡材料设计需协同有效孔径限域和极性基团低水亲和性。

作者贡献声明 唐增明负责实验材料制备、吸附实验、表征测试和论文撰写; 肖德涛提供了实验设备、场所与基金资助, 并对文章进行了修改指导; 王福星负责实验材料制备与数据处理; 程维庆负责吸附实验与数据分析。全体作者均已阅读并同意最终的文本。

参考文献

- Wang X, Ma F Y, Liu S T, *et al.* Thermodynamics-kinetics-balanced metal-organic framework for in-depth radon removal under ambient conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144**(30): 13634-13642. DOI: 10.1021/jacs.2c04025.
- 周继豪, 吕冰倩, 李鑫, 等. 地下空间氡浓度调查与氡污染防治研究综述[J]. *防化研究*, 2024, **3**(6): 11-21. DOI: 10.20179/j.cnki.fhyj.2024.06.002.
ZHOU Jihao, LYU Bingqian, LI Xin, *et al.* Survey of radon concentration and control of radon pollution in underground space: a review[J]. *CBRN Defense*, 2024, **3**(6): 11-21. DOI: 10.20179/j.cnki.fhyj.2024.06.002.
- Moon J, Yoo H. Residential radon exposure and leukemia: a meta-analysis and dose-response meta-analyses for ecological, case-control, and cohort studies [J]. *Environmental Research*, 2021, **202**: 111714. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111714.
- 元伟, 耿世彬, 高虎杉, 等. 国防工程降氡技术研究现状及应用[J]. *洁净与空调技术*, 2011(1): 38-42.
QI Wei, GENG Shibin, GAO Hushan, *et al.* The research status and application of radon reduction technology in defense projects[J]. *Contamination Control & Air-Conditioning Technology*, 2011(1): 38-42.
- Veselska O, Vaidya S, Llido O, *et al.* Exploring the science of radon adsorption: Materials, methodologies, and emerging directions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2026, **382**: 134640. DOI: 10.1016/j.seppur.2025.134640.
- Park W, Oh K H, Lee D, *et al.* Discovery of highly radon-selective metal-organic frameworks through high-throughput computational screening and experimental validation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **452**: 139189. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139189.
- Gong S C, Tao Y, Chen L X, *et al.* Metal-organic framework-derived metallic carbon with record high radon gas capture performance[J]. *CCS Chemistry*, 2024, **6**(7): 1789-1797. DOI: 10.31635/ccschem.023.202303358.
- Xu Q T, Lei J, Chen L X, *et al.* Biomass-derived ultramicroporous carbon with narrow pore size distribution for record-high radon adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, **339**: 126582. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.126582.
- Li H H, Xiao D T, Zhao G Z, *et al.* Preparation and characterization of a high-efficiency radon adsorbing material based on activated carbon modified by water immersion and freeze-thaw[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2022, **331**(7): 3125-3133. DOI: 10.1007/s10967-022-08345-7.
- Yu B, Deng X Y, Wu H B, *et al.* Improving the radon adsorption capacity of activated carbon by liquid nitrogen modification[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2023, **2437**(1): 012063. DOI: 10.1088/1742-6596/2437/1/012063.
- Deng X Y, Liao Y, Wang M, *et al.* Investigation of the effect of the key pore size on the radon adsorption performance by combining grand canonical Monte Carlo and activated carbon modification experiments[J]. *Applied Surface Science*, 2024, **643**: 158730. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.158730.
- Geng X M, Mao Y F, Li S, *et al.* Water unexpectedly impacts both thermodynamics and kinetics of Rn removal in HKUST-1[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, **127**(36): 18149-18158.
- Deng X Y, Yu B, Wu H B, *et al.* High-efficiency radon adsorption by nickel nanoparticles supported on activated carbon[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, **46**(19): 9222-9228.
- 谢礼飞, 丘寿康, 唐泉, 等. 活性炭吸附测氡法静态吸附系数测量研究[J]. *核电子学与探测技术*, 2019, **39**(3): 255-259. DOI: 10.3969/j.issn.0258-0934.2019.03.003.
XIE Lifei, QIU Shoukang, TANG Quan, *et al.* The study on measurement of static adsorption coefficient with

- measuring radon by activated carbon adsorption[J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2019, **39** (3): 255-259. DOI: 10.3969/j. issn. 0258-0934.2019.03.003.
- 15 谢德福. 活性炭对氡动态吸附的影响因素研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2011.
XIE Defu. Study on influencing factors of dynamic adsorption of radon by activated carbon[D]. Hengyang: University of South China, 2011.
- 16 冯旭. 高效活性炭吸附氡气技术研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2015.
FENG Xu. Study on high-efficiency radon adsorption technology with activated carbon[D]. Hengyang: University of South China, 2015.
- 17 Wang Q B, Qu J Y, Zhu W K, *et al.* An experimental study on radon adsorption ability and microstructure of activated carbon[J]. Nuclear Science and Engineering, 2011, **168**(3): 287-292. DOI: 10.13182/NSE10-65.