

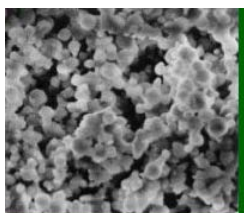
# 多孔材料的孔分析技术 与化学吸附基础知识



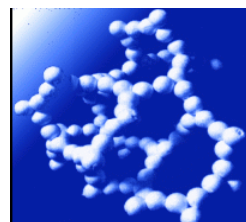
美国康塔仪器公司中国区经理 杨正红 副研究员

© Copyright Quantachrome Corporation 2000. All rights reserved.

## 多孔材料的孔分析理论及实验技术



- 背景知识
- 压汞法测孔技术
- 吸附理论
- 气体吸附法测量孔隙度
- 分形理论及分形维数
- 化学吸附基础



© 2003, Quantachrome Instruments

## 参考资料

- **ISO 15901:** 《用压汞法和气体吸附法评价材料的孔径分布和孔隙率》,分为3个部分:

- 第1部分: 压汞法
- 第2部分: 气体吸附分析介孔—大孔法
- 第3部分: 气体吸附分析微孔法

ICS 19.120



中华人民共和国国家标准

GB/T ××××—××××

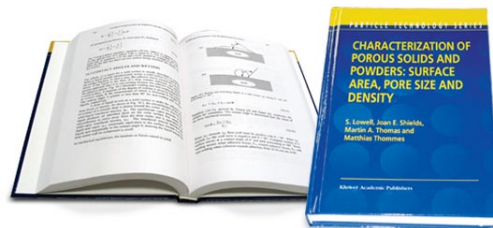
## 参考资料

### Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.

该书为<颗粒技术丛书>的第16卷, ISBN 1-4020-2302-2

Books

本书全面覆盖了  
气体吸附法(物理吸附  
和化学吸附), 压汞法和  
密度测量法. 作者巧妙  
地将19章内容分成理  
论概念和实验指南两  
个部分.....对催化表征  
具有广泛的指导意义.

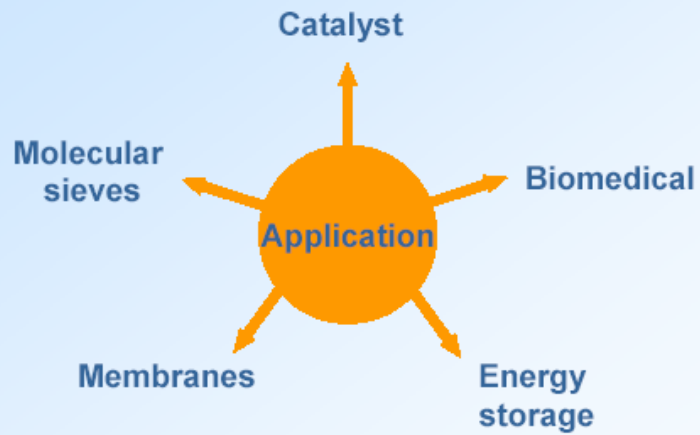


— JACS (2005)127,14117

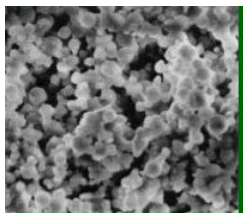


## Applications of Porous Materials

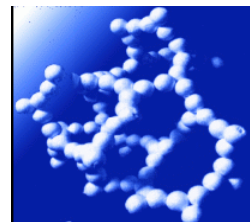
### 多孔材料的应用



## 多孔材料的孔分析理论及实验技术



- 背景知识
- 压汞法测孔技术
- 吸附理论
- 气体吸附法测量孔隙度
- 分形理论及分形维数



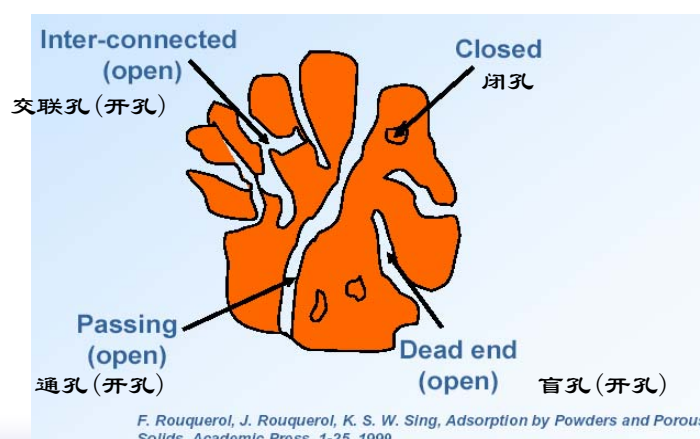
## 固体多孔材料中的“孔”

---- ISO15901

- 不同的孔（微孔、介孔和大孔）可视作固体内的孔、通道或空腔，或者是形成床层、压制体以及团聚体的固体颗粒间的空间（如裂缝或空隙）。
- 除了可测定孔外，固体中可能还有一些闭孔，这些孔与外表面不相通，且流体不能渗入。本标准不涉及闭孔的表征。

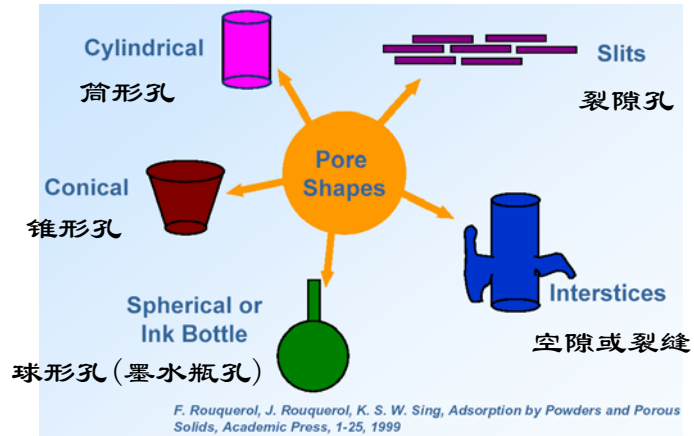
© 2003, Quantachrome Instruments

## 孔的类型



© 2003, Quantachrome Instruments

# 孔形的分类



© 2003, Quantachrome Instruments

# 孔径的分类 (IUPAC Standard)

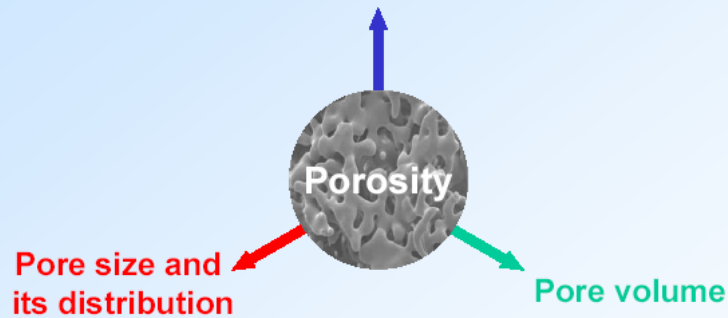


© 2003, Quantachrome Instruments

## Degree of Porosity

孔隙度

Surface area



**孔隙度 (Porosity):** 深度大于宽度的表面特征。

Porosity is defined here as surface features that are deeper than they are wide.

## 孔隙率 (Porosity)

- 孔隙率通常是用来表示固体材料的孔特性，其更为准确的定义为：一定量固体中的可测定孔和空隙的体积（孔体积和空体积）与其占有的总体积之比。
- 在气体吸附法中不使用孔隙率的概念，因为该方法测量上限低于500nm，有效分析范围仅到100nm，不能涵盖绝大部分大孔及颗粒间的空隙。

# 表面积测定方法

Suitable methods of determination

- 气体吸附法是测量所有表面的最佳方法,包括不规则的表面和开孔内部的面积。

Gas adsorption allows probing of entire surface including irregularities and pore interiors.

- 吸附量是温度,压力和亲和力或作用能的函数。

The amount adsorbed is a function of temperature, pressure and the strength of attraction or interaction potential.

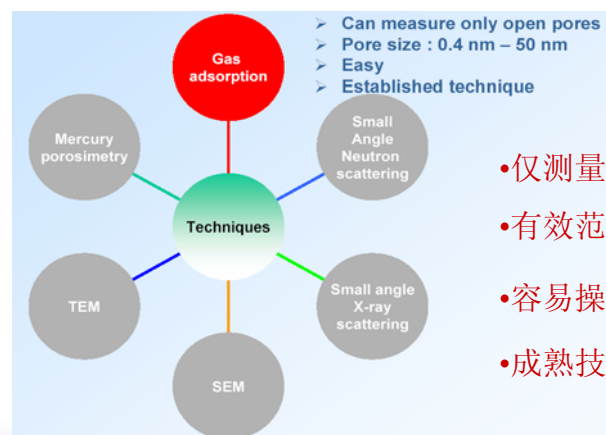
- 物理吸附一般是弱的可逆吸附.固体必须被冷却,并且确定一种方法从可能的单分子覆盖中计算表面积。

Physisorption is generally weak and reversible. The solid must be cooled and a method used to estimate the monolayer coverage from which surface area can be calculated.

© 2003, Quantachrome Instruments

# 孔隙度测定方法

---- 气体吸附法

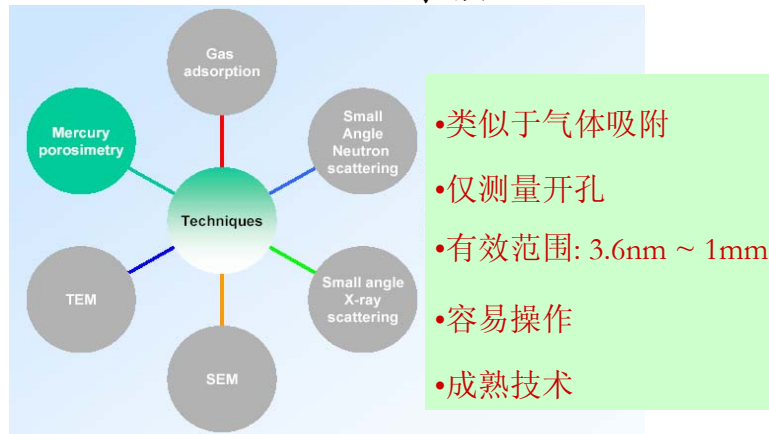


- 仅测量开孔
- 有效范围:0.4-100nm
- 容易操作
- 成熟技术

© 2003, Quantachrome Instruments

# 孔隙度测定方法

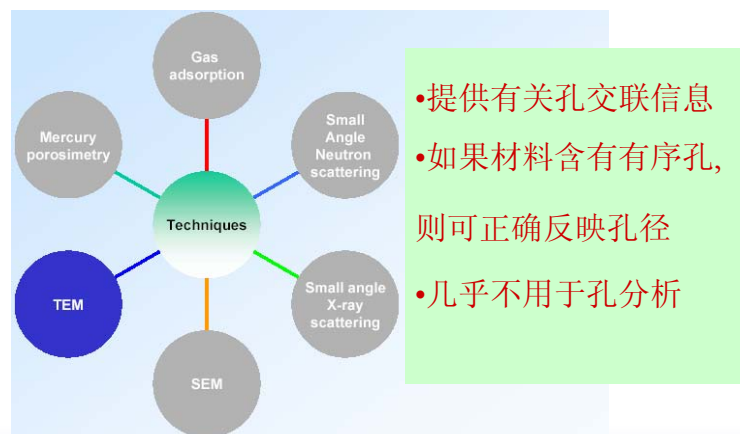
## ---- 压汞法



© 2003, Quantachrome Instruments

# 孔隙度测定方法

## ---- 透射电镜

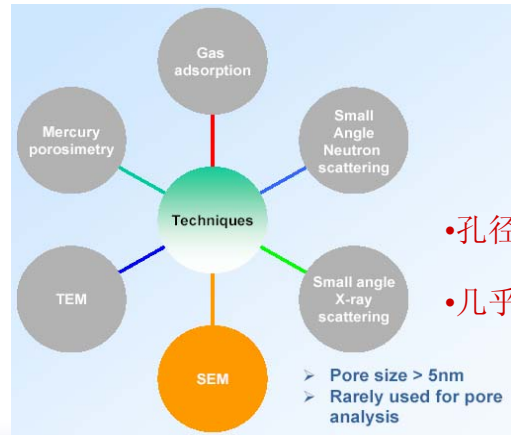


© 2003, Quantachrome Instruments



# 孔隙度测定方法

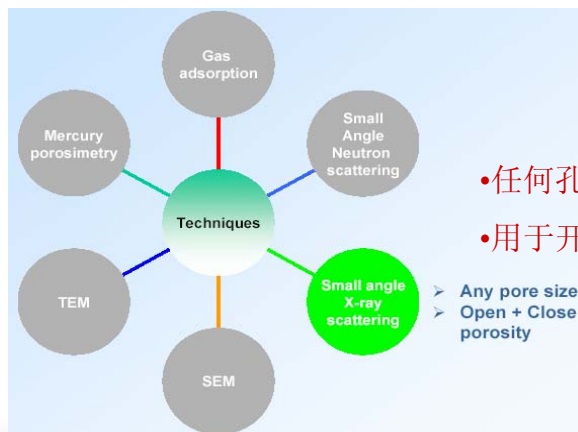
---- 扫描电镜



© 2003, Quantachrome Instruments

# 孔隙度测定方法

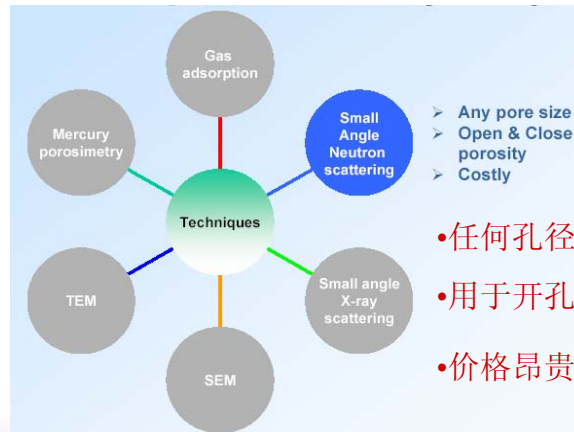
---- 小角X-射线扫描法



© 2003, Quantachrome Instruments

# 孔隙度测定方法

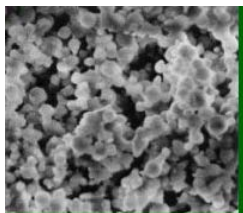
## ---- 小角中子散射法(SAN)



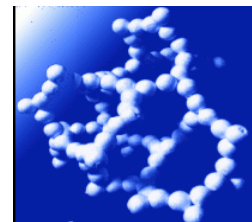
- 任何孔径
- 用于开孔+闭孔的孔分析
- 价格昂贵

© 2003, Quantachrome Instruments

## 多孔材料的孔分析理论及实验技术



- 背景知识
- **压汞法测孔技术**
- 吸附理论
- 气体吸附法测量孔隙度
- 分形理论及分形维数



© 2003, Quantachrome Instruments

# 美国康塔仪器公司的压汞仪



PoreMaster 33/60 系列

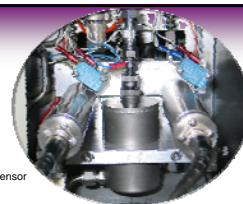
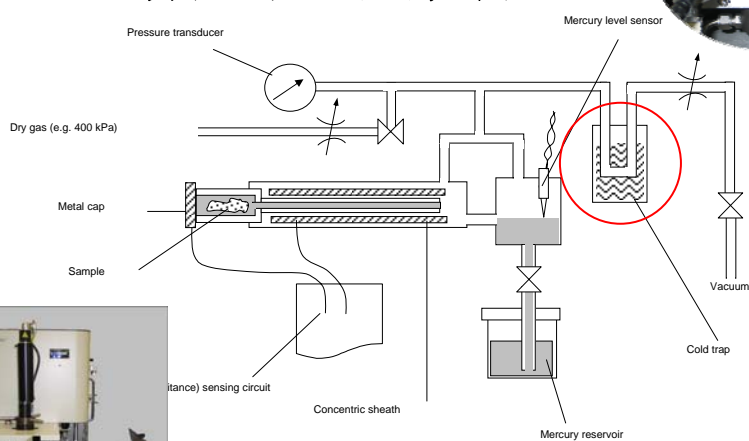


PoreMaster GT 33/60 系列

© 2003, Quantachrome Instruments

## 压汞仪工作原理图

### —— 低压站（注汞装置）

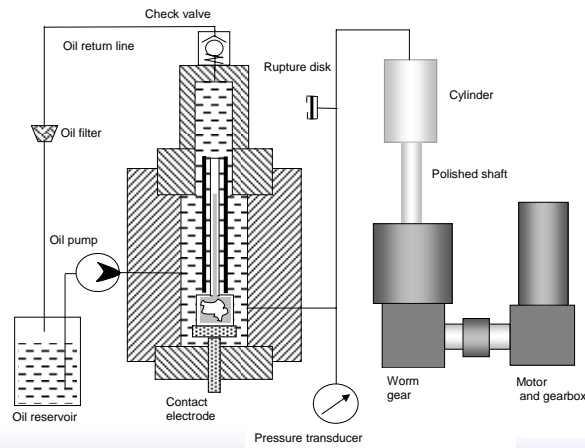


Section of porosimeter

© 2003, Quantachrome Instruments

# 压汞仪工作原理图

## —— 高压站（主测量装置）



© 2003, Quantachrome Instruments

## 我们从压汞法中能了解什么？

What Can We Learn From Mercury Intrusion?

- ❑ 孔体积 Pore volume
- ❑ 孔径分布 Pore size distribution
- ❑ 孔面积 Pore Area
- ❑ 孔结构 Pore structure
- ❑ 粒度分布 Particle size distribution

© 2003, Quantachrome Instruments

## 关于用汞安全(网上资源)

Mercury (online resources)

- 关于汞安全的网上资源请看如下网站:
- Online resources regarding mercury safety are available at the following sites:
- <http://www.epa.gov/mercury/index.html>  
(环保局网站 Environmental Protection Agency)
- <http://www.epa.gov/Region1/steward/necat/mercury/>  
(新英格兰环境救助队,提供汞的医疗救助信息和设备及怎样防止汞及其它废弃物的污染。  
The New England Environmental Assistance Team "NEEATeam", provides medical facilities with information on mercury and how to prevent pollution by minimizing mercury and other waste)
- <http://www.epa.gov/region01/steward/necat/mercury/disposal.html>  
(汞处置选项和汞溅出处置盒信息 Disposal Options and Spill Kits)
- <http://www.itbaker.com/msds/m1599.htm>  
(汞安全数据表 Material Safety data Sheet)

© 2003, Quantachrome Instruments

## 压汞仪上的冷阱



- 低压站抽真空起到两个作用：一是去除样品管内样品吸附的杂质气，二是将汞从汞阱中通过负压抽出，使之进入样品管进行汞填充。因此，汞蒸汽必定通过内部管路通向真空泵，进而进入大气。
- 附加的冷阱，可以去除汞蒸汽，汞蒸汽将被冷凝在冷阱中玻璃管内壁。长时间使用后，可观察到在玻璃管进口内壁有一层灰色膜，而出口则无膜附着沉淀。若很长时间不清洗，才可看到汞滴的形成。
- 如果无冷阱，汞蒸汽将进入真空泵，污染泵油。无论分成几个真空隔室，都会存在汞蒸汽。冷阱是去除汞蒸汽唯一之路。

© 2003, Quantachrome Instruments

# 汞蒸汽监测报告

## ——冷阱的重要性

报告者：危险排放物管理委员会

仪器：Jerome 411 金膜汞蒸汽分析仪

呼吸区域：入口，压汞仪前，压汞仪后，汞废物收集盘 ( $<0.001\text{Hg mg/m}^3$ )

单位： $\text{Hg mg/m}^3$

实验前	实验中	实验后
呼吸区 $< 0.001$	样品管口 $< 0.001$	呼吸区 $< 0.001$
汞收集盘 $< 0.001$	泵口(启动 1min 后) $< 0.001$	汞收集盘 $< 0.004$
地板 $< 0.001$	呼吸区 $< 0.001$	地板 $< 0.004$

© 2003, Quantachrome Instruments

# 压汞法

# 孔隙度分析

Mercury Intrusion Porosimetry



© 2003, Quantachrome Instruments

28

# Analysis

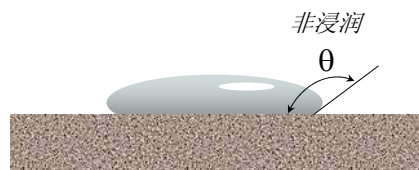
## 基本概念和原理

- 浸润/非浸润 Wetting/Non-wetting
- 接触角 Contact Angle
- Washburn 方程
- 压力生成 Pressure Generation
- 体积的电容测量 Capacitance measurement of volume

© 2003, Quantachrome Instruments

## 基本原理

### The Fundamental Principle



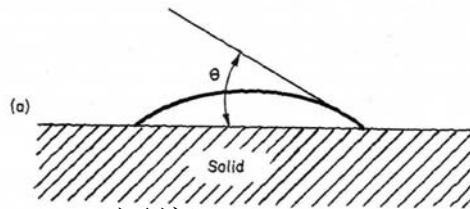
在颗粒之间的液态汞被压入孔中,被汞侵入的孔径是所用压力的函数. 这个特性被用来表征大多数颗粒和固体材料.

The forced intrusion of liquid mercury between particles and into pores as a function of applied pressure is routinely employed to characterize a wide range of particulate and solid materials.

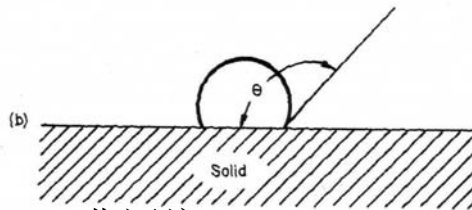
© 2003, Quantachrome Instruments

# 浸润/接触角

Wetting / Contact Angles



浸润  $\theta < 90^\circ$



非浸润  $\theta > 90^\circ$

© 2003, Quantachrome Instruments

# 汞在各种材料上的接触角

Contact Angle : Hg on a variety of materials

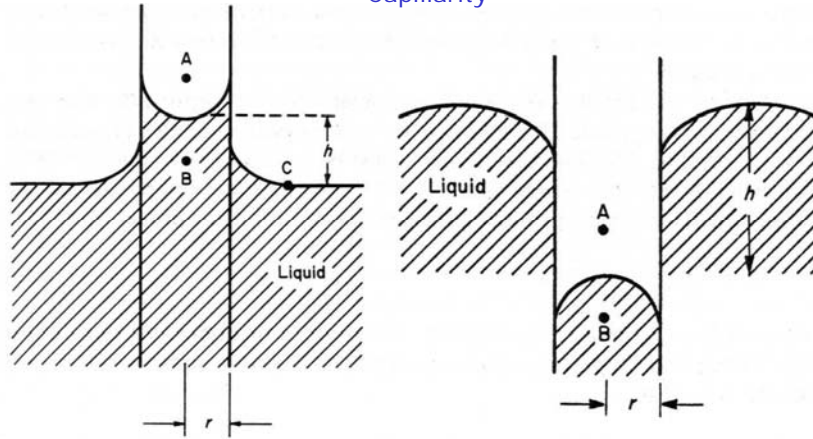
Material	Mean contact angle ( $\theta^\circ$ )	Standard deviation
Dimethylglyoxime	139.6	0.45
Galactose	140.3	0.43
Barium chromate	140.6	0.41
Titanium oxide	140.9	0.55
Zinc oxide	141.4	0.34
Dodecyl sodium sulfate	141.5	0.44
Antimony oxide	141.6	0.88
Fumaric acid	143.1	0.27
Starch	147.2	0.68
Carbon	154.9	1.2

© 2003, Quantachrome Instruments



# 毛细管现象

Capillarity



毛细上升 Capillary rise  $\theta < 90^\circ$     毛细下降 Capillary depression  $\theta > 90^\circ$

非浸润特性使汞不会自动填充毛细管（孔）

© 2003, Quantachrome Instruments

## Washburn 方程

$$Pr = -2\gamma \cos \theta$$

$$\gamma = 480 \text{ N/m} \quad \text{and} \quad \theta = 140^\circ$$

$$P = \frac{0.736}{r}$$

Where P is in MPa and r in  $\mu\text{m}$

© 2003, Quantachrome Instruments

## 压汞法

### Mercury Intrusion

- 在颗粒之间的液态汞被压入孔中,被汞侵入的孔径是所用压力的函数. 这个特性被用来表征大多数颗粒和固体材料.

The forced intrusion of liquid mercury between particles and into pores is routinely employed to characterize a wide range of particulate and solid materials.

- 绝大多数材料都能满足仪器对样品直径的分析要求,即样品直径应限制在2.5cm 以内(对于GT为10mm以内).

Most materials can be analyzed so long as the sample can be accommodated in the instrument, which typically restricts the sample dimensions to no more than 2.5cm (GT: 10mm).

© 2003, Quantachrome Instruments

## 应用

- ❑ **孔体积测定范围**最主要依赖于仪器的压力范围,但也依赖于接触角.

**Pore size range** depends predominantly on the instrument pressure range but also on the contact angle.

- ❑ **孔径上限**受可得到的最低填充压力限制,而**孔径下限**则受最高填充压力限制.

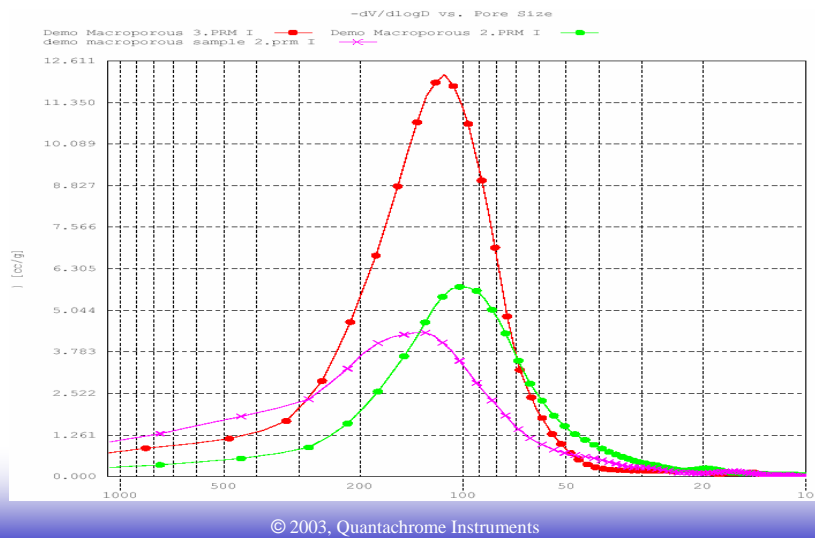
The **largest** pore size is limited by the lowest filling pressure attainable and the **smallest** pore size by the highest.

- ❑ 可测定粉末样品的**粒度分布**.

The **particle size** distribution of powders can be determined.

© 2003, Quantachrome Instruments

## 大孔样品的孔径分布图



## 应用

□ 在压制和烧结过程的研究中压汞法是极其有用的分析工具。Mercury intrusion is an extremely useful analytical tool in the investigation of both **compaction** and **sintering** processes.

□ 在一次测量中，能分析光纤、含纤维材料、织物及过滤介质的孔直径、渗透性和孔曲率。Fibers, fibrous mats, fabrics and filter media in general can be analyzed for pore size, fiber diameter, permeability and tortuosity in a single measurement.

□ 与汞能形成汞齐的材料不能用压汞法分析。Those materials that **amalgamate** with mercury cannot be analyzed.

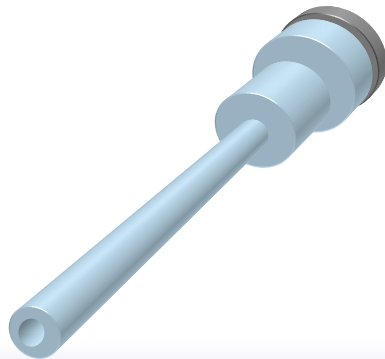
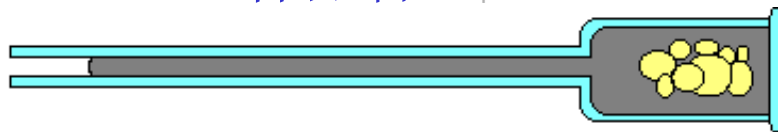
# 压汞实验的必要条件

## Experimental Requirements

- 样品管(膨胀计) Cell (penetrometer) to hold the test sample.
- 真空/填充装置,用于从样品管和样品的孔中去除空气并将汞转移进样品管. Vacuum filling apparatus to remove air from the cell and pores within the sample and for transferring mercury into the sample cell.
- 压力发生器. Pressure generator
- 能容纳样品管的高压仓(高压腔). High-pressure vessel to contain the sample cell.
- 测量电路:监测汞体积的改变,它是所用压力值的函数  
Measuring circuits to monitor change in mercury volume as a function of applied pressure.
- 液压油:传导发生器产生的压力至样品管. Hydraulic fluid to transmit the pressure from the generator to the sample cell.

© 2003, Quantachrome Instruments

## 样品管 Sample Cell



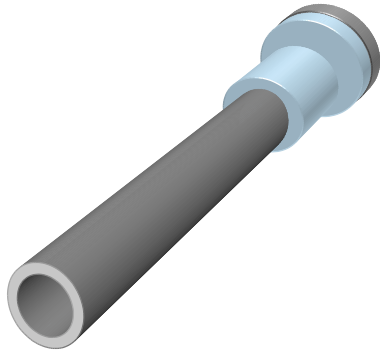
样品管或膨胀计:

用来装样品,并便于注汞/排汞  
体积的测量.

The sample cell or *penetrometer* (sometimes called a dilatometer) is used both to contain the sample and to facilitate the measurement of intrusion and extrusion volumes.

© 2003, Quantachrome Instruments

## 样品管 Sample Cell



样品管或膨胀计：  
通过金属外套和电极帽(平板电极)进行注汞/排汞体积的测量。

The sample cell or **penetrometer** is used both to contain the sample and to facilitate the measurement of intrusion and extrusion volumes via metal sheath and electrode cap.

© 2003, Quantachrome Instruments

## 方便使用的膨胀计设计

- 膨胀计(样品管)设计如下: 一种类型但同时适用于粉末或块状样品, 减少了样品管投资的需要。可去除的金属护套使操作员轻易看到样品管茎中的汞填充状况, 是否正确? 或是否无粉末扬析。

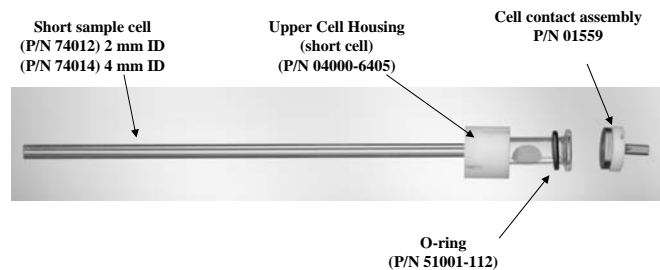
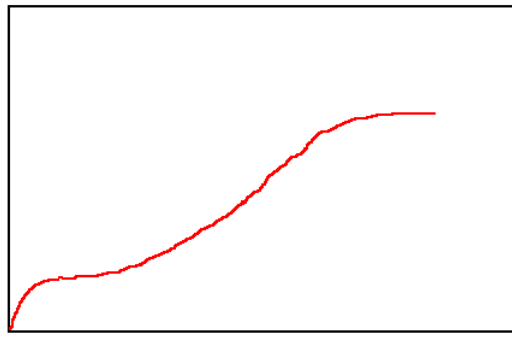
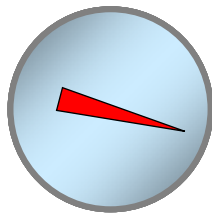
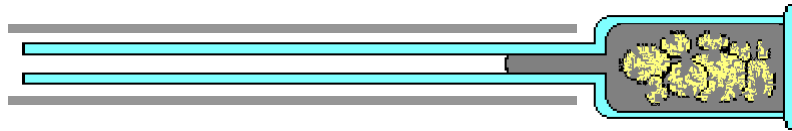


FIGURE: POREMASTER SHORT SAMPLE CELL ASSEMBLY FOR LOW PRESSURE MEASUREMENTS

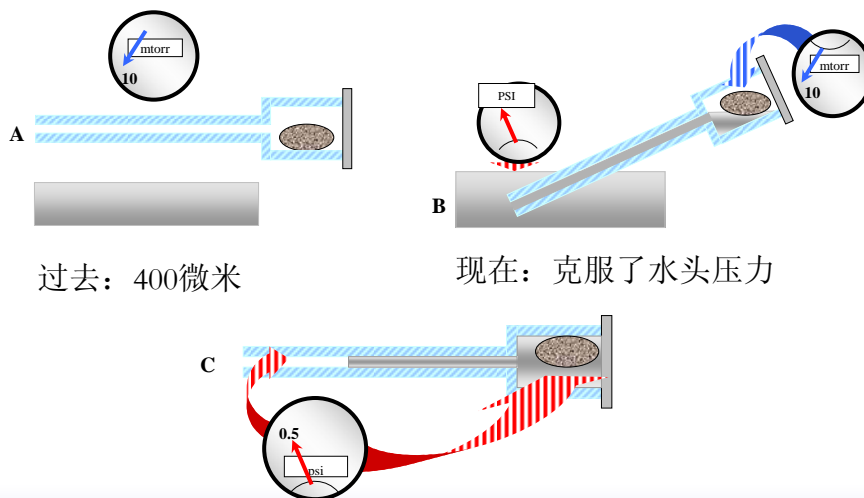
© 2003, Quantachrome Instruments

# 压力 Pressure >> 注汞 Intrusion



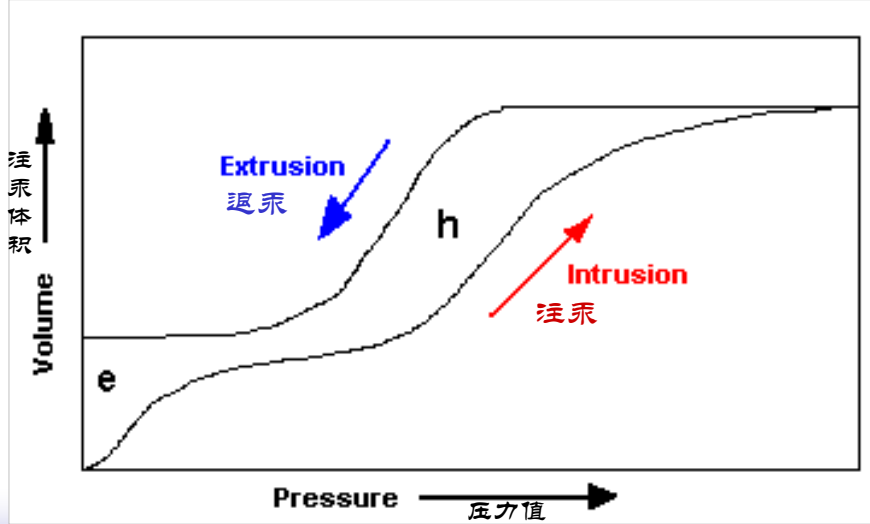
© 2003, Quantachrome Instruments

## 压汞仪上限：950微米



© 2003, Quantachrome Instruments

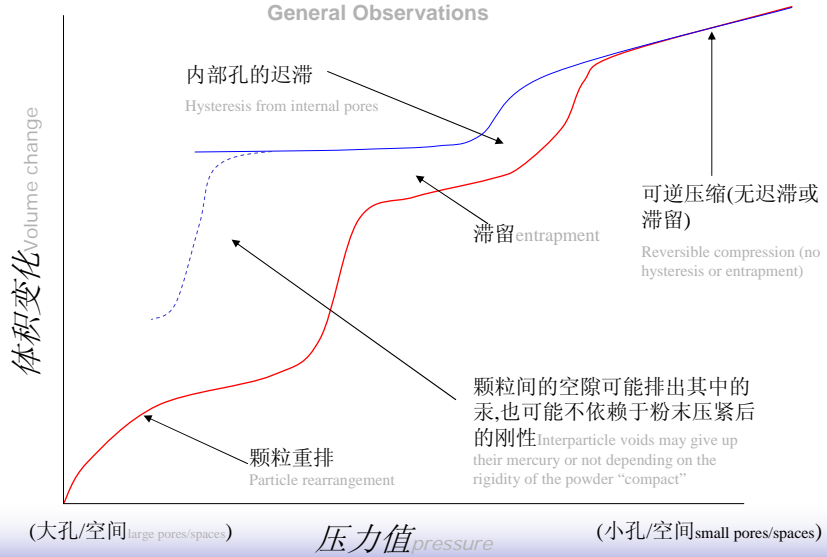
# 实验结果综述 Results Overview



© 2003, Quantachrome Instruments

## 曲线的总体观察

General Observations

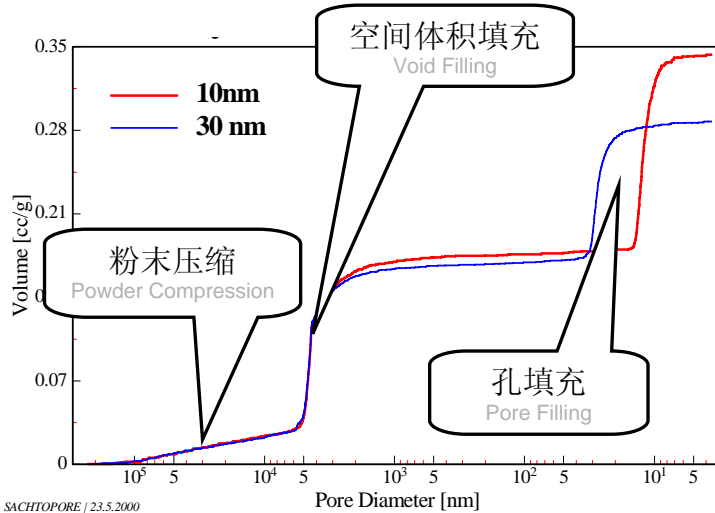


See graphical representation next...

© 2003, Quantachrome Instruments

# 举例: 三段式注汞曲线

Example: 3 Stages of Mercury "Intrusion"

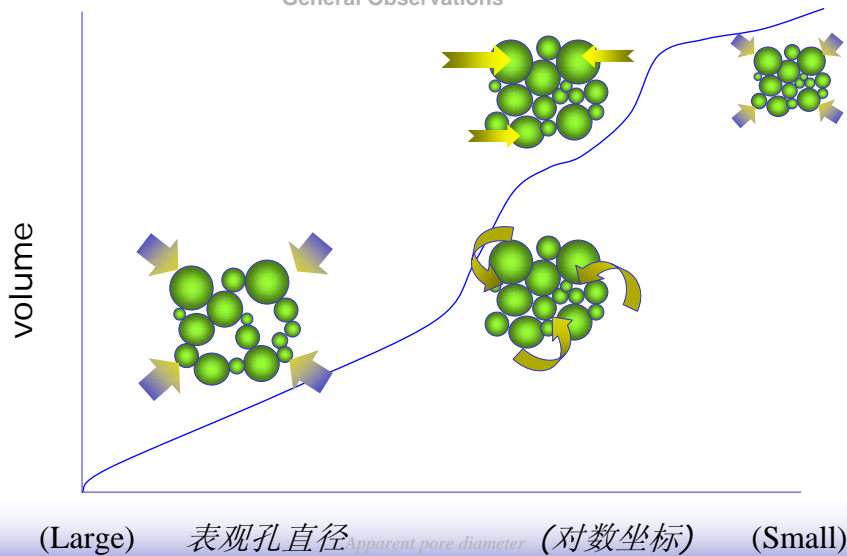


SACHTOPORE | 23.5.2000

© 2003, Quantachrome Instruments

# 曲线的总体观察

General Observations

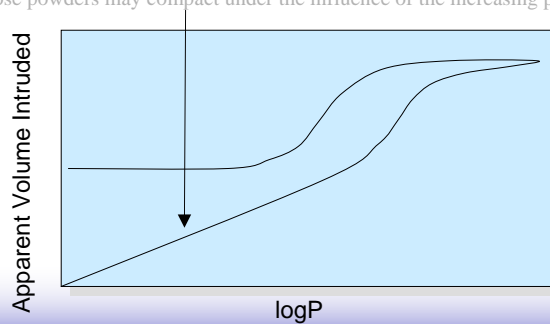


© 2003, Quantachrome Instruments



## 实验结果综述 Results Overview

- 大孔在低压填充, 小孔在高压填充  
Large pores fill at low pressures, smaller pores at higher pressures.
- 颗粒间的空隙也在低压填充并能干扰数据判读  
Interparticle voids also fill at lower pressures and can interfere with the interpretation of data.
- 松散的粉末在增压的影响下能被压紧  
Loose powders may compact under the influence of the increasing pressure.



© 2003, Quantachrome Instruments

## 迟滞现象 Hysteresis

- 注汞曲线不能顺原路返回(排汞曲线位于注汞曲线上方)  
Intrusion curves are not retraceable (Extrusion curves lie above the intrusion curve)
- 注汞和排汞之间的 $\theta$ 的改变能解释迟滞现象  
Can be explained by changes in  $\theta$  between intrusion and extrusion
- 一些汞会残留在孔中.... Some mercury remains in the pores...

© 2003, Quantachrome Instruments

## 滞留现象 Entrapment

- 滞留现象: 汞遗留在孔中.

Mercury left behind in the pores: entrapment

- 在第一次循环之后, 滞留现象终止.

Entrapment ceases after the first few cycles

- 具有复杂网状结构的孔会产生这样的滞留

Complex network of pores responsible for such entrapment

© 2003, Quantachrome Instruments

## 样品准备: 选择和装填样品管

Sample Preparation : Selecting and Loading Sample Cell

- 样品室 Sample compartment
- 样品管管颈大小 Stem size
- 巨型管 Macro cell
- 粉末样品 Powders

© 2003, Quantachrome Instruments

## 样品准备(在低压站):抽真空参数

Sample Preparation : Evacuation Parameters

---

- 慢抽(细抽)真空 Fine evacuation
- 时间,压力 Time, pressure
  
- 快抽(粗抽)真空 Coarse evacuation
- 时间,压力 Time, pressure

© 2003, Quantachrome Instruments

## 在低压站的分析

---

- 关键词(参数):
  - 分析范围(加压范围)
  - 注汞/退汞曲线
  - 填充压力
  - 重复次数

© 2003, Quantachrome Instruments

## 在高压站的分析

- 转移样品管(从低压站到高压站)
- 分析范围(加压范围)
- 注汞/退汞曲线
- 连续扫描(加压)/步进扫描(加压)
- 重复次数

**注： 为缩短分析时间，保护并延长高压部件寿命，应根据样品测定实际需要设定最高压力，不必要都设置到仪器上限。**

© 2003, Quantachrome Instruments

报告(数据处理) Reports (Data Reduction)

## 文件合并 File Integration

- 合并低压和高压文件  
Merging Low Pressure & High Pressure Files
- 合并后可观察到迟滞程度  
What Happens to Hysteresis?

© 2003, Quantachrome Instruments

## 报告(数据处理) Reports (Data Reduction)

### 孔径分布 Pore Size Distributions

- 累积分布(积分) Cumulative
- 孔径分布  $dV/dr$  (微分)
- **孔径分布  $dV/d\log r$**  (对半径对数的微分)
- 直方图(柱状图) Histograms
- 推导计算 Interpolation

© 2003, Quantachrome Instruments

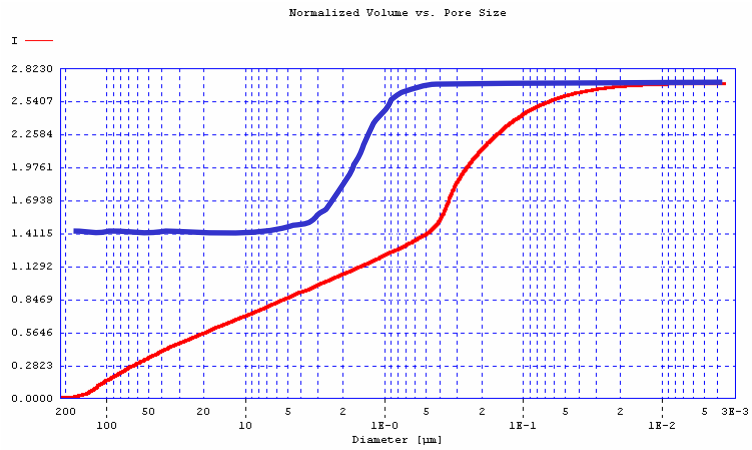
## 报告(数据处理) Reports (Data Reduction)

### 进一步处理可得到: Further Interpretations

- 汞滞留 Entrapment
- 接触角迟滞 Contact angle hysteresis
- 压实/扭曲 Compaction/buckling
- 压碎强度分布 Crush strength distribution

© 2003, Quantachrome Instruments

# 压实 Compaction



© 2003, Quantachrome Instruments

# Calculations

© 2003, Quantachrome Instruments

## 表面积计算

Surface Area Calculation

$$Pr = -2\gamma \cos \theta$$

$$S\gamma|\cos \theta| = P\Delta V$$

© 2003, Quantachrome Instruments

## 表面积计算(续)

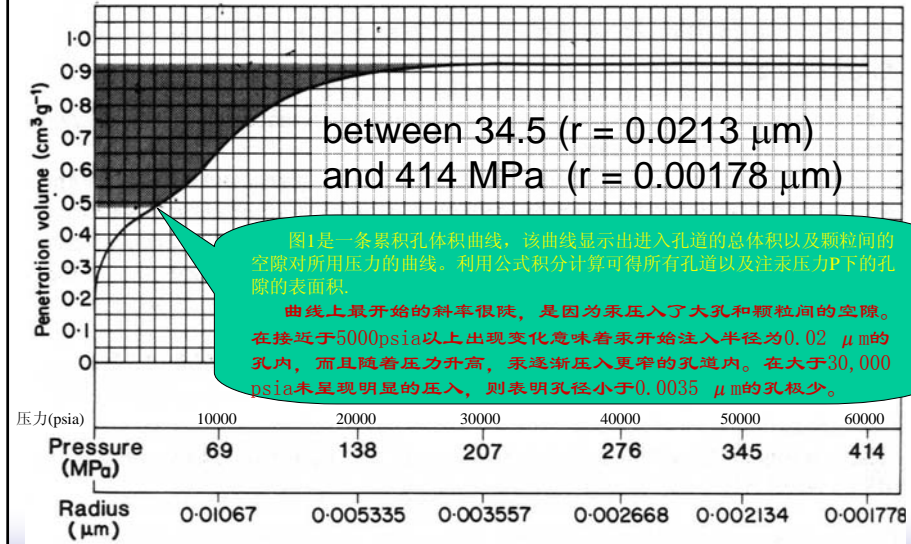
Surface Area (continued)

$$dS = \frac{PdV}{\gamma|\cos \theta|}$$

$$S = \frac{1}{\gamma|\cos \theta|} \int_0^V PdV$$

© 2003, Quantachrome Instruments

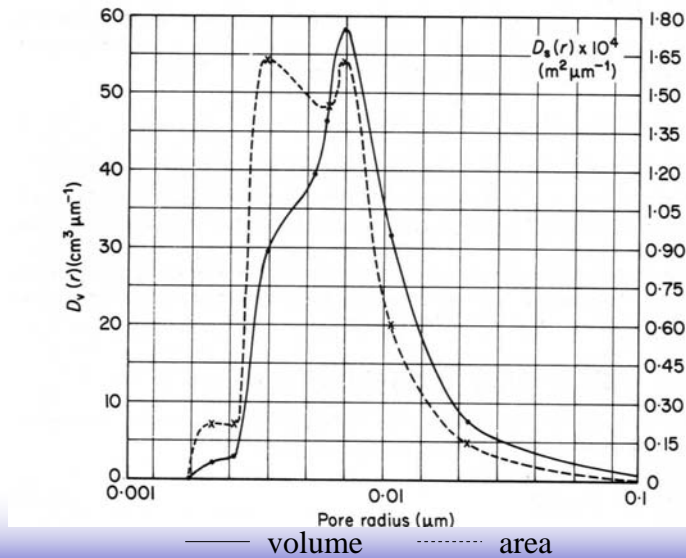
## 表面积 Surface Area



© 2003, Quantachrome Instruments

## 孔径/体积/面积分布图

Pore Size/Volume/Area Distribution



© 2003, Quantachrome Instruments



报告(数据处理) Reports (Data Reduction)

## 其它计算 Other Calculations

- 密度 Density
- 孔隙率 Porosity ---材料中孔隙的总体积与整个材料的体积之间的比率
- 颗粒粒径 Particle Size
- 孔喉比 Throat/Pore Ratio
- 压缩率 Compressibility ---可压缩的程度
- 渗透率 Permeability ---液体或气体通过多孔材料的流速
- 孔曲率 Tortuosity ---弯曲的性质或状态
- 分形维数 Fractal Dimension

© 2003, Quantachrome Instruments

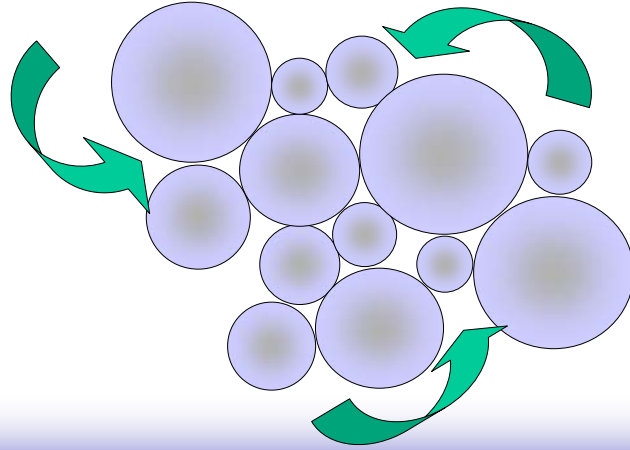
## Particle Size Theories

- MS (Mayer-Stowe) Theory
- SS (Smith-Stermer) Theory

© 2003, Quantachrome Instruments

# 粒径计算原理

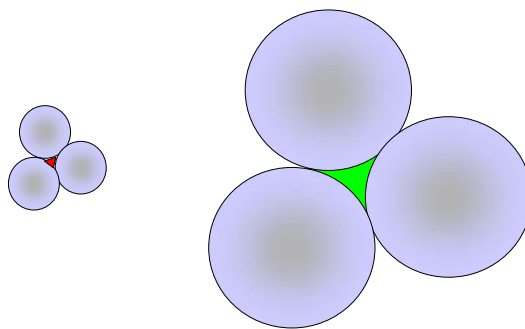
Particle Size Theories



© 2003, Quantachrome Instruments

# 粒径计算原理

Particle Size Theories



© 2003, Quantachrome Instruments

## Mayer-Stowe Theory (MS)

$$P_b = \frac{K\gamma}{D}$$

$P_b$  = 穿透压力 breakthrough pressure (N/m)

$K$  = 比例常数 proportionality constant  
(通常为10.73 for  $\theta = 140$  and  $\epsilon_a = 37.5\%$ )

$D$  = 颗粒直径 particle diameter ( $\mu\text{m}$ )

© 2003, Quantachrome Instruments

## Smith-Stermer Theory (SS)

$$V_i = \int K(P_i, D)F(D) dD$$

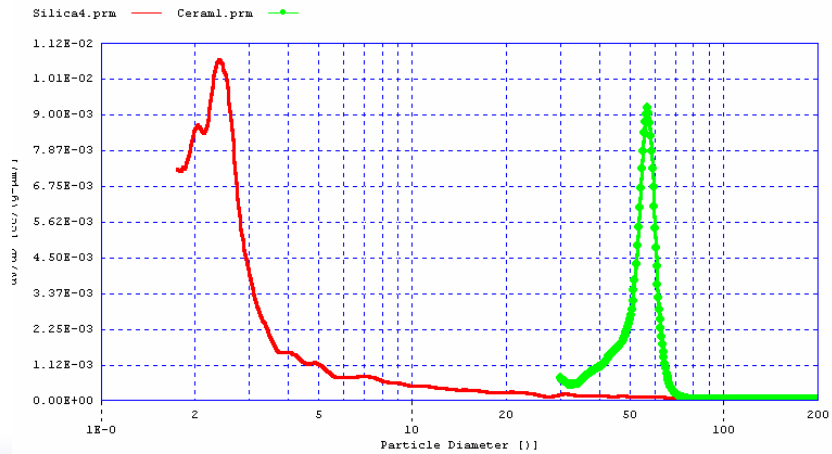
$K(P_i, D)$  是一个描述在固定直径 $D$  的颗粒之间  
注汞的核心文件。

is a kernel that describes mercury intrusion between particles of fixed diameter  $D$ .

$F(D)$  是粒径分布  
is the particle size distribution

© 2003, Quantachrome Instruments

## Particle Size Distributions



© 2003, Quantachrome Instruments

## 标准方法

### ASTM

- 土壤和岩石: [D4404-84\(1998\)e1](#) Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of **Soil and Rock** by Mercury Intrusion Porosimetry
- 催化剂: [D4284-92](#) Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of **Catalysts** by Mercury Intrusion Porosimetry
- PVC树脂: [D2873-94\(1999\)e1](#) Standard Test Method for Interior Porosity of **Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Resins** by Mercury Intrusion Porosimetry

© 2003, Quantachrome Instruments

## 标准方法

### BSi

- BS 7591-1:1992 Porosity and pore size distribution of materials. Method of evaluation by mercury porosimetry.

### USP

- USP<267>

### ISO

- ISO15901-1: Evaluation of Pore Size and Porosity of Materials. by mercury porosimetry and gas adsorption ---- Part 1: Mercury porosity.

© 2003, Quantachrome Instruments

## 压汞法孔径分析综述

- 为什么选择压汞法?
- 超出气体吸附法范围的大孔测定
- 孔填充顺序: 先外部,后内部; 先大孔,后中孔,再小孔.  
[Sequential from exterior to interior \(cf gas sorption\).](#)
- 除孔径分布外,还可提供孔结构信息 [Pore structure information.](#)
- 另外可提供的数据, 包括:
  - Compression 压缩率
  - Particle size 粒度分布
  - Fractals 分形维数
  - Permeability 渗透性

© 2003, Quantachrome Instruments

## 压汞仪选择要点

- 汞蒸汽防护 (冷阱)
- 连续扫描
- 高体积变化分辨率
- 广泛适用的样品管
- 高压站:
  - 高压站的中压传感器
  - 高压仓能自动从高压出口阀门排气。
  - 液压油自动循环和过滤: 极大地降低运行成本和废油处置及污染。
  - 自动输注液压油到高压仓中。
  - 自动调节液压油液位。
  - 连续扫描: 根据样品特性自动调整控制升降压速度。

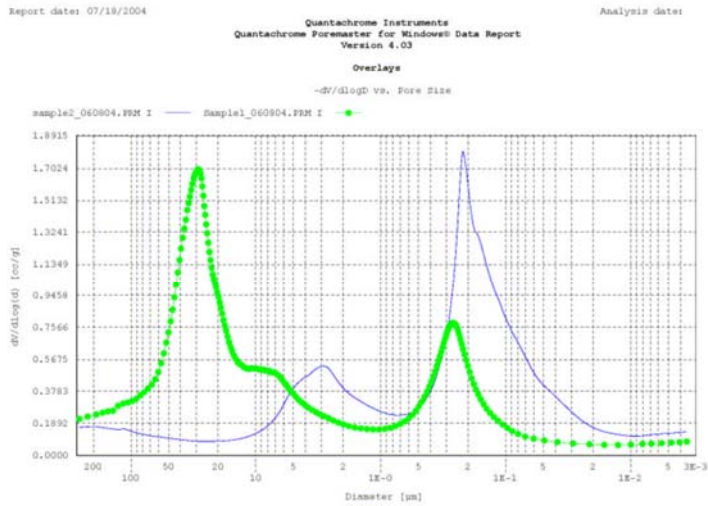
© 2003, Quantachrome Instruments

## 压汞仪在造纸行业中的应用

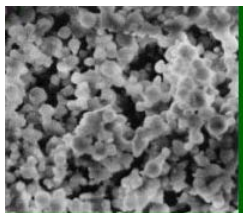
- 纸张Papers
  - 微米级孔径范围Pores in micron range (0.1 – 10 microns)
  - 气体吸附法不适用Too large for gas sorption !
- 孔径,孔体积影响涂层.Example shows effect of coating on pore size, volume
- 纸张的打印能力与孔径有关. Printability of papers relates to pore size
  - 涂层的孔径(小孔)控制着墨水分布.Pore size of coating (small pores) controls distribution of ink.
  - 康塔公司用户: International Paper, Hewlett Packard, Xerox, etc.

© 2003, Quantachrome Instruments

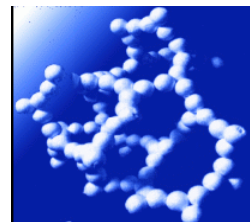
# Application Area : Paper Samples (macroporous)



## 多孔材料的孔分析理论及实验技术

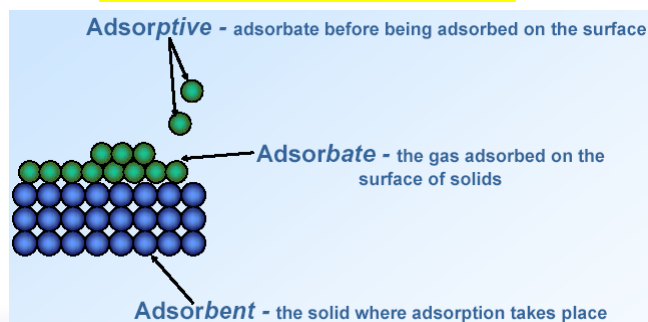


- 背景知识
- 压汞法测孔技术
- **吸附理论**
- 气体吸附法测量孔隙度
- 分形理论及分形维数



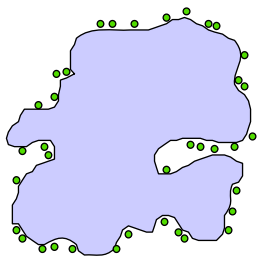
# 吸附原理

## “Adsorptive and Adsorbate”



© 2003, Quantachrome Instruments

## 固体材料对气体的吸附现象



气体分子在固体表面的吸附机理极为复杂，其中包含化学吸附和物理吸附

- 1、化学吸附—是气体分子与材料表面的化学键合过程
  - 只发生单层吸附
  - 选择性吸附(特定气体主要 $H_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ 对体系中各组分的特定吸附)
- 2、物理吸附—是由范德华力引起的气体分子在固体表面及孔隙中的冷凝过程
  - 可发生单层吸附,多层吸附
  - 非选择性吸附

© 2003, Quantachrome Instruments



## 物理吸附和化学吸附的比较

性能	物理吸附	化学吸附
作用力	范德华力	化学键
$\Delta H_{\text{ads}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	< 40	50-200
$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Rare	60-100
可逆性	有	没有
范围	多层	单层

© Copyright Quantachrome Corporation. 2000. All rights reserved.

## 气体吸附

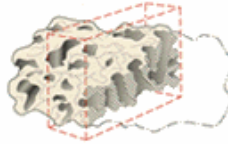
1. 通过固体表面上气体吸附量多少来计算粉体或多孔固体的比表面积
2. 比表面积的测量包括能够到达表面的全部气体，无论外部还是内部。
3. 一般而言，在范德华力作用下，固体吸附气体是弱键作用。
4. 为了使足够气体吸附到固体表面，测量时固体必须冷却，通常冷却到吸附气体的沸点。
5. 通常氮气作为被吸附物，因此固体被冷却到液氮温度 (77.35K)

© Copyright Quantachrome Corporation. 2000. All rights reserved.

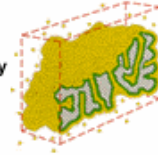


# 气体吸附过程

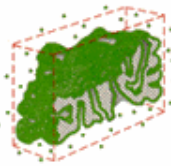
1) A section of one greatly enlarged particle of a solid



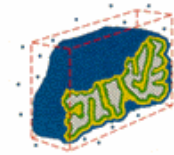
3) The multilayer/capillary condensation stage; approximately 70% saturation.



2) The monolayer of adsorbed molecules; approximately 30% saturation.



4) Total pore volume filling; approximately 100% saturation.

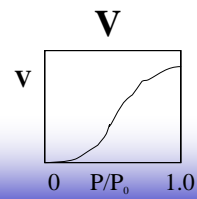
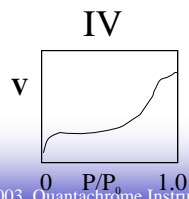
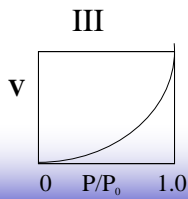
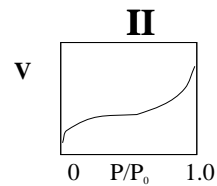
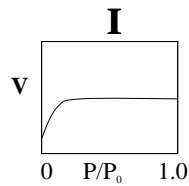


© Copyright Quantachrome Corporation 2000. All rights reserved.



# 吸附等温线

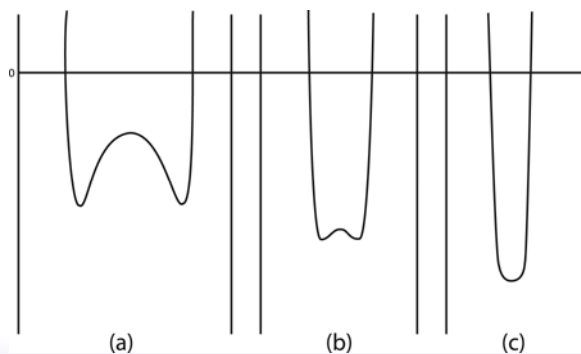
在密封体系中，某种材料在特定温度下对气体的吸附量与吸附平衡后的压力有其特殊的对应关系



© 2003, Quantachrome Instruments

## 气体吸附过程静态描述

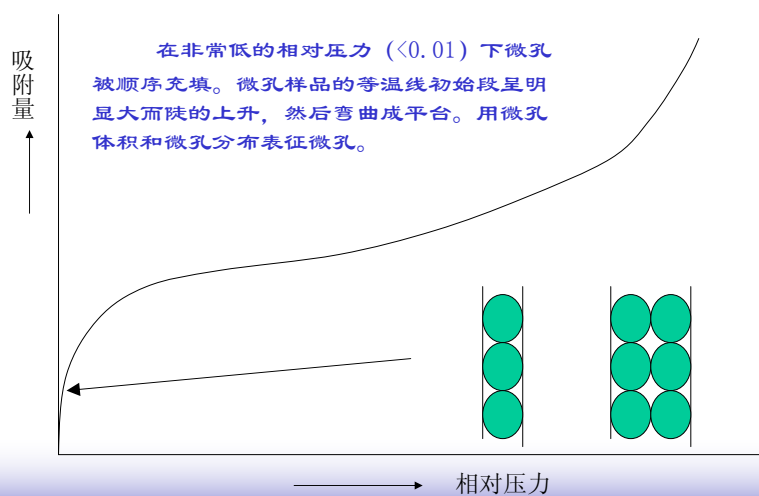
在微孔中孔壁间的相互作用势能是相互重叠的，因此微孔内的物理吸附比在较宽的孔内或外表面的物理吸附要强。



© 2003, Quantachrome Instruments

## 极低压力下的吸附行为(微孔填充)

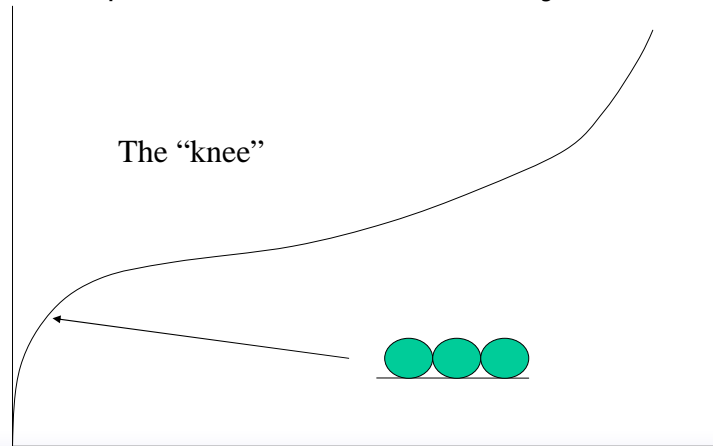
Very Low pressure behavior (micropore filling)



© 2003, Quantachrome Instruments

## 低压下的吸附行为(单层吸附)

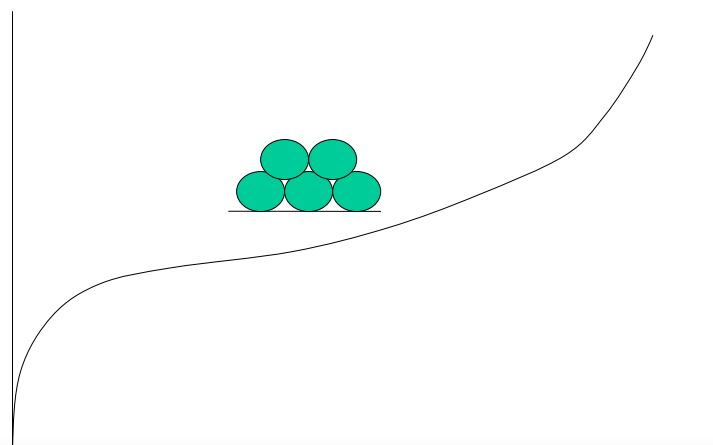
Low pressure behavior (monolayer)



© 2003, Quantachrome Instruments

## 中等压力下的吸附行为(多层吸附)

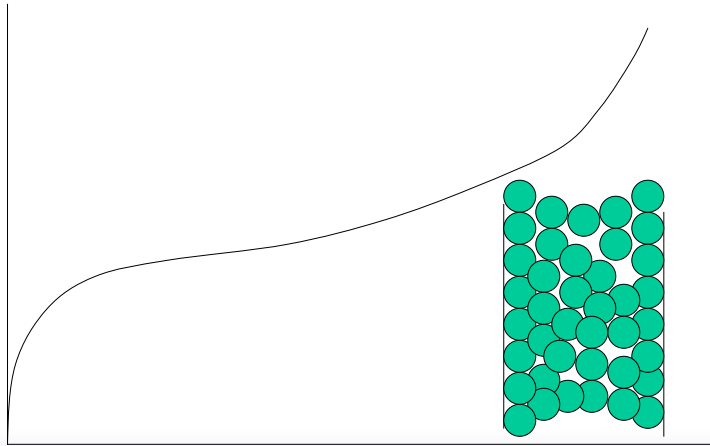
Medium pressure behavior (multilayer)



© 2003, Quantachrome Instruments

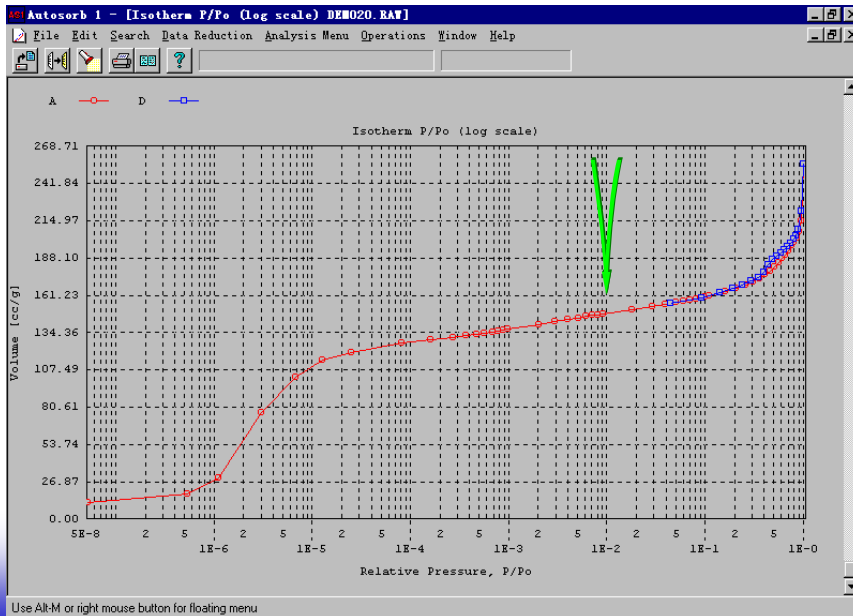
# 相对高压下的吸附行为(毛细管凝聚)

High pressure behavior (capillary condensation)



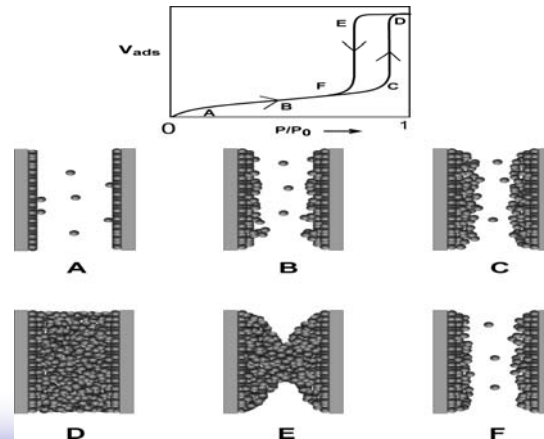
© 2003, Quantachrome Instruments

# 具有微孔的氮吸附等温线



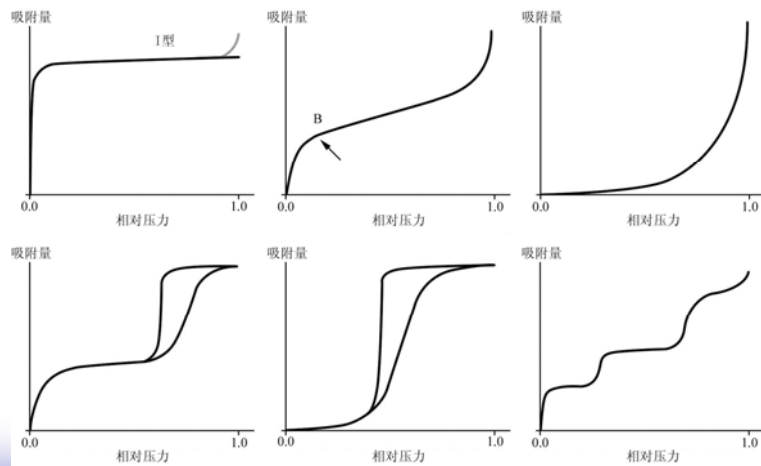
## 流体介质在单一筒形介孔中的吸附,凝聚和迟滞现象说明

Schematic illustration of the sorption, pore condensation and hysteresis behavior of a fluid in a single cylindrical mesopore



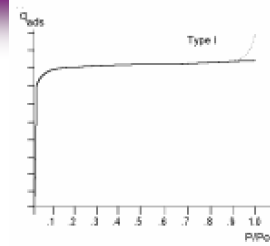
© 2003, Quantachrome Instruments

## 由国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 提出的物理吸附等温线分类



© 2003, Quantachrome Instruments

## I型等温线的特点

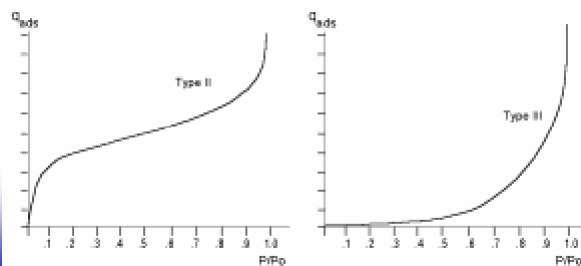


- 在低相对压力区域，气体吸附量有一个快速增长。这归因于微孔填充。
- 随后的水平或近水平平台表明，微孔已经充满，没有或几乎没有进一步的吸附发生。
- 达到饱和压力时，可能出现吸附质凝聚。
- 外表面相对较小的微孔固体，如活性炭、分子筛沸石和某些多孔氧化物，表现出这种等温线。

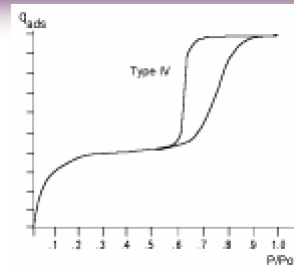
© 2003, Quantachrome Instruments

## II型和III等温线的特点

- II型等温线一般由非孔或大孔固体产生。  
P点通常被作为单层吸附容量结束的标志。
- III型等温线以向相对压力轴凸出为特征。这种等温线在非孔或大孔固体上发生弱的气-固相互作用时出现，而且不常见。



## IV型等温线的特点

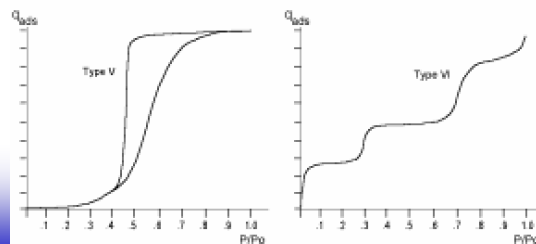


- IV型等温线由介孔固体产生。
- 典型特征是等温线的吸附曲线与脱附曲线不一致，可以观察到迟滞回线。
- 在 $p/p_0$ 值较高的区域可观察到一个平台，有时以等温线的最终转而向上结束(不闭合)。

© 2003, Quantachrome Instruments

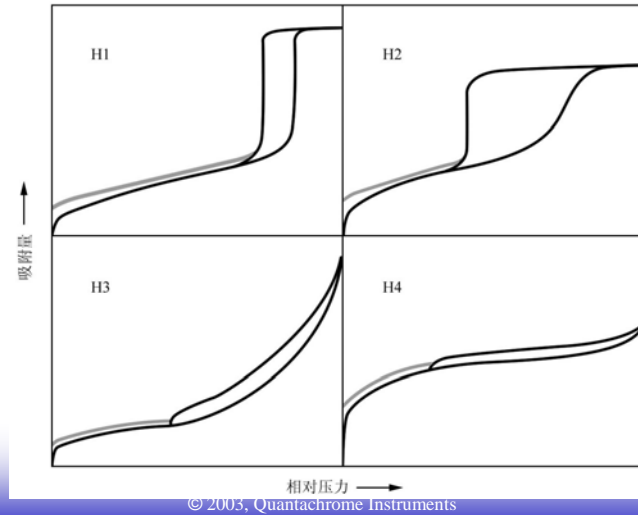
## V和VI型等温线的特点

- V型等温线的特征是向相对压力轴凸起。  
V型等温线来源于微孔和介孔固体上的弱气-固相互作用，而且相对不常见。
- VI型等温线以其吸附过程的台阶状特性而著称。这些台阶来源于均匀非孔表面的依次多层吸附。这种等温线的完整形式，不能由液氮温度下的氮气吸附来获得。





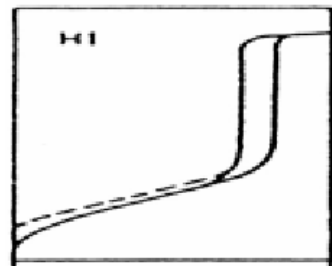
## 迟滞回线类型



## 迟滞回线类型

按照IUPAC 13.2节中的约定，划分出了4种特征类型

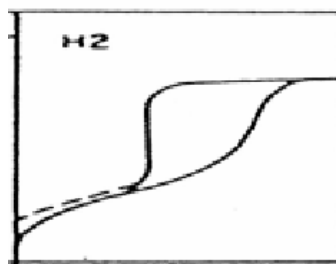
- H1型迟滞回线可在孔径分布相对较窄的介孔材料，和尺寸较均匀的球形颗粒聚集体中观察到。



## 迟滞回线类型

按照IUPAC 13.2节中的约定，划分出了4种特征类型

- H2型迟滞回线由有些固体，如某些二氧化硅凝胶给出。其中孔径分布和孔形状可能不好确定，比如，孔径分布比H1型回线更宽。

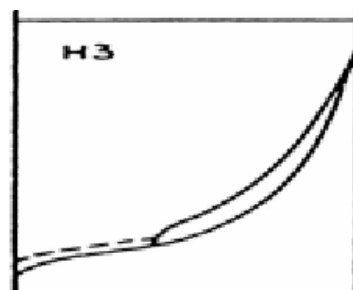


© 2003, Quantachrome Instruments

## 迟滞回线类型

按照IUPAC 13.2节中的约定，划分出了4种特征类型

- H3型迟滞回线由片状颗粒材料，如粘土，或由裂隙孔材料给出，在较高相对压力区域没有表现出任何吸附限制。

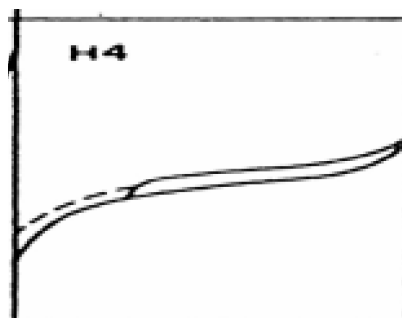


© 2003, Quantachrome Instruments

## 迟滞回线类型

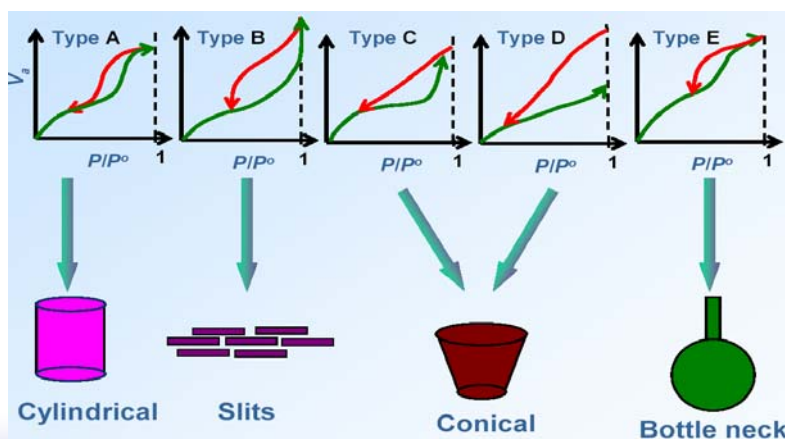
按照IUPAC 13.2节中的约定，划分出了4种特征类型

- H4型迟滞回线出现在含有狭窄的裂隙孔的固体中，如活性炭中见到，在较高相对压力区域也没有表现出吸附限制。



© 2003, Quantachrome Instruments

## 迟滞环与孔形的关系



© 2003, Quantachrome Instruments

# 气体吸附

可见, 气体吸附量随着压力的升高而增加, 但不是线性的。

## 如何测量?

如果气体充分的覆盖在固体表面(单层)的体积是已知的, 就能够精确地计算出比表面积。

© Copyright Quantachrome Corporation 2000. All rights reserved.



# 气体吸附分析仪

**表面积及孔径分布测量可采用多种不同方法, 气体吸附法作为一种应用性最广、测量精度最高的方法被普遍接受**

分析方法:

- 在等温条件下, 通过测定不同压力下材料对气体的吸附量, 获得等温吸附线, 应用适当的数学模型推算材料的**比表面积**, 多孔材料的**孔容积及孔径分布**, 多组分或载体催化剂的**活性组分分散度**

© 2003, Quantachrome Instruments

# Quantachrome®

## 比表面和孔隙度分析仪



## 测量方法

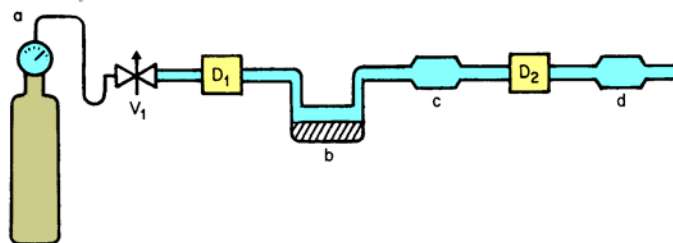
### 流动法

- ◆ 把30% 氮气 (被吸附物)和 70% 氦气 (载体) 的混合气体不断在样品上进行流动。
- ◆ 当样品冷却到液氮温度时，氮气被吸附，而氦气不被吸附。
- ◆ 吸附过程持续，直到氮气吸附量达到30%浓度。这时，吸附量接近于单层表面覆盖的体积。



## 流动法 Flow

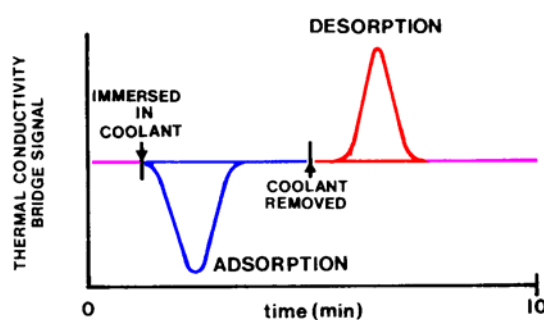
- 通过用非吸附的氦气稀释氮气(吸附质)获得 $P/P_0$ .  
Required  $P/P_0$  is achieved by diluting nitrogen (adsorbate) with helium (non-adsorbing).
- 样品被冷却至液氮温度而引起吸附。  
The sample is cooled with liquid nitrogen, to cause adsorption.
- 吸附(及随后的脱附)过程是由热导检测器监测的。  
The adsorption (and subsequent desorption) process is monitored using a thermal conductivity detector.



## 动态流动法 Dynamic Flow

信号校正 是通过将已知体积的纯氮气注入到气流中进行的。

The signal is calibrated against a known volume of pure nitrogen injected into the gas stream.



- 该方法极其快速,特别适用于单点BET法对生产过程的监控。  
The method is extremely rapid and ideally suited to manufacturing processes using the single point method.
- 可用氮吸附作超低比表面。

Very dilute concentration of krypton at liquid nitrogen temperature is used for extremely low surface areas.

## (经典的)真空-体积测定法

(Classical) Vacuum-Volumetric

- 需要在降低的温度下,由样品吸附吸附质作为纯吸附作用的函数.

Requires that adsorbate be adsorbed by the sample, at some reduced temperature, as a function of pressure of pure adsorptive

- $P/P_0$  值(相对压力)是通过制造局部真空做到的.

$P/P_0$  values are achieved by creating conditions of partial vacuum.

- 在吸附过程中由高精度压力传感器监测压力的改变.

High precision and accurate pressure transducers monitor pressure changes due to the adsorption process.

© 2003, Quantachrome Instruments

## 测量方法

### 真空法

- ◆ 样品池抽真空
- ◆ 测量空体积 (样品池空间)
  - A) 用氮气测量
  - B) 存储器里存有的校正值.
- ◆ 样品冷却到液氮温度, 然后氮气注入到已知参考体积 (歧管) 的样品池。
- ◆ 由于氮气注入空体积而膨胀, 导致压力下降, 而氮气充满空体积时的压力下降是能够计算的。因此通过压力的下降来计算气体吸附量。

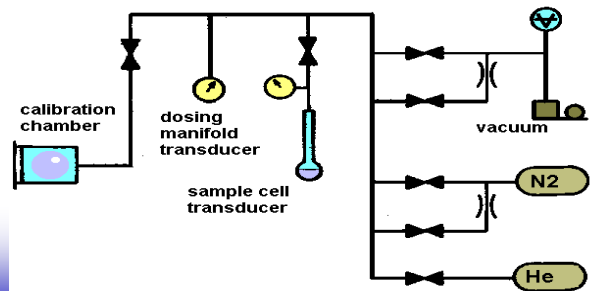


© Copyright Quantachrome Corporation. 2000. All rights reserved.



## 真空法-气体体积测量关键

- 样品的前处理(足够的真空脱气去除微孔中的杂质)
- 通过制造局部真空条件测量 $P/P_0$  值.
- 通过高精度的压力传感器监测气体吸附过程中的压力变化 (微孔测量需多个压力传感器同时监测 $P_0$ , 样品管压力和歧管压力).
- 微孔测量须尽量降低死体积(控制样品管在液氮中的深度).



## 真空法-气体体积测量

- 微孔分析是在恒定低温下测量气体的吸附和脱附曲线，并对等温线的最开始部分进行计算。
- 所使用的气体是那些在固体表面形成物理吸附的气体，尤其是在77.4K时的氮气、77.4K或87.3K时的氩气、或195K和273.15K时的二氧化碳。
- 由于气体分子尺寸各异，可以进入的孔也各不相同，因此基于不同测量温度可以得出不同结果。

---- ISO15901-3



## 样品准备---- 必须让吸附质“看到”表面

### Sample preparation

The adsorbate has to “see” the real surface.

- 随时发生的微量潮气吸附并不影响单分子层能力,但会影响吸附的强度,所以与在一个清洁表面上比较,单分子层的形成压力会发生改变.

Whilst a little pre-adsorbed moisture wouldn't affect the monolayer capacity, it would affect the strength with which it is adsorbed, so the monolayer would be formed at a different pressure than on a clean surface.

- 孔道因毛细作用极易被潮气阻塞.

Pores can be easily blocked by moisture. Water undergoes capillary condensation at humidities well below bulk saturation in the confines of the pore (just as nitrogen does as we will see later).

- 微孔能完全被填满,不再是阻塞!

Micropores can be completely filled, not just blocked!

- **我们始终提供的是单位干重的表面积.**

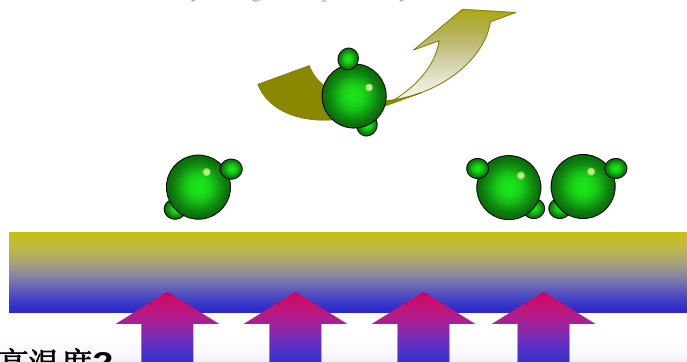
We always quote surface area per unit of dry mass.

© 2003, Quantachrome Instruments

## 表面脱气 Outgassing of Surface

在适宜的加热温度下,样品通过真空的应用或干燥惰性气体的流动除去吸附污染物的过程,主要是水汽.

Sample is cleaned of adsorbed contaminants, mainly moisture, by the application of vacuum or flow of dry inert gas and preferably some heat.



加热到多高温度?

How much heat?

© 2003, Quantachrome Instruments

## 表面脱气 Outgassing of Surface

### 如何选择样品的脱气温度？

What is the proper temperature for sample preparation?

- 在不改变样品表面特性的前提下, 应选择足够高的温度以快速除去表面吸附物质. Should be *high enough* to promote rapid removal of surface adsorbed species *without changing* the surface texture.
- 不能高于固体的熔点或玻璃的相变点,  $T_g$ . Obviously not high enough to melt the solid, nor hot enough to exceed the glass transition point,  $T_g$ . Estimate  $T_g$  as melting pt  $\times 0.7$  in kelvin (allow safety margin).
- 建议不要超过熔点温度的一半. Or no more than melting point  $\times 0.5$  (kelvin) – Tammann temperature.
- 举例: 硬脂酸镁: 40 ° C (for 2 hours)  
Example: Magnesium Stearate monograph: 40 ° C (for 2 hours)

© 2003, Quantachrome Instruments

## 真空脱气还是流动脱气？

Vacuum or flow

- 流动脱气对于除去表面大量弱结合的吸附水是非常好的, 但对孔中吸附的水, 只有经长时间吹扫使之扩散至表面, 才能被带出.

A flow is good at removing large quantities of weakly bonded "wet" water by displacement of the vapor from external surfaces. However in the depths of a pore, water must *diffuse* out... and in doing so must battle past a much higher concentration of purge gas. Only when it is out of the pore will it be physically swept away.

© 2003, Quantachrome Instruments

## 真空脱气还是流动脱气?

Vacuum or flow

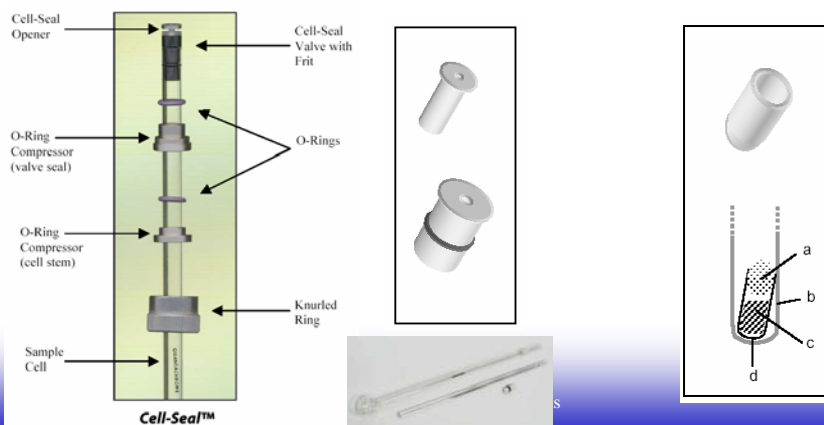
- 真空脱气对于除去表面大量弱结合的吸附水是不好的, 因为水会在泵中扩散. 但对孔中吸附的水, 不需要经很长时间就能扩散至表面, 继而被带出.

Vacuum is not so good at removing large quantities of weakly bonded "wet" water since once it has left the sample it must diffuse towards the pump. (A "random walk" will make the actual distance needed to travel MUCH further than it looks to us! It will spend much of its time wandering back towards the sample!). However in the depths of a pore, water must *diffuse* out... and in doing so does not have to battle past much - certainly not any purge gas.

© 2003, Quantachrome Instruments

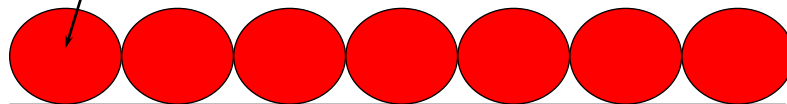
## 如何防止粉末样品扬析?

- Cell Seal
- N/E Cell kit
- PowderThimbles



# 吸附理论

被吸附物



吸附剂

© Copyright Quantachrome Corporation 2000. All rights reserved.



<http://public.lanl.gov/alp/plasma/history.html>

**Irving Langmuir (1881-1957)**

1927 Coined the use of the term "**plasma**" for an ionized gas.

1935-1937 With Katherine Blodgett studied thin films.

1948-1953 With Vincent Schaefer discovered that the introduction of dry ice and iodide into a sufficiently moist cloud of low temperature could induce precipitation.

**1932 The Nobel Prize in Chemistry** "for his discoveries and investigations in surface chemistry"

electrons

© 2003, Quantachrome Instruments

# Langmuirian behavior

Confining adsorption to a monolayer, the Langmuir equation can be written

$$\frac{V}{V_m} = \frac{KP}{1 + KP}$$

where  $V$  is the volume of gas adsorbed at pressure  $P$ ,  $V_m$  is the monolayer capacity (i.e.  $\theta = 1$ ) expressed as the volume of gas at STP and  $K$  is a constant for any given gas-solid pair. Rearranging in the form of a straight line ( $y=ab+x$ ) gives

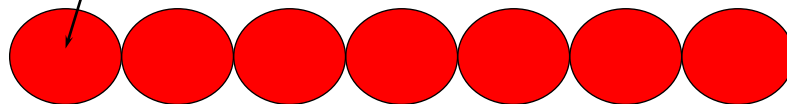
$$\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{P}{V_m}$$

© 2003, Quantachrome Instruments

## 朗格缪尔理论

$$\frac{P}{W} = \frac{1}{KW_m} + \frac{1}{W_m}(P)$$

被吸附物



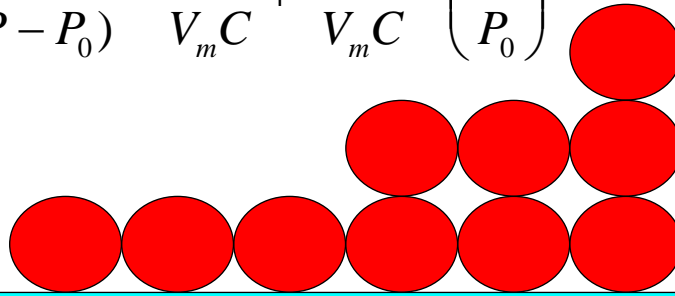
吸附剂

© Copyright Quantachrome Corporation, 2000. All rights reserved.



## BET 理论

$$\frac{P}{V(P - P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$



吸附剂

© Copyright Quantachrome Corporation 2000. All rights reserved.



## 比表面积测定原理--BET法

- 对于上述五种等温线有许多种解释，其中最成功的是BRUMAUER-EMMETT-TELLER三人在1938年提出的多分子层吸附理论

- 由该理论得到的方程式称为BET公式

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

- 在  $P/P_0$  为 0.05-0.35 范围内可得一直线，通过斜率和截距可求得  $V_m$  (单层饱和吸附量)

比表面积 =  $V_m N_0 \sigma / 22400W$

$N_0$  为阿佛加得罗常数， $\sigma$  为一个吸附分子截面积

© 2003, Quantachrome Instruments

# 比表面积计算

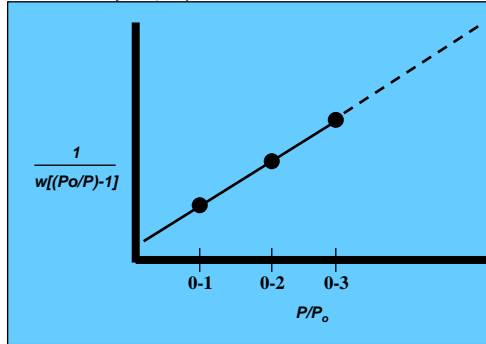
## B.E.T. 图表

$$\text{斜率 (s)} = \frac{C-1}{V_m C}$$

$$\text{截距 (i)} = \frac{1}{V_m C}$$

$$V_m = \frac{1}{s + i}$$

$$S_{\text{total}} = \frac{V_m N}{22,414} A_{\text{xs}}$$



Where, N = Avogadro's number  
A<sub>xs</sub> = cross-sectional area of adsorbate molecule

© Copyright Quantachrome Corporation 2000. All rights reserved.



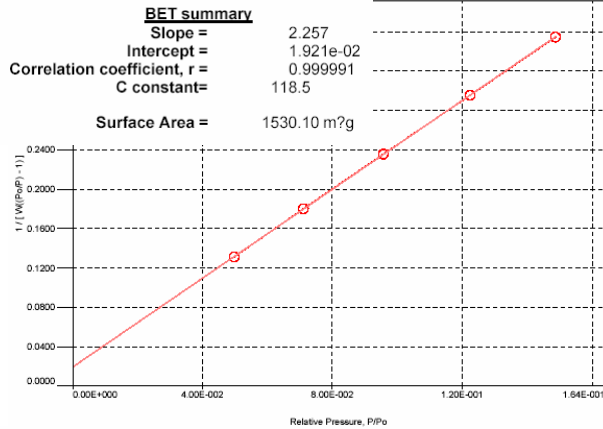
## BET公式: 只能用于类型II, IV

- 常数“C”与吸附能量有关
  - $C \propto (E_{\text{吸附}} - E_{\text{蒸发}}) / RT$
  - 必须为正值
  - 低值为弱吸附, 低表面的固体
- “C”值范围
  - C=2-50, 有机物, 高分子与金属
  - C=50-200, 氧化物, 氧化硅
  - C=>200 活性碳, 分子筛

以微孔为主的样品的比表面计算应该用Langmuir 方程, 但是……

© 2003, Quantachrome Instruments

# 含有微孔样品的BET计算

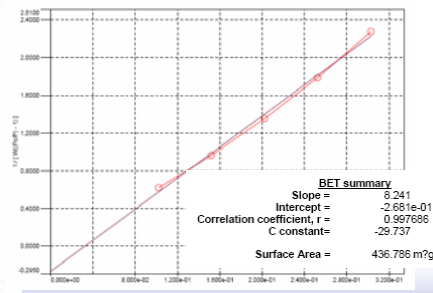
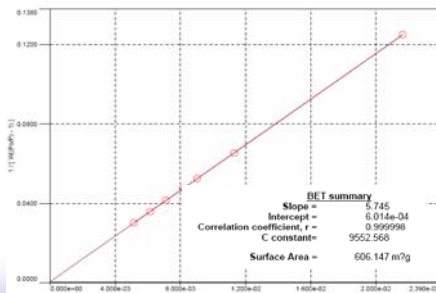
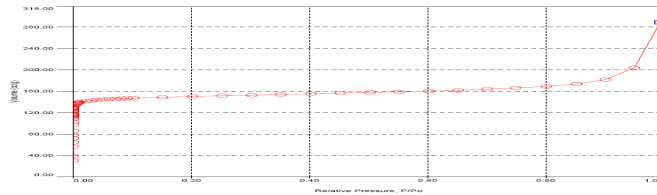


- 活性炭样品举例:
- BET计算范围为0.05-0.1 (P/P<sub>0</sub>)
- 多数符合Langmiur方程
- 务必使C值大于0
- 保持回归系数优于0.9999

© 2003, Quantachrome Instruments

# 含有微孔样品的BET计算

--- ERM-FD107 (标准值610.6 ± 13.8m<sup>2</sup>/g)



© 2003, Quantachrome Instruments



# 单点与多点的比较

## 相对误差

C 常数	相 对 误 差
1	0.70
10	0.19
50	0.04
100	0.02
1000	0.002
$\infty$	0

© Copyright Quantachrome Corporation 2000. All rights reserved.



## 在MONOSORB中对单点BET的校正

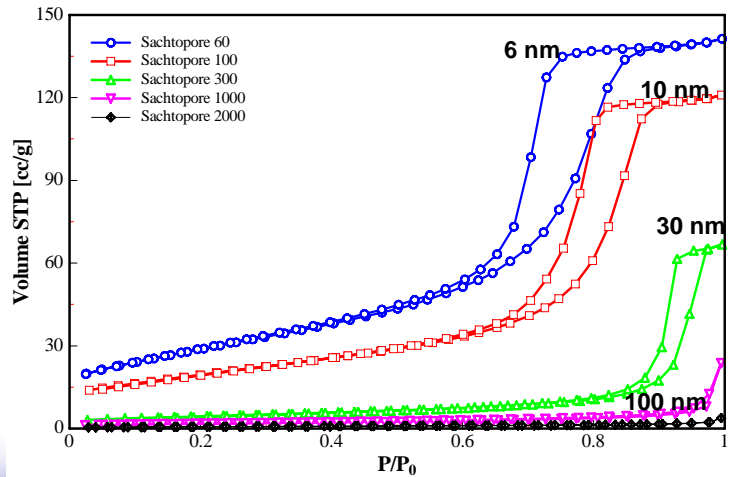
➤ Correction of single point "error" at  $P/P^0 = 0.3$  by multiplying the single point BET value by  $C/C-2$  decreases the difference.

Sample No.	Multi-point BET (m <sup>2</sup> /g)	Uncorrected single-point (m <sup>2</sup> /g)	Uncorrected difference (%)	Corrected single-point (m <sup>2</sup> /g)	Corrected difference (%)
1	4.923	4.241	-13.9	4.948	0.51
2	4.286	3.664	-14.5	4.275	-0.26
3	8.056	6.867	-14.8	8.011	-0.56
4	5.957	5.194	-12.8	6.060	+1.73

© 2003, Quantachrome Instruments

## 不同孔径的多孔材料吸附等温线比较

### Nitrogen Sorption at 77 K into Mesoporous $\text{TiO}_2$



H. Kueppers, B. Hirthe, M. Thommes, G.I.T., 3 (2001) 110  
© 2003, Quantachrome Instruments

## 常用的比表面和孔径分析吸附质

### Commonly used Adsorptives for Surface- and Pore size Analysis

- 氮气: at **77.35 K** ( $T - T_r = -6.5 \text{ K}$ ;  $T_r$ : bulk triple point temperature;  $T/T_c = 0.61$ )
  - 比表面分析, 微孔, 介孔和大孔的孔径分析
  - 最常用, 易得高纯度, 价廉, 液氮也易得
  - 气固作用较强, 公认分子截面积
- 氩气: at **77.35 K** ( $T - T_r = -6.5 \text{ K}$ ;  $T_r$ : bulk triple point temperature;  $T/T_c = 0.50$ )  
at **87.27 K** ( $T - T_r = -28.5 \text{ K}$ ; liquid argon temperature,  $T/T_c = 0.57$ )
  - 比表面分析, 微孔, 介孔和大孔的孔径分析
  - 最理想, 无特别作用, 可测微孔及中孔
  - 可在较高的相对压力下 ( $10^{-5}$ - $10^{-3}$ ) 获得微孔数据 (0.3-1nm)
  - 扩散快 (液氩温度高, 87.3K), 平衡快, 实验时间短
  - 也可用液氮, 但不能用于大于12nm的孔, 因为77.3K比氩的三相点还低6.5K, 所以在较大孔内不能凝聚
- 氮气: at **77.35 K** ( $T - T_r = -6.5 \text{ K}$ )  $\Rightarrow$  测量超低比表面  
at **87.27 K** ( $T - T_r = -28.5 \text{ K}$ )  $\Rightarrow$  pore size analysis of thin micro/mesoporous films (M. Thommes et al, 2004)
  - 用于非孔或大孔材料, 因为氮气的 $P_0 (=2.6\text{torr})$ 很小
  - 在 $P/P_0 = 0.05$ 与 $0.25$ 之间 (NOVA不能用)
- $\text{CO}_2$ : at **195 K** ( $T/T_c = 0.63$ )  
at **273 K** ( $T/T_c = 0.89$ )  $\Rightarrow$  pore size analysis of micropores of widths  $< 1.5 \text{ nm}$  (particularly for microporous carbons)

## 常用的比表面和孔径分析吸附质

---- ISO15901

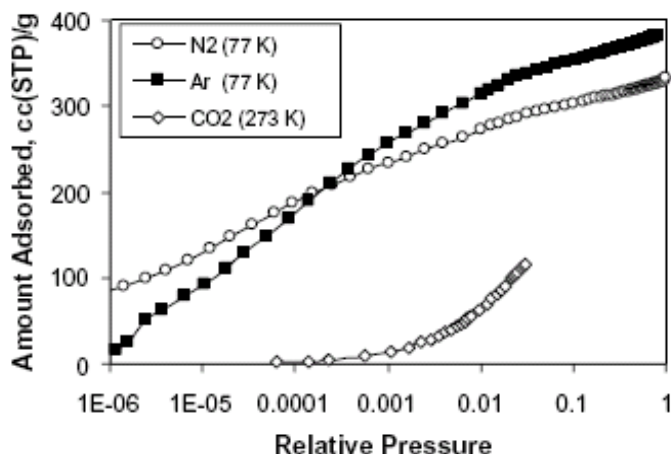
### Commonly used Adsorptives for Surface- and Pore size Analysis

1. 沸石分子筛、炭分子筛等微孔材料的孔径和孔体积进行分析是很困难的，因为填充孔径在0.5-1nm的孔要在相对压力在 $10^{-7}$ 至 $10^{-5}$ 间才会发生，此时扩散速度和吸附平衡都很慢。
2. 与氮气相比（在77.4K），氩气在87.3K时填充孔径在0.5-1nm的孔时相对压力要高很多。并且，较高的填充压力和较高的温度有助于加速扩散和平衡进程。因此，采用氩作吸附质在液氩温度（87.3K）下进行微孔材料分析更为有利。
3. 然而，就像氮在77K一样，用氩作为吸附质充满最细的微孔所需的绝对压力仍然很低。在极低压下扩散限制问题，它阻止氮分子以及氩分子进入最细的微孔内（存在于活性炭纤维、炭分子筛等）。这会引致错误吸附等温线和低估孔体积等。
4. 解决上述难题的方法（至少是对微孔炭材料而言）是采用 $\text{CO}_2$ 吸附质在273.15K时进行吸附。在该温度下的饱和蒸气压约为3.48MPa，也就是说为了达到微孔填充所需的较低相对压力，无需分子涡轮泵级的真空度。 $\text{CO}_2$ 吸附达到101325Pa（1 atm），可检测从细微孔到约1.5nm的孔。与低温氮吸附和氩吸附实验相比，在这种相对高温和压力条件下，不存在明显的扩散限制，因此能快速达到平衡。

© 2003, Quantachrome Instruments

## 常用的比表面和孔径分析吸附质

### Commonly used Adsorptives for Surface- and Pore size Analysis



© 2003, Quantachrome Instruments

## 常用的比表面和孔径分析吸附质

Commonly used Adsorptives for Surface- and Pore size Analysis

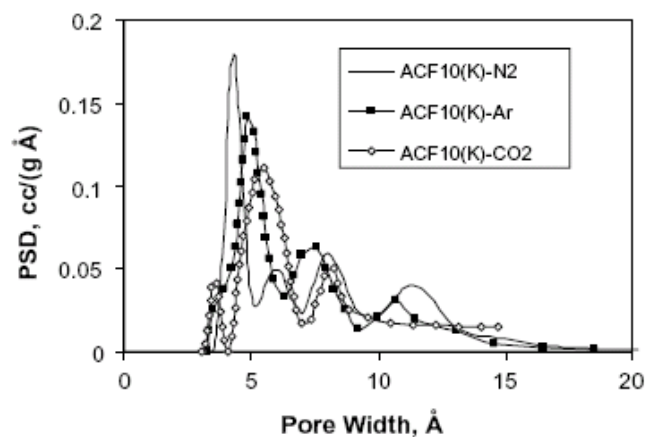
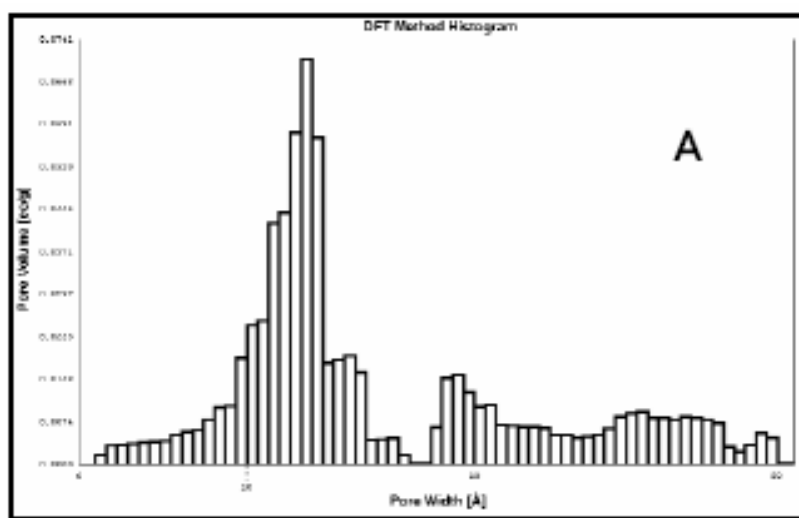
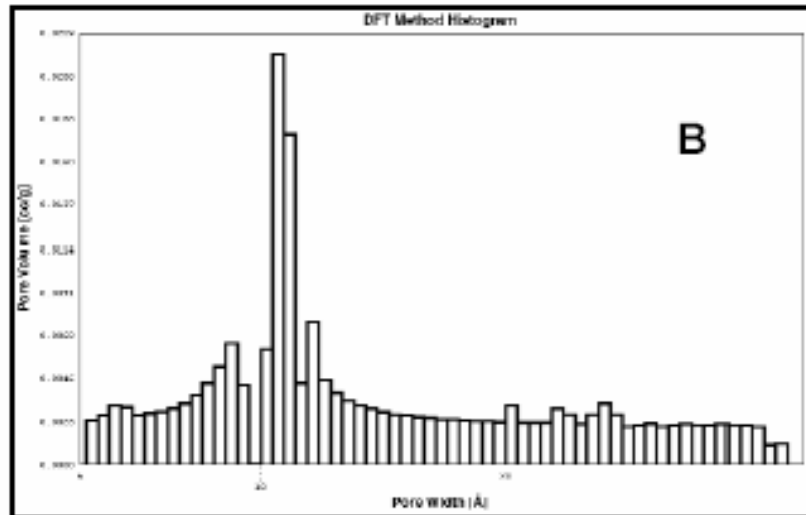


Fig. 2. PSDs of activated carbon fiber ACF10(K) obtained from the DFT analysis of N<sub>2</sub>, Ar, and CO<sub>2</sub> isotherms.

## 氮气在77.4K的吸附：40小时



## CO<sub>2</sub>在273K的吸附：2.75小时



© 2003, Quantachrome Instruments

## 在87K的氩吸附

### Argon Adsorption at 87.27 K

- 由于氩与孔壁的吸收作用较弱(缺少四极矩),它可以比氮在相对高得多的压力下填充0.4-0.8nm 的微孔(至少高1.5个数量级).

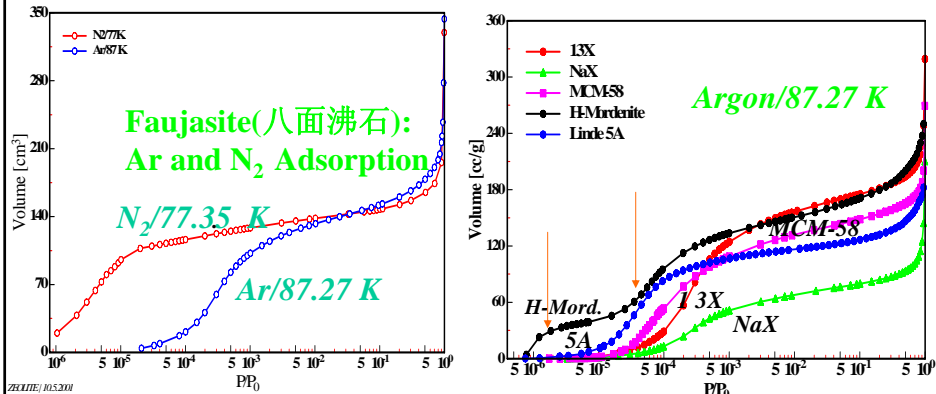
Due to weaker attractive fluid-wall interactions (and the lack of a quadrupole moment), Argon fills micropores of dimensions 0.4 nm – 0.8 nm at much higher relative pressures, (i.e., at least 1.5 decades higher in relative pressures) as compared to nitrogen.

⇒ 高精度,高分辨吸附等温线,在较短的时间内测量整个微孔-介孔范围

High resolution adsorption isotherm of high accuracy can be measured over the complete micro-mesopore range in less time.

© 2003, Quantachrome Instruments

## Adsorption of Nitrogen (77.35 K) and Argon (87.27 K) on some Zeolites

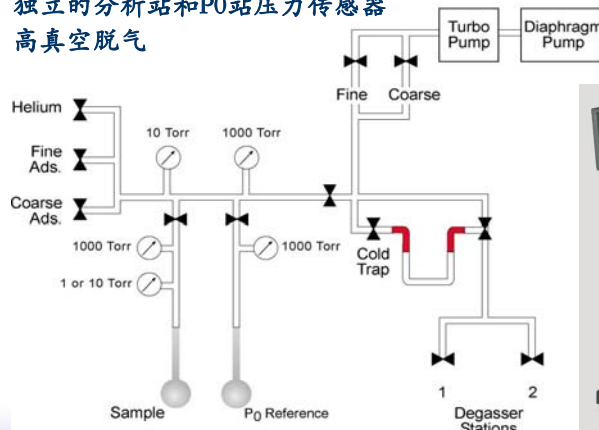


Quantachrome Powder Technote 27, M. Thommes et al. presented at 14<sup>th</sup> International Zeolite conference, 2004

© 2003, Quantachrome Instruments

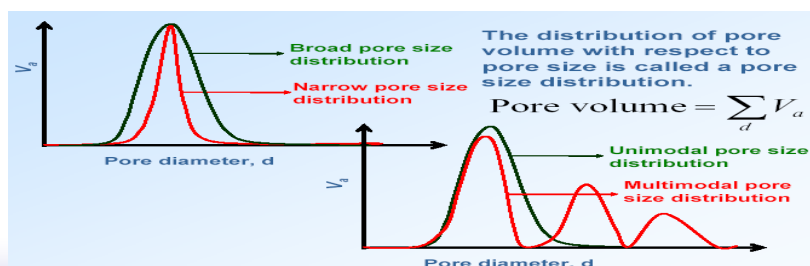
## 用于精确分析微孔/介孔孔径的物理吸附装置举例

- 独立的分析站和P0站压力传感器
- 高真空脱气



© 2003, Quantachrome Instruments

# 孔分布分析



© 2003, Quantachrome Instruments

## 孔径数据

- 孔径与孔体积可从吸附或脱附数据求得
- 孔的总体积( $V$ )从吸附总的气体体积转化成液体体积而得
- 平均孔径从简单的柱状求得

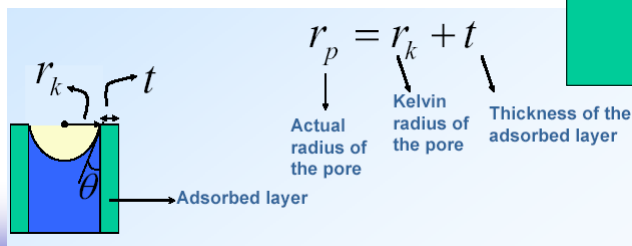
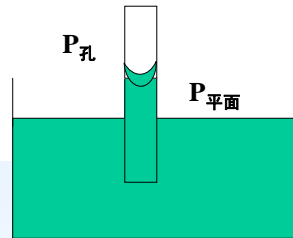
$$\bar{d} = \frac{4V}{A} \quad A \text{ 是BET表面积}$$

© 2003, Quantachrome Instruments

# 孔结构的测定

气体吸附法测定孔径的经典方法是以毛细管凝聚理论为基础的KELVIN公式(最简化的孔模型):

液体在细管中形成弯月面,在细管中凝聚时所需压力较小,  $P_{孔} < P_{平面}$ , 因此增压时气体先在小孔中凝结,然后才是大孔.



© 2003, Quantachrome Instruments

# 孔分布计算方法

➢BJH (Barrett, Joyner and Halenda) method	}	Mesoporous solids
➢DH (Dollimore Heal) method		
➢Dubinin-Astakhov method	}	Microporous solids
➢HK (Horvath-Kawazoe) method		
➢Saito-Foley method		
➢NLDFT (Non Local Density Functional Theory) and Monte Carlo simulation method	}	Microporous and Mesoporous solids

© 2003, Quantachrome Instruments



## 最完全的数据处理方法与模型

- 比表面: BET, Langmuir (微孔), DR, BJH, DH
- 中孔分布: BJH, DH
- 微孔分布: DA (DR理论的扩展), HK, SF, MP
- 微孔/中孔分布: NLDFT
- 微孔体积: t-方法, DR(含平均孔宽,分子筛和活性碳等微孔表征)
- 分形维数: FHH, NK
- 总孔体积, 平均孔径

© 2003, Quantachrome Instruments

## 孔分布-根据样品选择不同的模型理论

**Kelvin  
方程式**

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma \bar{V}}{rRT} \cos \theta$$

$\bar{V}$  = 液体摩尔体积

$\theta$  (wetting) = 0

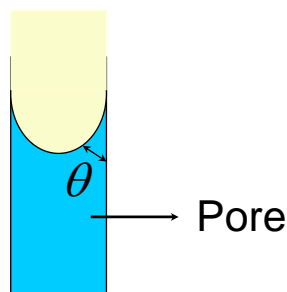
$r$  = 孔隙范围

$P$  = 平衡压力

$P_0$  = 饱和平衡压力

$\gamma$  = 液氮表面张力

$R$  = 通用气体常数



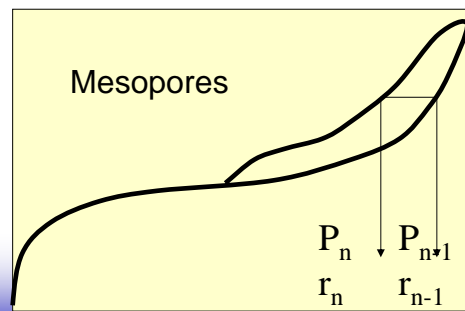
© Copyright Quantachrome Corporation, 2000. All rights reserved.



## BJH (Barrett-Joyner-Halenda)法

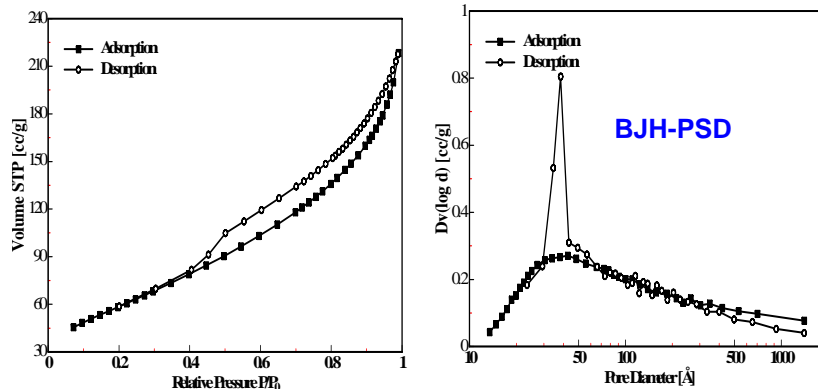
- 只能用于中孔(>5nm),柱状模型
- 在壁上有多重吸附,类似液体,须假定液体密度
- 用吸附与脱附等温线,层层计算法
- 当<10nm时低估孔径,<5nm 20%误差

$$r_{pore} = r_{Kelvin} + t$$



© 2003, Quantachrome

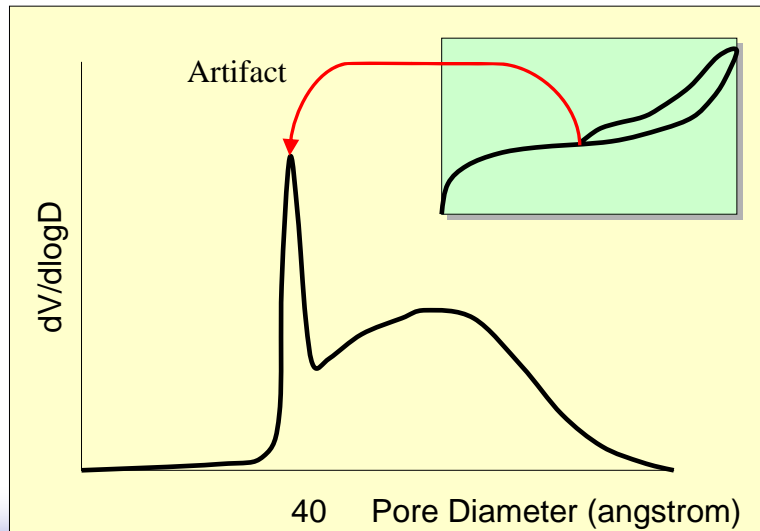
## Nitrogen adsorption/desorption at 77.35 K on a disordered alumina catalyst and pore size distribution curves (TSE现象-张力强度效应)



无序介孔脱附的“突跃”与吸附剂无关,而与吸附质有关

© 2003, Quantachrome Instruments

## BJH孔径分布:在脱附曲线上的假峰



© 2003, Quantachrome Instruments

## 在介孔孔径分析中如何正确选择 吸附或脱附曲线数据？

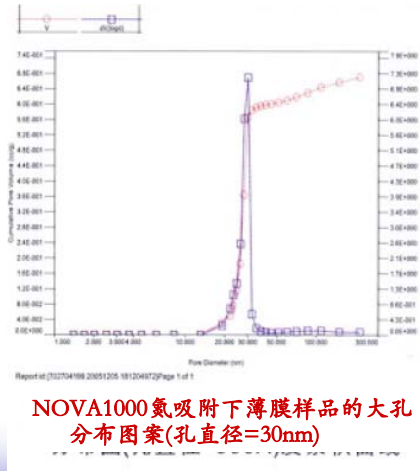
- 这个问题已经讨论了数十年
- 如果是H1型的迟滞环, 可以从脱附曲线用NLDFT理论 (非定域密度函数理论) 或BJH获得孔径分布信息;
- 对于H2迟滞环来说, 脱附段曲线就不能用于分析孔径分布, 迟滞环的脱附段曲线比其吸附段曲线更不合理。
- 如果孔堵塞和渗透、以及气穴现象的影响不造成滞后现象的话, 从吸附和脱附段曲线得到的孔径分布曲线就会相符 (当然, 你应当确保在NLDFT核文件中假定的孔形基本上与吸附剂中的孔形相吻合)。

© 2003, Quantachrome Instruments

# 气体吸附法测定较大孔(20-50nm)

相对压力和筒形孔半径的对应关系

1	2	3	4	5	6
$p/p_0$	$r_h$	$r_{h,AVE}$	$r$	$\Delta r$	$r_p$
	nm	nm	nm	nm	nm
0.9947	179.334		3.469		182.803
0.9898	92.954	136.144	2.786	0.682	95.741
0.9885	82.392	87.673	2.677	0.110	85.069
0.9865	70.115	76.254	2.536	0.140	72.652
0.9812	50.213	60.164	2.269	0.267	52.483
0.9789	44.688	47.451	2.183	0.086	46.871
0.9766	40.248	42.468	2.108	0.075	42.356
0.9733	35.214	37.731	2.016	0.092	37.230
0.9690	30.263	32.739	1.917	0.099	32.180
0.9633	25.488	27.875	1.810	0.107	27.298
0.9586	22.539	24.014	1.738	0.073	24.277
0.9531	19.840	21.189	1.665	0.072	21.505
0.9487	18.096	18.968	1.615	0.050	19.711
0.9383	14.964	16.530	1.516	0.099	16.480
0.9295	13.035	14.000	1.448	0.068	14.483
0.9183	11.181	12.108	1.375	0.072	12.557
0.9095	10.046	10.614	1.327	0.048	11.374
0.9003	9.074	9.560	1.283	0.044	10.357
0.8933	8.446	8.760	1.253	0.030	9.699
0.8624	6.438	7.442	1.144	0.108	7.582
0.8185	4.758	5.598	1.035	0.110	5.793
0.7796	3.828	4.293	0.962	0.072	4.790



Quantachrome Instruments

# 气体吸附法测定微孔(0.4-2nm)

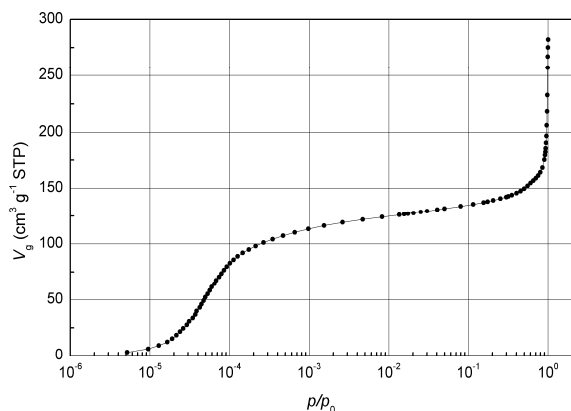
表 A.3 根据 Horvath-Kawazoe 法 77.3K 时氮在炭狭缝孔内发生微孔填充时孔径与相对压力的关系

$d_p$ [nm]	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0	1.2	1.4	1.7	2.0
$p/p_0$	$1.8 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-4}$	$9.6 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-2}$	$6.3 \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-1}$	$1.6 \times 10^{-1}$

表 A.4 根据 Saito-Foley 法 87.27K 时氮在沸石分子筛圆柱形孔内发生微孔填充时孔径与相对压力的关系

$d_p$ [nm]	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0	1.2	1.4	1.7	2.0
$p/p_0$	$5.7 \times 10^{-7}$	$9.8 \times 10^{-6}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$8.7 \times 10^{-4}$	$3.1 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$3.9 \times 10^{-2}$	$7.2 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-1}$	$1.9 \times 10^{-1}$

## 微孔体积的评价



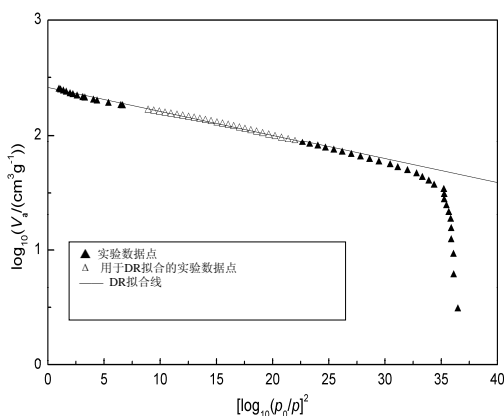
等温线的半对数坐标图 (87.3K时Ar在沸石分子筛上的吸附)

•如果忽略介孔的外表面和孔容，则富含微孔材料的吸附呈现Langmuir型等温线(I类线型)。图中的台阶与微孔体积相对应。

•如果存在大孔，则在 $P/P_0$ 近1处吸附曲线出现陡然增加。

© 2003, Quantachrome Instruments

## 根据Dubinin-Radushkevich法测定微孔体积

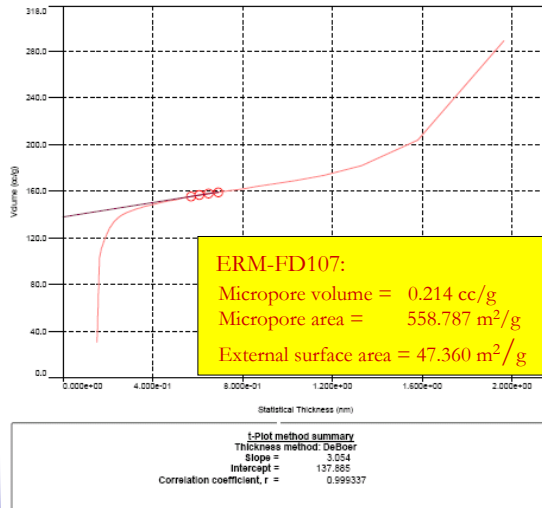


在77.4K下,活性炭上N2的吸附等温线的Dubinin-Radushkevitch曲线

- 是基于活性炭微孔孔隙率研究开发的方法,也可用于分析其它微孔材料;
- 最好取相对压力在 $10^{-4} < p/p_0 < 0.1$ 范围内的数据作DR曲线图。
- 从图中斜率可得到参数D, 由纵坐标的截距计算出总微孔体积 $V_{\text{micro}}$ 。

© 2003, Quantachrome Instruments

## 用t-图法估算微孔



• t为孔壁上吸附层的统计厚度, 吸附量被定义为t的函数

• 统计层厚t (表示为平均层厚) 可从已通用t曲线获得。t曲线由P/P<sub>0</sub>对t(=V<sub>liq</sub>/S)作图得到(0.4 ~ 0.6范围内)

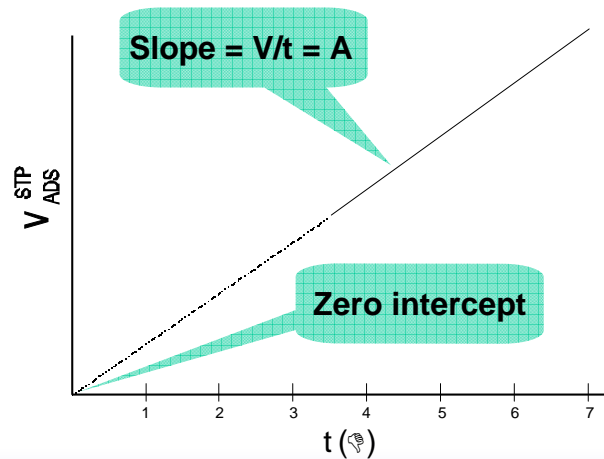
• 可得到微孔体积, 外表面积 (STSA)

• 如不用t曲线, 而用总表面积未知的等温线, 则有αs-图法

• 在上述计算中, 我们假设在微孔中的氮密度等于液氮的密度。但是微孔中的氮密度并不会等同于液氮的密度。

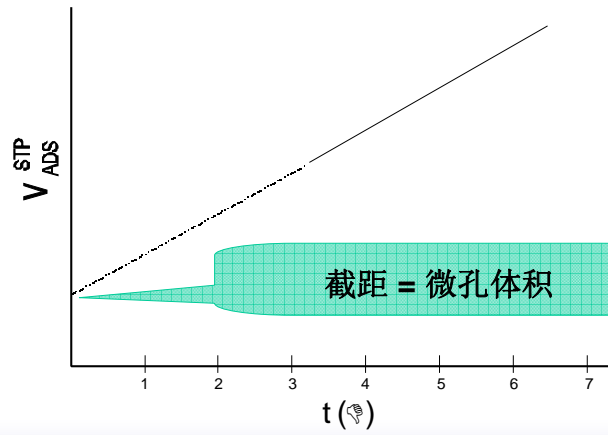
© 2003, Quantachrome Instruments

## 只有中孔的t-图



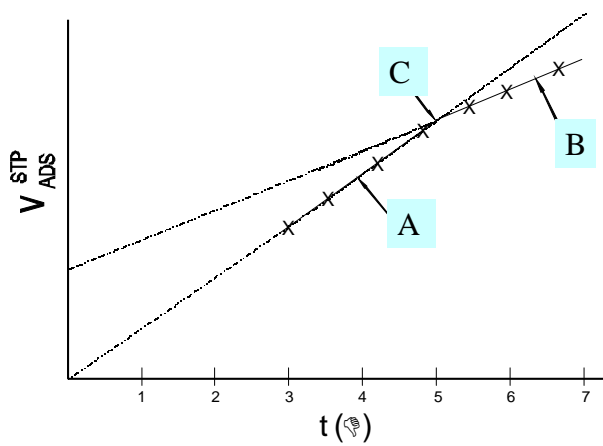
© 2003, Quantachrome Instruments

## 有微孔的t-图



© 2003, Quantachrome Instruments

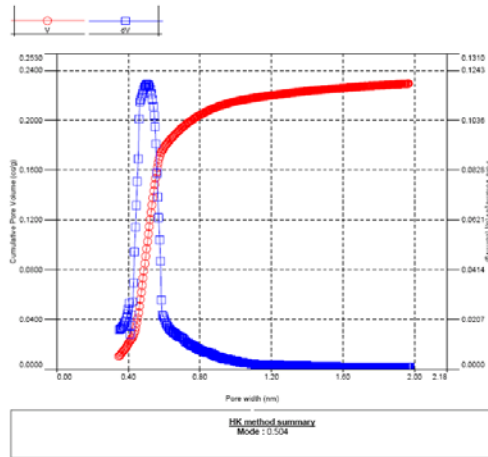
## 有"膝"的t-图



斜率 A - 斜率 B = 微孔面积C的贡献

© 2003, Quantachrome Instruments

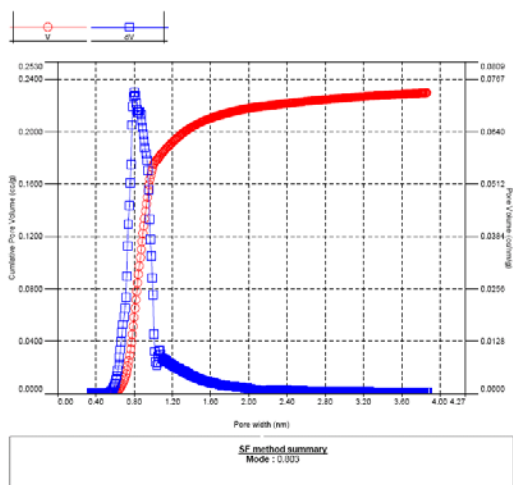
## 通过Horvath-Kawazoe(HK)法测定微孔分布 ---- ISO15901



- 是计算有效孔径分布的半经验分析方法
- HK法是基于研究某些炭分子筛和活性炭内的狭缝孔内吸附质液体(液氮)的限制
- 模型假设不是沸石分子筛常见的筒形孔!!

© 2003, Quantachrome Instruments

## 通过Saito-Foley(SF)法测定微孔分布 ---- ISO15901



- Saito和Foley将HK法扩展到由氩87K时在沸石分子筛上的吸附等温线计算有效孔径分布
- 为了对HK法和SF法进行计算,需知道吸附剂参数 $\alpha_s$ 、 $\chi_s$ 、 $d_s$ 、 $N_s$ 的数值以及吸附物质参数 $\alpha_a$ 、 $\chi_a$ 、 $d_a$ 和 $N_a$ 的数值。这些参数的选择对运算结果影响很大

© 2003, Quantachrome Instruments