

气体吸附法表征粉末及多孔物质 的最新进展

气体吸附法进行孔径分析 Pore Size Analysis by Gas Adsorption

宏观的热力学方法 (Macroscopic, thermodynamic methods)

Micropores (< 2 nm): e.g., *Dubinin-Radushkevitch* or more advanced methods such as *Horvath-Kawazoe* (HK) and *Saito-Foley* (SF), *t*-method, *alpha-s* method

Meso/Macropores (2-100 nm): e.g., Kelvin equation based methods such as BJH (Barrett, Joyner, Halenda)

现代微观方法-基于在分子水平上描述被吸附分子状态的统计力学: (Modern, microscopic methods, based on statistical mechanics describe configuration of adsorbed molecules on a molecular level)

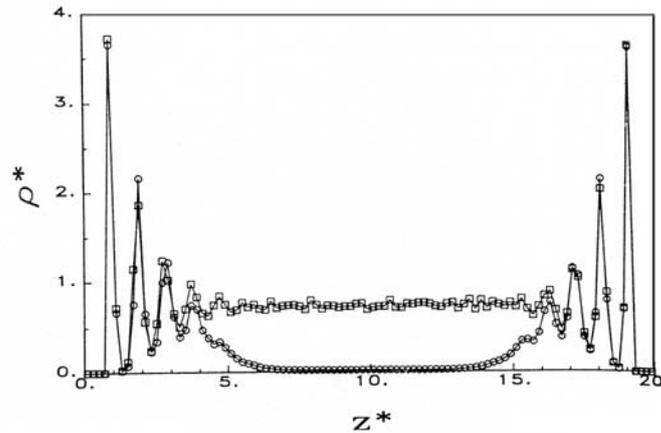
e.g., *Density Functional Theory* (DFT), *Molecular Simulation*

these methods are applicable for pore size analysis of both the micro- and mesopore size range

⇒ 用统一方法在整个孔分布范围内准确地进行孔径分析

⇒ An accurate pore size analysis over the complete pore size range can be performed by a single method.

由GCMC拟合的一个中孔型裂隙孔中的 气-液密度分布图



J.P.R.B. Walton and N. Quirke, Mol. Sim. 2 361 (1989)

© 2003, Quantachrome Instruments

通过非定域密度函数理论(NLDFT)测定孔分布

---- DFT简介(摘自ISO15901)

- 孔宽, 孔形及有效的吸附能是测定孔填充过程的因子。如果是微孔, 孔填充是一个连续的过程; 而如果是介孔, 孔填充则是气体在孔内的凝聚过程, 它表现为一级气-液相转移。
- 以Kelvin方程为基础的方法(如BJH法)是与孔内毛细管凝聚现象相关的, 所以它们可应用于介孔分布分析, 但不适用于微孔填充的描述, 甚至对于较窄的介孔也不正确。
- 其它的经典理论, 即如杜平宁-兰德科维奇(DR)法, 和半径处理的方法(如HK和SF法)仅致力于描述微孔填充而不能应用于中孔分析。
- DFT和分子模拟方法(MC, 蒙特卡洛拟合方法)是分子动力学方法。它们不仅提供了吸附的微观模型, 而且更现实地反映了孔内流体的热力学性质。
- DFT法则对孔内所有位置都计算平衡密度分布图。该方法的难点在于建立流体-流体相互作用的正确描述。
- 在过去的十年内, 人们采用不同的DFT研究方法。即所谓定域DFT(LDFT)和非定域DFT(NLDFT)法。
- LDFT法经常在用, 但它不能在固体-流体界面产生一个强的流体密度分布振动特性, 这导致对吸/脱附等温线的不准确描述, 特别是对狭窄微孔, 相应地得到一个不准确的孔径分析。

© 2003, Quantachrome Instruments

通过非定域密度函数理论(NLDFT)测定孔分布 ---- 摘自ISO15901

- 非定域密度函数理论 (NLDFT) 和计算机模拟方法 (如Monte Carlo拟合) 已发展成为描述为多孔材料所限制的非均匀流体的吸附和相行为的有效方法
- DFT定域模型计算介孔和微孔范围内的孔径分布:这一理论对窄微孔不够精确,但在描述孔填充方面依然表现的比显微镜技术和宏观热力学描述有显著进步。
- 对DFT理论的重要改进是非定域密度函数理论 (NLDFT),它能进行孔分布的精确分析。
- NLDFT理论由Lastoskie等在1993年首次用于微孔炭的孔径分析。
- NLDFT法适用于多种吸附剂/吸附物质体系。与经典的热力学、显微模型法相比, NLDFT法从分子水平上描述了受限于孔内的流体的行为。其应用可将吸附质气体的分子性质与它们在不同尺寸孔内的吸附性能关联起来。因此NLDFT表征孔径分布的方法适用于微孔和介孔全范围。

© 2003, Quantachrome Instruments

通过非定域密度函数理论(NLDFT)测定孔分布 ---- NLDFT简介

- 非定域DFT (NLDFT) 和蒙特卡洛计算机模拟技术更加准确地提供了在狭窄孔中的流体结构。密度分布图指出,在一个楔形介孔(裂隙孔)中共存着气态流体和液态流体。共存气体(球形)和液体(方形)的密度是孔壁距离的函数,接近于孔壁的吸附层反映为多层吸附,随着与孔壁距离的增加密度减少。
- NLDFT和GCMC可以正确描述接近于固体孔壁的流体结构;模型孔的吸附等温线的测定是以流体-流体之间和流体-固体之间相互作用的分子间势能为基础的。
- 由微观方法测定吸附等温线和在多孔固体测得的实验等温线的关系(GAI)方程:

$$N(P/P_0) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N(P/P_0, W) f(w) dw$$

$N(P/P_0)$ = 实验吸附等温线数据;

W = 孔宽

$N(P/P_0, W)$ = 一个孔宽为 W 的单一孔的吸附等温线; $F(w)$ = 孔径分布函数

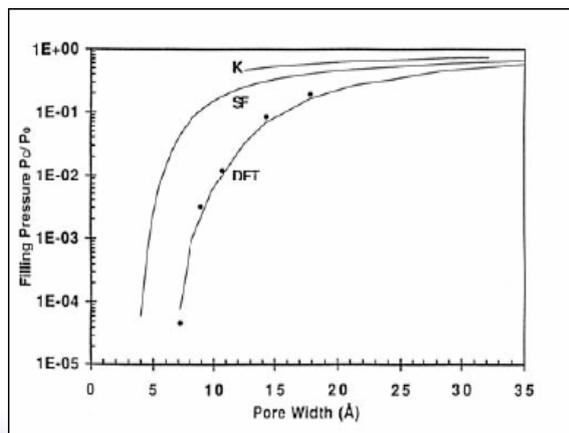
© 2003, Quantachrome Instruments

通过非定域密度函数理论(NLDFT)测定孔分布 ---- NLDFT简介

- GAI方程反映出以下假设：吸附等温线是由无数个别的“单孔”吸附等温线乘以它们的覆盖孔径范围的相对分布 $f(w)$ 得到的。如前所述，只要体系给定（吸附质/吸附剂），就能通过DFT或MC模拟得到一组 $N(P/P_0, W)$ 等温线（也叫 kernel，即核心文件或影响函数），通过快速非负数最小二乘法解GAI方程就能推导出孔径分布曲线。
- DFT和MC法的正确性可以通过比较从介孔分子筛吸/脱附等温线获得的DFT/MC孔径分布与其它独立方法（如XRD,TEM等）的结果可知（如MCM-41,它是由六角排列的均一孔组成的）。另一方面，宏观热力学方法（如SF,BJH等）对微孔和狭窄的中孔在孔径和填充压力之间不能建立一个正确的相关。
- NLDFT可以比较实验等温线和计算等温线。对等温线的拟合非常好，则表明反映孔径状态准确。

© 2003, Quantachrome Instruments

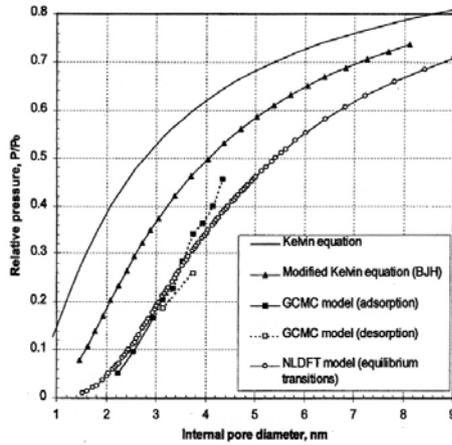
氮气在77K下对筒形氧化物孔的 填充压力



DFT法 (DFT) ,
SF方程 (SF) ,
Kelvin方程 (k)
MC模拟 (点) .

© 2003, Quantachrome Instruments

Pore size dependence of the relative pressure of the equilibrium condensation/evaporation transition by macroscopic, thermodynamic and microscopic methods based on statistical mechanics

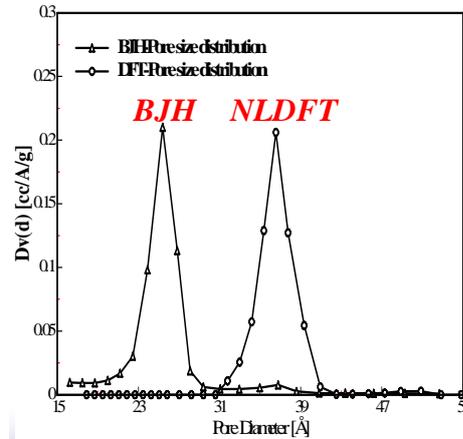
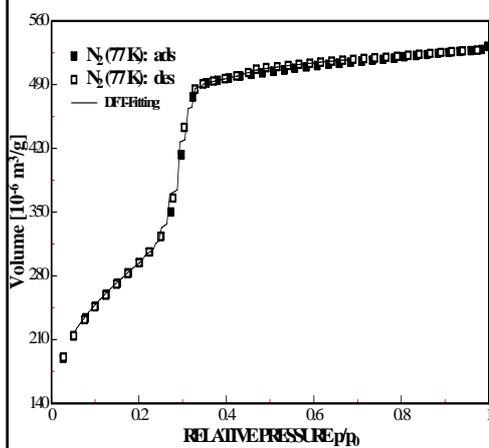


N₂/77 K in cylindrical silica pores

Neimark AV, Ravikovitch P.I., Grün M., Schüth F., Unger K.K, (1998)
J. Coll. Interface Sci. 207,159

© 2003, Quantachrome Instruments

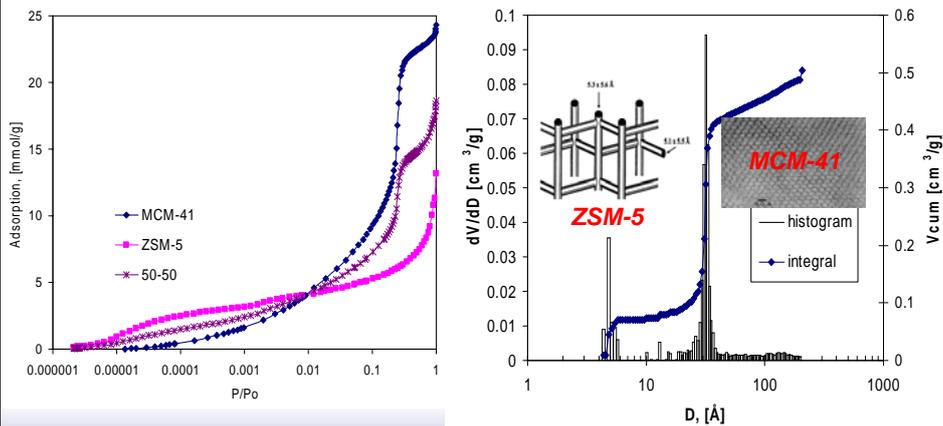
Nitrogen sorption (77 K) in MCM-41 and Pore Size Analysis by BJH and NLDFT



Quantachrome's Powder Technique 11(2002)

© 2003, Quantachrome Instruments

**Combined Micro/Mesopore analysis by NLDFT:
Argon adsorption at 87 K on a 50:50
mixture of ZSM-5 + MCM-41**



Quantachrome's PowderTechnote 31, (2002)
© 2003, Quantachrome Instruments

气体吸附法表征新型微孔/介孔材料的孔径

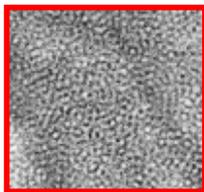
Pore Size Characterization of Novel Micro/Mesoporous Materials by Gas

SE303-Silica

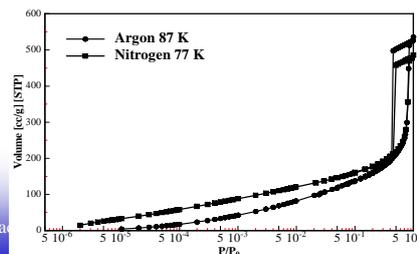
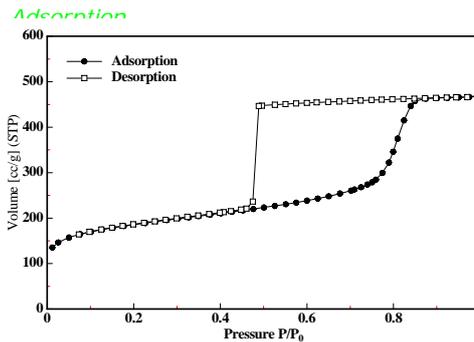
结构指示剂 (Structure directing agent):

易溶的两性分子共聚物

Lyotropic amphiphilic copolymer phases of poly(styrene-b-ethylene oxid) (SE)

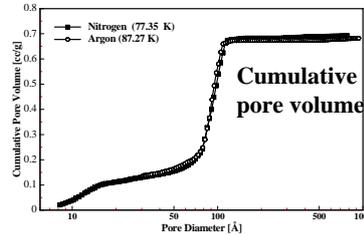
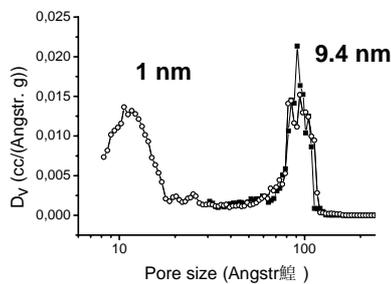


孔模型: 螺旋状孔 ("worm-like"), 由窄筒形颈孔连接



B. Smarsly, M. Thommes, P.I. Ravikovitch, and A.V. Neimark, Adsorption 11, 653 (2005), Quantachrome

NLDFT 法分析微孔/介孔组合: 微孔-介孔二氧化硅 (SE303) 的N₂ 和Ar 吸附以及从亚稳态吸附曲线上计算孔径分布



N₂/NLDFT(cylindrical pore model)

(B. Smarsly, M. Thommes, P.I Ravikovitch, A.V Neimark, *Adsorption* 11, 653 (2005))

Mesopore Size

N₂/77K sorption (NLDFT) : 9.4 nm
 Ar/87K sorption (NLDFT) : 9.1 nm
 SANS (CLD) : 9.7 nm
 SANS/SAXS (modelling) : 9.5 nm

Micropore Volume

N₂/77K: 0.12 ml/g
 SANS: 0.1 ml/g

Micropore Size

N₂/77K sorption (NLDFT) : ca. 1 nm
 SANS : © 2003, Quantachrome Instruments

Excellent agreement
 between NLDFT
 and SANS/SAXS

2002最新发展的孔分析数据处理方法

Particle Technology News 4

NLDFT / GCMC Libraries Continue to Grow for Expanded Applications

Application of NLDFT (Non-Local Density Functional Theory) and GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) pore size methods require a precise knowledge of the interaction potential for the particular fluid-wall (adsorptive-adsorbent) system under study. To expand the number of materials to which these methods may

be applied, Quantachrome continues to introduce new adsorptive-adsorbent pairs to our growing library. Below is a summary of the methods available in the Autosorb and NOVWin software packages including the pore diameter range where these methods may be applied.

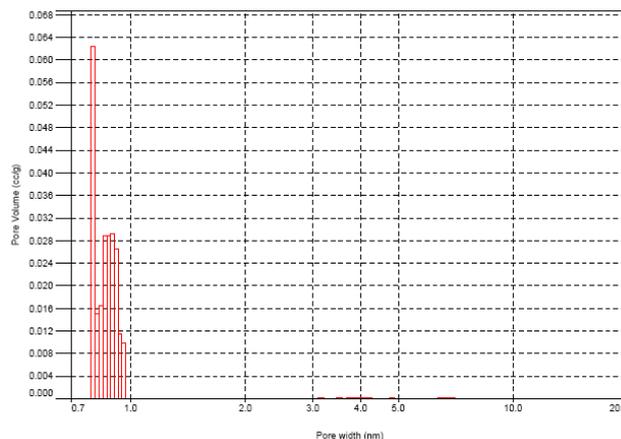
NLDFT/GCMC Method	Application Pore Diameter Range
NLDFT - N ₂ - silica at 77 K, based on a cylindrical pore model. In case of sorption hysteresis pore size analysis is possible from both adsorption and desorption branches of the hysteresis loop.	1.8 nm - 100 nm
NLDFT - N ₂ - carbon at 77 K, based on a slit-pore model	0.35 nm - 8 nm
NLDFT - N ₂ - zeolite/silica at 87 K, based on a cylindrical pore model. In case of sorption hysteresis pore size analysis is possible from both adsorption and desorption branches of the hysteresis loop	0.35 nm - 100 nm
NLDFT - Ar - carbon at 77 K, based on a slit-pore model	0.35 nm - 8 nm
NLDFT - CO ₂ - carbon at 273 K, based on a slit-pore model	0.35 nm - 1.5 nm
GCMC - CO ₂ - carbon at 273 K, based on a slit-pore model	0.35 nm - 1.5 nm

NLDFT 与经典孔径分析方法的比较

- 非定域密度函数理论 (NLDFT) 或计算机模拟方法 (如, 巨正则蒙特卡洛模拟, GCMC) 可以在宽范围内进行准确的孔径分析 (i.e., a combined micro/mesopore analysis).
- 相反地, 以宏观热力学假设为前提的经典方法 (e.g., BJH, DR) 仅适用于指定的孔径范围并且低估了孔径, 导致重大偏差 (孔径小于10nm时, 偏差可达25%), 需要适当修正和校准.

© 2003, Quantachrome Instruments

NLDFT计算和拟合结果 ---- ERM-FD107



DFT method summary	
Pore volume =	0.277 cc/g
Lower confidence limit =	1.566 nm
Fitting error =	0.617 %
Pore width (Mode) =	0.902 nm

© 2003, Quantachrome Instruments

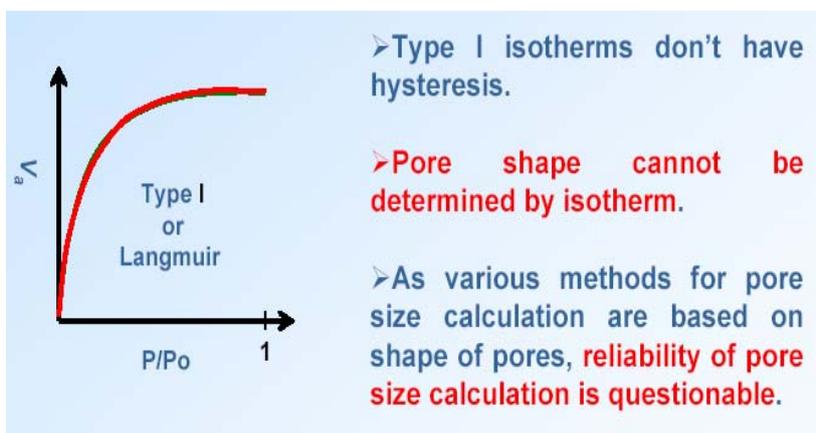
康塔公司提供的NLDFT/GCMC 核心文件

NLDFT/GCMC 核心文件	适用的孔径范围	举例
NLDFT-N ₂ -carbon 核 在 77K, 基于楔形孔模型	0.35nm - 30nm	具有楔形孔的碳类, 如活性炭及其它
NLDFT-N ₂ -silica 平衡相移核 在 77K, 基于筒形孔模型	0.35 nm - 100 nm	硅土材料, 如一些硅胶, 多孔玻璃, MCM41, SBA-15, MCM-48 和具有 H1 形等温线迟滞环的吸附剂
NLDFT-N ₂ -silica 吸附曲线核 在 77K, 基于筒形孔模型	0.35 nm - 100 nm	硅土材料, 如一些受控孔的玻璃, CMC-41, SBA-15, MCM-48 等。对具有 H2 迟滞环的等温线可获得准确的孔径分布图
NLDFT-Zeolite/Silica 吸附曲线核 在 77K, 基于筒形孔模型	0.35 nm - 100 nm	具有筒形孔道的沸石分子筛, 如 ZSM-5, 发光沸石和介孔硅土材料如 MCM-41, SBA-15, MCM-48 和一些具有 H1 形等温线迟滞环的多孔玻璃和硅胶
NLDFT-Ar-Zeolite/silica 吸附曲线核 在 87K, 基于筒形孔模型	0.35 nm - 100 nm	具有筒形通道的沸石分子筛, 如 ZSM-5, 发光沸石等, 及介孔硅土材料, 如 MCM-41, SBA-15, CMC-48, 多孔玻璃和一些硅胶等。对于 H2 形迟滞环等温线, 该核能获得准确的孔径分布

康塔公司提供的NLDFT/GCMC 核心文件

NLDFT-Ar-zeolite/silica 平衡相移核 在 87K, 基于球形孔模型(孔直径<2nm)和筒形孔模型(孔直径>2nm)	0.35 nm - 100 nm	具有笼形结构的沸石分子筛, 如八面沸石, 13X 等和介孔二氧化硅材料, 如 MCM-41, SAB-15, 多孔玻璃, 和具有 H1 等温线迟滞环的硅胶
NLDFT-Ar-zeolite/silica 吸附曲线核 在 87K, 基于球形孔模型(孔直径<2nm)和筒形孔模型(孔直径>2nm)	0.35 nm - 100 nm	具有笼形结构的沸石分子筛, 如八面沸石, BX 和介孔二氧化硅材料如 MCM-41, SBA-15, 受控孔玻璃和其化。对于 H2 型迟滞环等温线, 该核可获得准确的孔径分布
NLDFT-Ar-Carbon 核在 77K, 基于楔形孔模型	0.35 nm - 7nm	具有楔形孔的碳类, 如活性炭等
NLDFT-CO ₂ -Carbon 核在 273K, 基于楔形孔模型	0.35 nm - 1.5nm	
GCMC-CO ₂ -Carbon 核在 273K, 基于楔形孔模型	0.35nm - 1.5nm	

总结：微孔材料的孔形



© 2003, Quantachrome Instruments

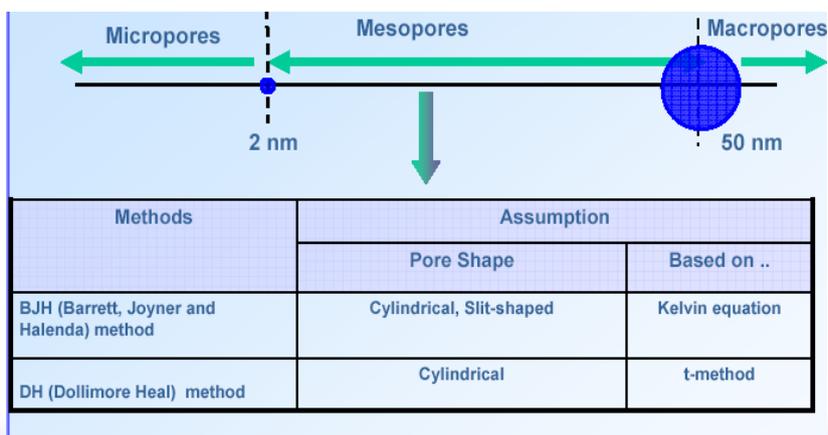
总结：多孔材料的微孔分析方法选择

Methods	Assumption	
	Pore Shape	Based on ..
Brunauer MP method	Cylindrical or Slit shaped	de Boer's t-method
Dubinin-Astakhov method	-	> Polanyi potential theory > Independent of Kelvin equation
HK (Horvath-Kawazoe) method	Slit	> Everett and Powl method > Independent of Kelvin equation
Saito-Foley method	Cylindrical	HK method

> P. A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics*, 53 – 152, 1997
 > *Quantachrome Autosorb-I Operational Manual*

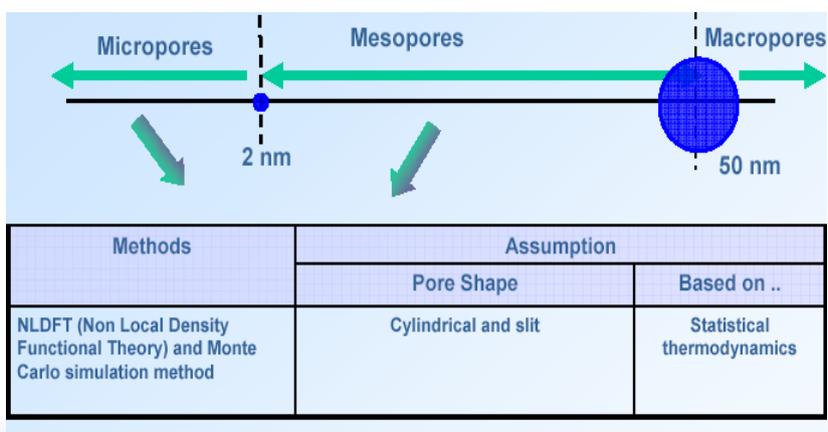
© 2003, Quantachrome Instruments

总结：多孔材料的介孔分析方法选择



© 2003, Quantachrome Instruments

总结：多孔材料的微孔-介孔分析方法选择



© 2003, Quantachrome Instruments

气体吸附计算方法比较

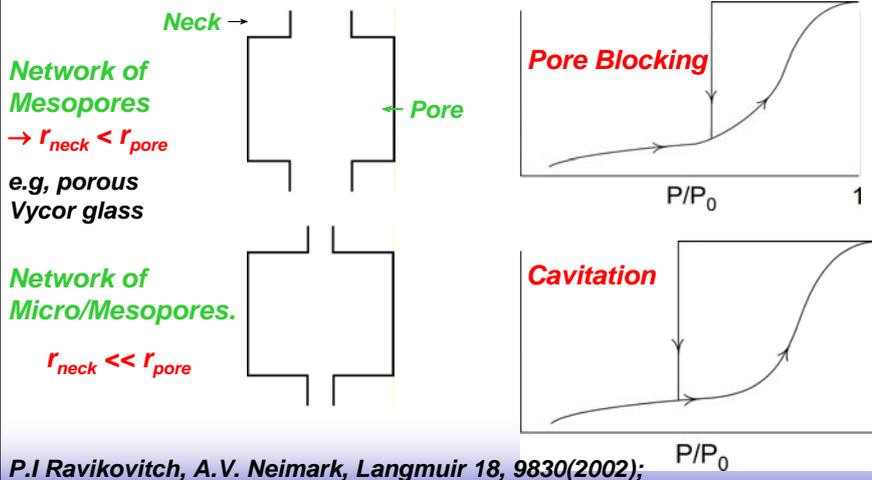
- Gas Sorption Calculation Methods

P/P ₀ range	机理	计算模型
1x10 ⁻⁷ to 0.02	微孔填充	DFT, GCMC, HK, SF, DA, DR
0.01 to 0.1	亚单层吸附形成	DR
0.05 to 0.3	单层吸附完成	BET, Langmuir
> 0.1	多层吸附形成	t-plot (de-Boer, FHH),
> 0.35	毛细管凝聚	BJH, DH
0.1 to 0.5	毛细管填充 in M41S-type materials	DFT, BJH

© 2003, Quantachrome Instruments

孔阻塞/渗滤和气穴现象： 孔结构对吸附等温线形状的影响

Pore blocking/Percolation and Cavitation: Effect of Texture on Shape of Sorption Isotherm

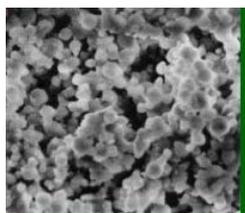


P.I Ravikovitch, A.V. Neimark, *Langmuir* 18, 9830(2002);

L.D. Sarkisov, P.A. Monson, *Langmuir* 17, 7600 (2001)

© 2003, Quantachrome Instruments

多孔材料的孔分析理论与实验技术



- 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

参考资料

FRACTAL GEOMETRY CONCEPT IN PHYSICAL ADSORPTION ON SOLIDS

Artur P. Terzyk* and Piotr A. Gauden

*Department of Chemistry
N. Copernicus University
Toruń, Poland*

and

Piotr Kowalczyk

*Department of Chemistry, Faculty of Science
Chiba University, 1-3 Yayoi, Inage, Chiba 263, Japan*

The Arabian Journal for Science and Engineering, Volume 28, Number 1C.

133

© 2003, Quantachrome Instruments

分形研究 ---- 什么是分形?

- 1967年, 美国的《科学》杂志上发表了一篇题为《英国的海岸线究竟有多长?》的论文。这篇论文对海岸线的本质作了独特的分析, 以至当时的整个学术界为之震惊。这篇论文也成为了作者曼德布罗特 (Mandelbrot) 思想的转折点, 分形的理论就从此萌芽并迅速发展起来。曼德布罗特, 也成为了分形论的奠基人。
- 分形的涵义是什么呢? 曼德布罗特本人提出的定义更简洁和容易让人接受:
 - "A fractal is a shape made of parts similar to the whole in some way" (如果一个图形的部分以某种方式与其整体本身相似, 这个图形就称为分形。)
 - 这就是分形的最基本定义。

© 2003, Quantachrome Instruments

分形研究 ----分形理论的前景和应用

- 分形理论是一门新兴的横断学科, 它给自然科学、社会科学、工程技术、文学艺术等极广泛的学科领域, 提供了一般的科学方法和思考方式。就目前所知, 它有很高度的应用普遍性。这是因为, 具有标度不变性的分形结构是现实世界普遍存在的一大类结构。此处结构的含义十分丰富, 它不仅指研究对象的空间几何形态, 而是一般地指其拓扑维数 (几何维数) 小于其测量维数的点集, 如事件点的分布, 能量点的分布, 时间点的分布, 过程点的分布, 甚至可能是意识点、思维点的分布。

© 2003, Quantachrome Instruments

分形研究 – 历史

- 在欧氏空间中，人们习惯把空间看成三维的，习惯于整数的维数。分形理论把维数视为分数。为了定量地描述客观事物的“非规则”程度，1919年，数学家从测度的角度引入了维数概念，将维数从整数扩大到分数，从而突破了一般拓扑集维数为整数的界限。



© 2003, Quantachrome Instruments



分形研究 – 树

- 其实我一直怀疑，分形的诞生怎么能和研究海岸线的长度联系在一起。大自然中最常见的分形现象就是顶天立地的大树！粗略的看，树的每一个分支和整棵树的形状是相似的。将主干加上几根枝条，再对枝条无限加枝条，就得到了一棵完整的树！
- 不知道Mandelbrot为什么没像牛顿一样在树下思考时得到灵感。



© 2003, Quantachrome Instruments

分形的特点及分形维数

- 我们觉得分形的特点可概括为两点，就是
 - 自相似性: 分形体系的局部与整体是相似的。实际上，分形体系内任何一个相对独立的部分，在一定程度上都是整体的再现和缩影。构成分形整体的相对独立的部分称为生成元或分形元。
 - 无限细分: 任何一个分形，都很有无穷多个分形元。对整体的无限细分，所形成的无数分形元，构成了分形图形的整体。
- 分形维数: 将单位长度的线段、正方体、立方体分成边长为 $1/2$ 的同样几何形体，得到 2^1 、 2^2 、 2^3 个小线段、正方形、立方体。这里指数给出了几何形体的维数。

© 2003, Quantachrome Instruments

关于分形维数 (D)-概念

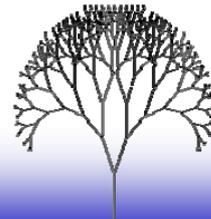
分形维数的定义: 若一个分形含有 n 个相似的部分, 每一个部分的线度是整体的 $\frac{1}{m}$,

则分形维数定义为: $\log_m n = \frac{\ln n}{\ln m}$

- 或者说, 如果某图形是由把原图缩小为 $1/m$ 的相似的 n 个图形所组成, 则有:

$$m^D = n, \quad D = \log n / \log m$$

的关系成立, 则指数 D 称为相似性维数, D 可以是整数, 也可以是分数。



© 2003, Quantachrome Instruments

分形维数 Fractal Dimension (D)

• 和普通维数 (0, 1, 2, 3) 相对应的维数称为分形维数。通常，它们的维数值不是整数。

• 分形维数是表征表面粗糙度的参数

A parameter that characterizes the degree of roughness of a surface

• 最完美的平坦表面 $D = 2$ A perfectly flat surface has $D = 2$

• 最粗糙的表面 $D = 3$ A completely rough surface has $D = 3$

• 真实表面: $2 < D < 3$

Real surfaces have $2 < D < 3$

© 2003, Quantachrome Instruments

关于分形维数 (D)



分形几何与传统几何相比有什么特点:

1. 从整体上看，分形几何图形是处处不规则的。例如，海岸线和山川形状，从远距离观察，其形状是极不规则的。
2. 在不同尺度上，图形的规则性又是相同的。上述的海岸线和山川形状，从近距离观察，其局部形状又和整体形态相似，它们从整体到局部，都是自相似的。当然，也有一些分形几何图形，它们并不完全是自相似的。其中一些是用来描述一般随即现象的，还有一些是用来描述混沌和非线性系统的。

© 2003, Quantachrome Instruments

为什么要研究分形？



- 分形形态是自然界普遍存在的，研究分形，是探讨自然界的复杂事物的客观规律及其内在联系的需要，分形提供了新的概念和方法。
- 分形具有广阔的应用前景，在分形的发展过程中，许多传统的科学难题，由于分形的引入而取得显著进展。
- 分形作为一种新的概念和方法，正在许多领域开展应用探索。80年代初国外开始的“分形热”经久不息。
- 美国著名物理学家惠勒说过：今后谁不熟悉分形，谁就不能被称为科学上的文化人。



© 2003, Quantachrome Instruments

固体物理吸附中的分形几何概念

- 分形几何已被广泛应用于各种多孔材料的研究中,它为研究和结构与比例有关的问题,提供了一个相应的工具.
- 吸附表面的 $2 \leq D < 3$ 分形维数是对极多孔物质表面不规则性的全面测量
- “分形行为没有反映基本目标(如孔或簇)的结构,但反映了他们分布.”
“fractal behavior does not reflect the structure of the basic objects (such as pores or clusters) but their distribution” [37].
- 孔径分布函数及其孔形与 D 的关系已经阐述于以下文献:
F. Ehrburger-Dolle, A. Lavanchy, and F. Stoeckli, “Determination of the Fractal Dimension of Active Carbons by Mercury Porosimetry”,
J. Colloid Interface Sci., 166 (1994), p. 451.

© 2003, Quantachrome Instruments

表面分形维数D的测量方法

- **Small-angle X-ray scattering (SAXS)** :用于金属,多孔二氧化硅,活性炭,炭黑[
- **Small-angle neutron scattering (SANS)** :用于沙石,页岩,石墨,水泥
- **Proton-induced x-ray emission (PIXE)** : 水泥
- **Atomic force microscopy (AFM)** : 多孔二氧化硅
- **Scanning electron microscopy (SEM)**: 碳纤维, 二氧化硅
- **Small-angle static light scattering**: 微孔薄膜纤维
- **Nuclear magnetic resonance (NMR)** ;
- **Thermogravimetry**
- **Mercury porosimetry**: 焦炭,煤和炭,岩石,大理石和土壤

© 2003, Quantachrome Instruments

基于标准静态气体吸附测量的 D值计算

- 从单一吸附等温线上估算分形维数
 - 最著名的是FHH法(Frenkel-Halsey-Hill)
 - BET法
 - FRDA(DA方程的分形模拟)
 - GFnBET(通用分形BET法)
- 分形维数的计算简单而快速. 在吸附剂表面不规则性的比较分析研究中, D值是非常方便有用的.

© 2003, Quantachrome Instruments

从BET方程进行分形模拟(fn-BET)

-- Langmuir, 5(1986), p562

- BET方程是表面分析中最普遍和最流行的工具.
- 在吸附等温线上取点范围为 $0.06 < x < 0.2$
- 用于氮吸附等温线
- 假设所吸附部位具有相同的能量,同时存在几何不规则性
- 假设在平滑固体表面的多分子层覆盖
- 该方法过于理想化

© 2003, Quantachrome Instruments

用FHH法进行分形模拟

- 假设基底-吸附质相互作用起支配地位,即强于吸附质-吸附质相互作用。因此,不能忽略任何到达吸附“膜”的最外层的作用途径。
- 假设这种作用是纯的范德华力作用,吸附质表面张力可以忽略。
- 因此, FHH方程如下:

$$\frac{N}{N_{\text{mono, f-FHH, CC}}} = \kappa_{\text{FHH}} [\ln(p_0/p)]^{-1/m}$$

这里 $m = 1/(3 - D)$

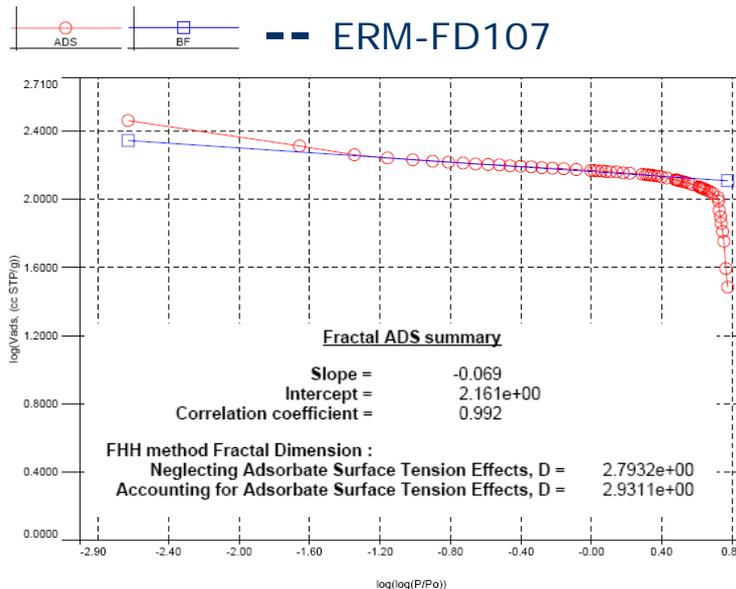
© 2003, Quantachrome Instruments

用FHH法进行分形模拟

- 因为FHH法非常简单，因此被广泛用于固体表面分形维数的测定，特别是活性炭样品。
- FHH方程是基于DR吸附等温方程，但也适用于除活性炭外的其它样品，包括气凝胶，金属膜，氧化物和相关化合物，磷酸铝和热处理过的泥煤土。
- 取点范围：**0.4 -0.9 (P/P₀) 之间**

© 2003, Quantachrome Instruments

用FHH法进行分形模拟



Neimark的热力学方法 (NK)

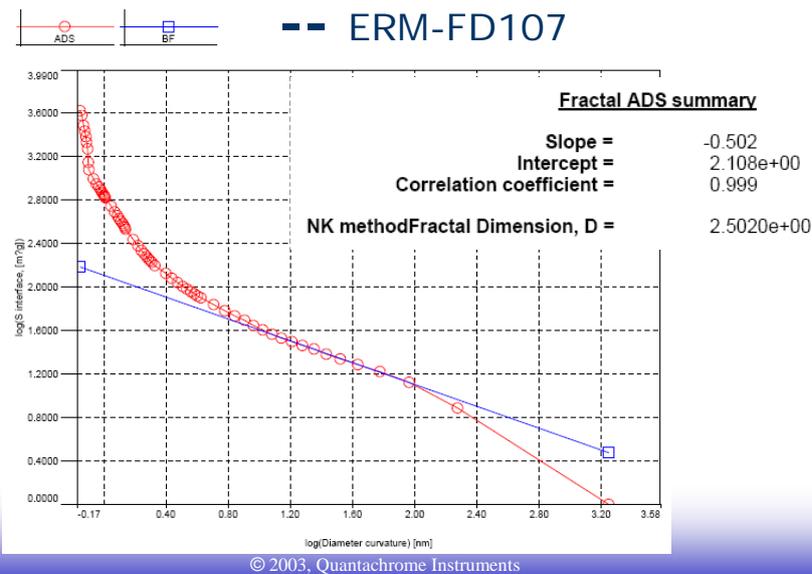
- 假设分形固体的表面积 (S) 能用Kiselev方程计算, 则表面分形维数D可用下式计算:

$$\ln S = (D - 2)\ln(\ln(p_0/p)) + \text{const.}$$

- 该方法适合于毛细管凝聚的吸附等温线范围。
- 取点范围: 0.4 - 0.9 (P/P₀) 之间**
(迟滞环的吸附线起点 - P/P₀ 趋于1)

© 2003, Quantachrome Instruments

用NK法进行分形模拟

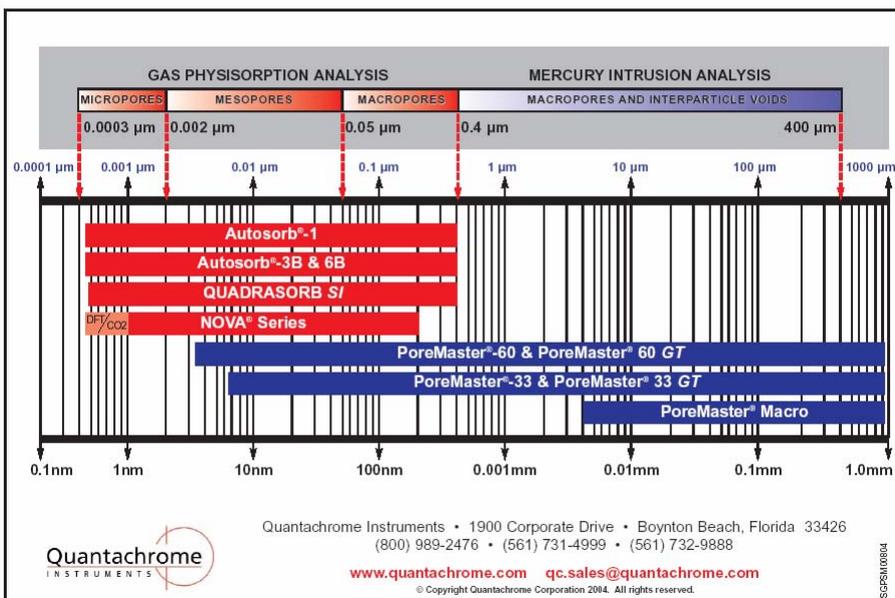


表面分形维数:总结

- 分形几何提供了一个多相固体表征的新手段。
- 分形维数D能用几种独立方法进行测量。
- 从不同的吸附模型计算得到的分形维数不同，它们之间的比较还存在问题，需要对该领域进一步深入研究。

© 2003, Quantachrome Instruments

Instrument Selection Guide For Pore Size Measurements



仪器的选择及评价

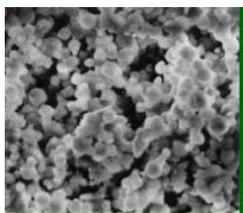


- 应用范围及测样数量
 - 与仪器价格密切相关
- 压力传感器精度，灵敏度及数量
 - 与微孔及大孔测量精度、速度密切相关
- 真空度水平
 - 与微孔测量及样品处理时间密切相关
- 比表面及孔隙度数学处理模型数量
 - 越多越好，适用面广
 - 是否具有孔型评价指标？

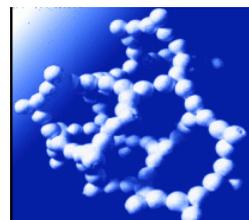


© 2003, Quantachrome Instruments

多孔材料的孔分析理论及实验技术



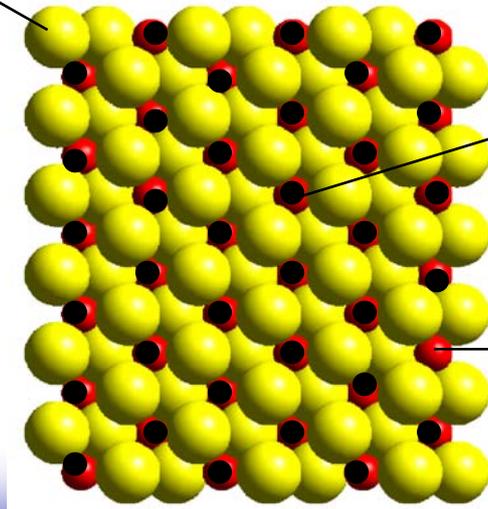
- 背景知识
- 压汞法测孔技术
- 吸附理论
- 气体吸附法测量孔隙度
- 分形理论及分形维数
- 化学吸附基础



© 2003, Quantachrome Instruments

化学吸附

支撑物



被吸附物

介质

© Copyright Quantachrome Corporation 2000. All rights reserved.



Chemisorption Techniques

- Flow technique
- Vacuum technique

© 2003, Quantachrome Instruments

Quantachrome®

Chemisorption Analyzers



Autosorb®-1-C



ChemBET® 3000

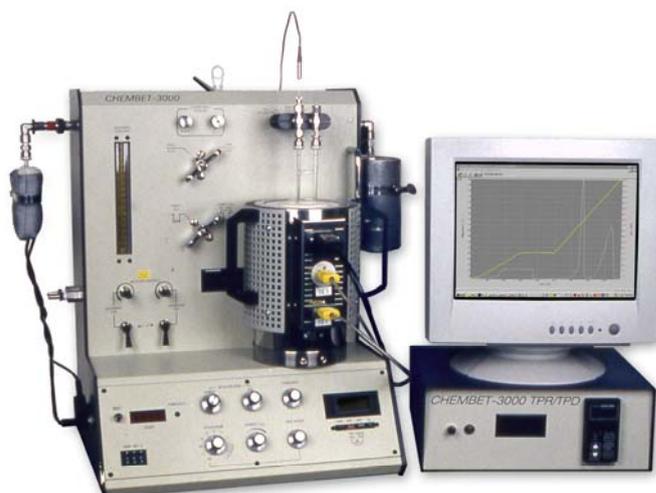
© 2003, Quantachrome Instruments

Chemisorption Techniques

- Flow technique

© 2003, Quantachrome Instruments

ChemBET™ 3000 TPR



Quantachrome
INSTRUMENTS

Temperature Programmed (TP) Experiments

3.5

© 2003, Quantachrome Instruments

程序升温技术

- 程序升温技术本质上是一种热谱,它的研究对象是特定的探针或反应物分子与催化剂表面特定部位的作用.
- 程序升温实验装置有两种:
 - 流动法: 操作灵活,可模拟催化反应的真实工作条件.
 - 静态法: 但做高温吸附时吸附质可能发生分解. (Soak TPD, Vacuum TPD) – 必须用质谱做检测器!

© 2003, Quantachrome Instruments

3.6 Temperature Programmed (TP) Experiments

3.6.1 TP-Reduction

3.6.2 TP-Oxidation

3.6.3 TP-Desorption

3.6.4 TP-Reaction

© 2003, Quantachrome Instruments

Temperature Programmed Analyses

- TPR
- TPO
- TPD



© 2003, Quantachrome Instruments

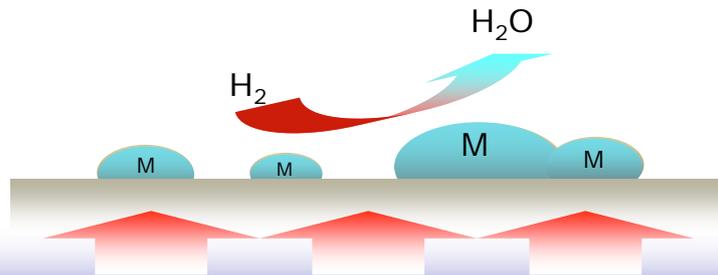
程序升温还原(TPR)

- 金属氧化物具有容易被还原的特性。 TPR 记录了作为温度的函数还原的难易程度, 这个测量过程是容易并且自动进行的。
- 在氮气中预先混入低浓度(5%) 氢气 (或其他用户研究需应用的还原气), 让它流过正在受热并线性升温的样品。
- 峰还原温度也是加热速率的函数, 可用来计算还原过程中的活化能。

© 2003, Quantachrome Instruments

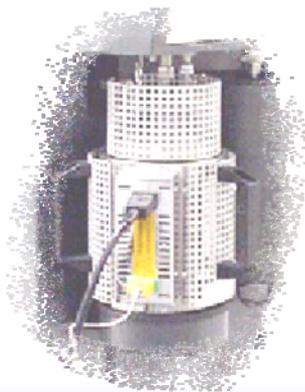
TPR

- Temperature Programmed Reduction
 - 金属氧化物变成金属
 - 5% 氢气作为反应气
 - 平衡气为 N_2 or Ar (*not He !*)
 - 爬升速率
 - 活化能

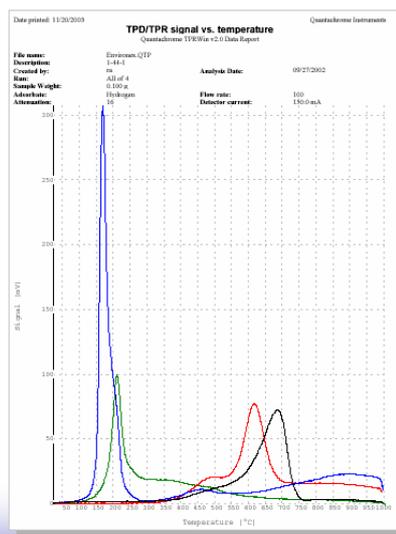


© 2003, Quantachrome Instruments

Linearly ramped
furnace generates
quality data

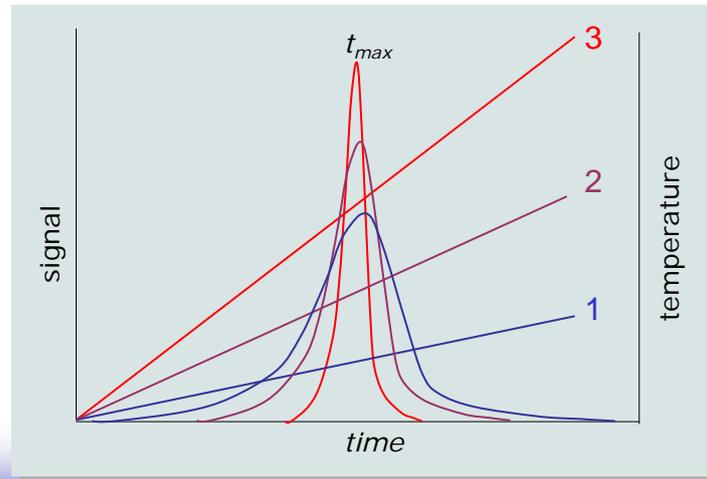


TPR



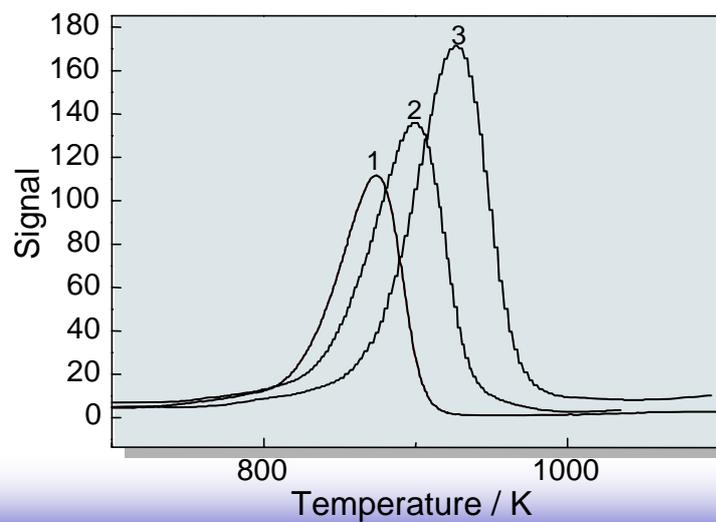
© 2003, Quantachrome Instruments

TPR 对不同加热速率的线形



© 2003, Quantachrome Instruments

TPR 对不同加热速率的线形



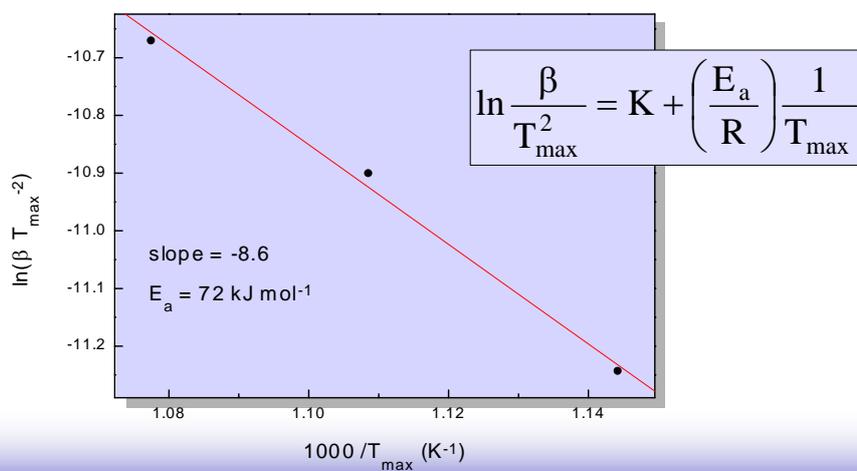
© 2003, Quantachrome Instruments

加热速率与峰值温度

TPR 曲线	加热速率 β (K ⁻¹)	峰值温度 (T_{\max})
1	10	874
2	15	902
3	20	928

© 2003, Quantachrome Instruments

用Kissinger 方程计算活化能



© 2003, Quantachrome Instruments

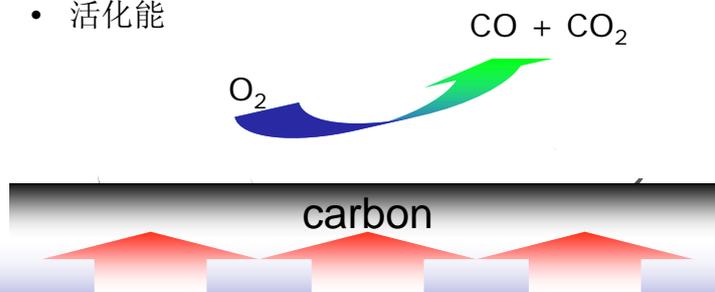
程序升温氧化(TPO)

- 程序升温氧化（例如，用 2-5% O_2 in He ）完全类似于 TPR。
- TPO 主要用于研究不同形式的碳的特性 (e.g. 碳纳米管nanotube, 无定型碳amorphous, 石墨graphite), 碳化物和 氧化还原催化剂 (e.g. 二氧化铈ceria)

© 2003, Quantachrome Instruments

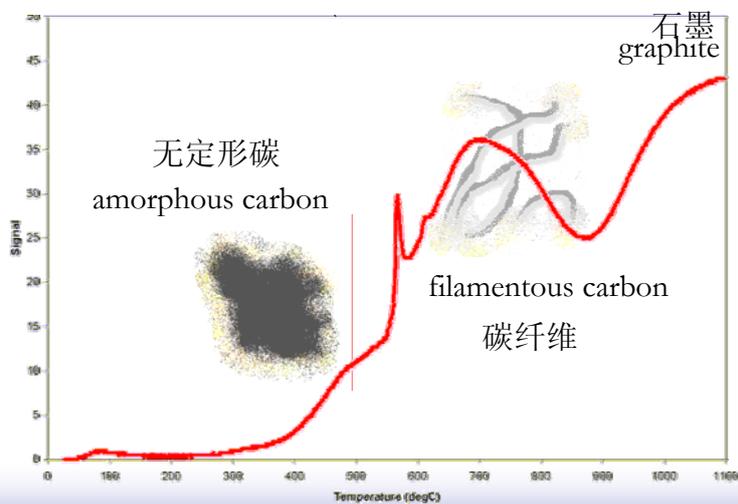
TPO

- Temperature Programmed Oxidation
 - 金属和碳生成氧化物
 - 2-5% 氧气作为反应气
 - 平衡气为 He (not N_2 !)
 - 爬升速率
 - 活化能



© 2003, Quantachrome Instruments

TPO: Signal vs. Temperature



© 2003, Quantachrome Instruments

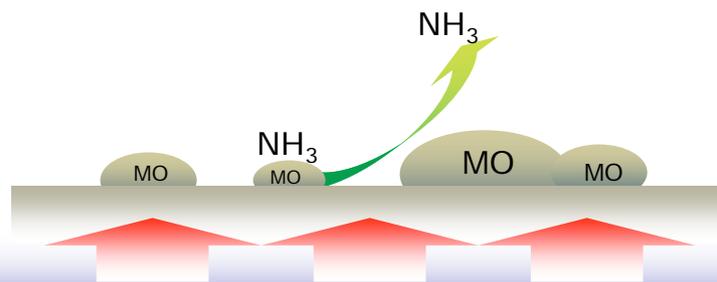
程序升温脱附(TPD)

- 脱附过程的监测是相当容易的。在程序化炉温加热样品时，用一个纯的、惰性载气从样品上带出衍生物至检测器。
- 该技术一般利用氨的脱附测定酸性部位相对强度分布。
- AS-1-C'装备蒸汽发生器选件后可完成吡啶的TPD。

© 2003, Quantachrome Instruments

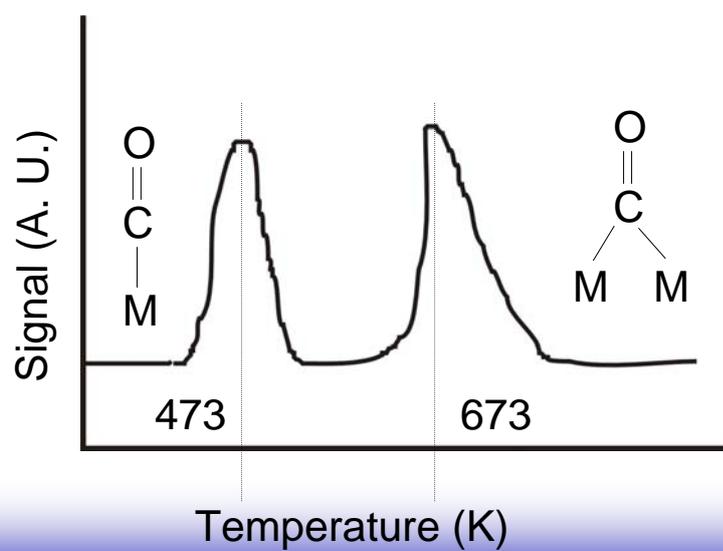
TPD

- Temperature Programmed Desorption
 - 吸附探针物质
 - 氦气吹扫
 - 程序化升温速率
 - 弱/强酸性曲线



© 2003, Quantachrome Instruments

TPD of a Supported Metal



© 2003, Quantachrome Instruments

对程序升温实验结果的影响因素

1. 载气流速
2. 反应气/载气的比例(TPR)
3. 升温速率: 过大,TPD峰容易重叠;过小,TPD信号弱,实验时间长.
4. 催化剂颗粒大小
5. 样品管体积和几何形状
6. 催化剂的“体积/质量”比

© 2003, Quantachrome Instruments

Jointly published by
Akadémiai Kiadó, Budapest
and Kluwer Academic Publishers, Dordrecht

React.Kinet.Catal.Lett.
Vol. 73, No. 1, 13-20
(2001)

RKCL3772

EFFECT OF SUPPORT AND ACIDITY OF CATALYST ON THE DIRECT OXIDATION OF ETHYLENE TO ACETIC ACID

Zhang Jian-Lu, Wang Xin-Ping, Fang Ke-Gong, Cai Tian-Xi*,
Cheng Mo-Jie^a and Bao Xin-He^a

State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology,
Dalian 116012, China

^aState Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

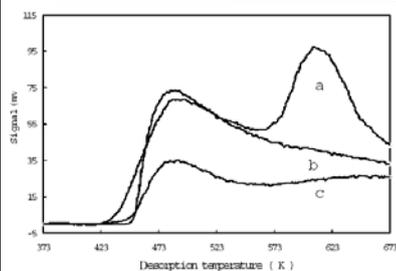


Fig. 1. TPD spectra of NH₃
a) Pd-SiW₁₂/SiO₂, b) Pd-SiW₁₂/Acid clay, c) Pd-SiW₁₂/Activated carbon



Quantachrome Instruments

北京石科院14室样品 – NH₃的TPD

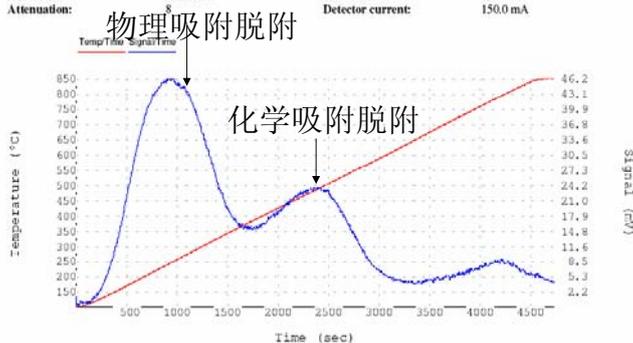
Date printed: 11/07/2003

Quantachrome Instruments

Raw TPD/TPR data (signal & temperature vs. time)

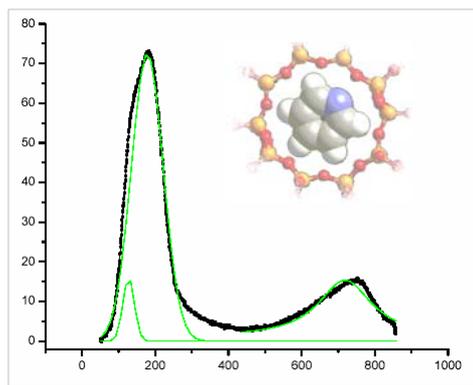
Quantachrome TPRWin v1.50 Data Report

File name:	03111400.gpp	Analysis Date:	11/14/2003
Description:	Sample K	Run:	1 of 1
Created by:		Sample Weight:	0.200 g
Run:		Adsorbate:	Ammonia
Sample Weight:		Attenuation:	8
Adsorbate:		Flow rate:	15
Attenuation:		Detector current:	150.0 mA

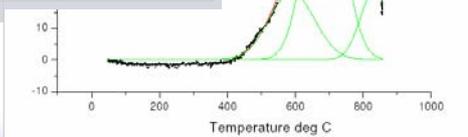


© 2003, Quantachrome Instruments

Pyridine TPD



通过软件进行峰的去卷积，显示出多个酸性部位。



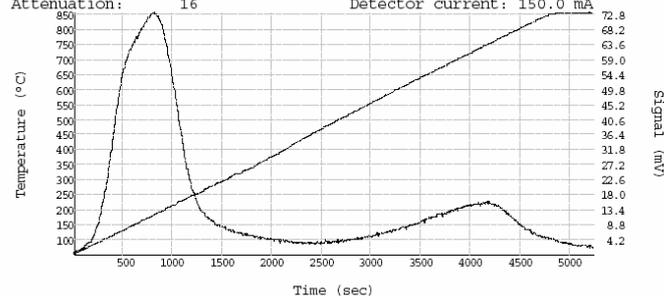
在第一个样品中（上图）吡啶明显的是被物理吸附（低温段），该现象在第二个样品中不存在（右图）。

© 2003, Quantachrome Instruments

北京石科院14室样品 – 吡啶的TPD

Date printed: 10/24/2003 Quantachrome Corporation
 Raw TPD/TPR data (signal & temperature vs. time)
 Quantachrome TPRWin v2.0 Data Report

File name: pyridine.QTP
 Description: K
 Created by: mat Analysis Date: 10/29/2003
 Run: 1 of 1
 Sample Weight: 0.207 g Flow rate: 19
 Adsorbate: Helium Detector current: 150.0 mA
 Attenuation: 16

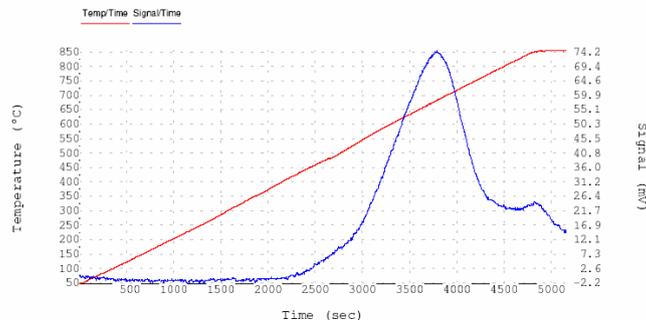


© 2003, Quantachrome Instruments

北京石科院14室样品 – 吡啶的TPD

Date printed: 10/28/2003 Quantachrome Instruments
 Raw TPD/TPR data (signal & temperature vs. time)
 Quantachrome TPRWin v1.50 Data Report

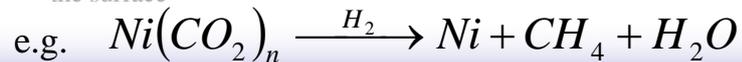
File name: 03103101.qtp
 Description: H Analysis Date: 10/24/2003
 Created by: MAT
 Run: 1 of 1
 Sample Weight: 0.124 g Flow rate: 30
 Adsorbate: Hydrogen Detector current: 150.0 mA
 Attenuation: 16



© 2003, Quantachrome Instruments

3.6.4 TP-Reaction (TPSR)

- 不是标准的TPR/TPO过程Essentially everything that is not standard TPR or TPO!!
- 可以是单一反应气,也可以是混合气....类似于微反应操作Can be a single reactive gas, or a mixture of reactants... akin to microreactor work.
- 不需要在裸露的金属表面进行...可以是预先吸附于表面的一种活性反应物质. Need not be done over a bare metal surface... might have one reactive species preadsorbed on the surface



© 2003, Quantachrome Instruments

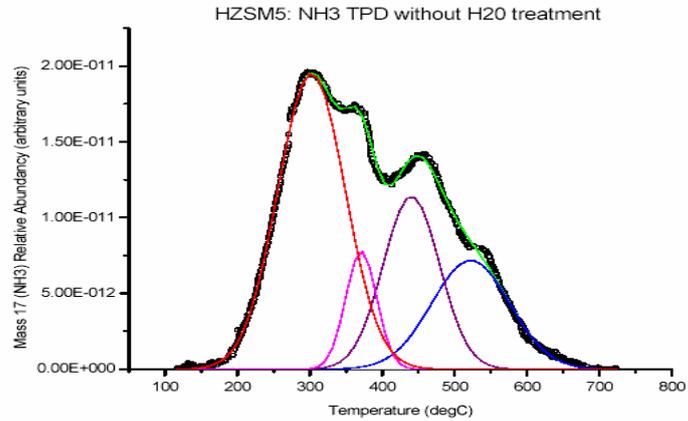
AUTOSORB-1C/MS 全自动化学吸附分析仪

- 流动态程序升温 (Flow TPR/TPD)
- 静态程序升温 (Soak TPD)
- 真空态程序升温 (Vacuum TPD)
- 化学吸附等温曲线
- 单分子层覆盖量
- 活性 (金属) 表面分散度 (百分比)
- 平均微晶粒尺寸
- 吸附热
- 分形维数
- 离析气体的鉴定
- 物理吸附等温曲线及微孔、介孔分布



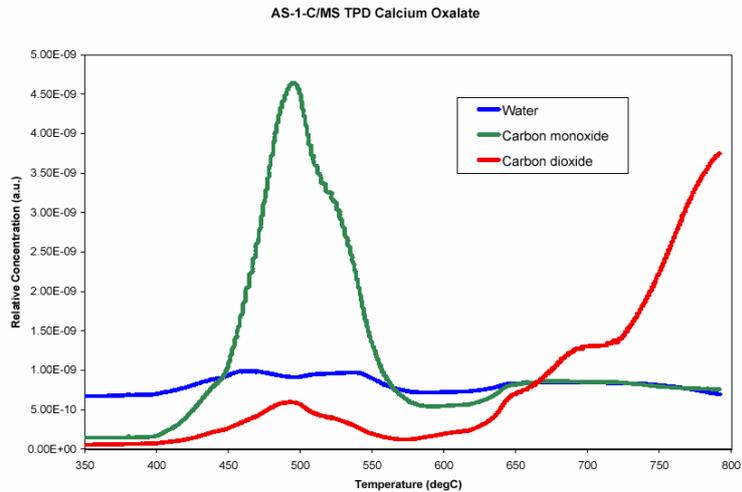
© 2003, Quantachrome Instruments

HZSM5无水处理 – NH3的TPD 及拆分结果: (AS-1C/MS)



© 2003, Quantachrome Instruments

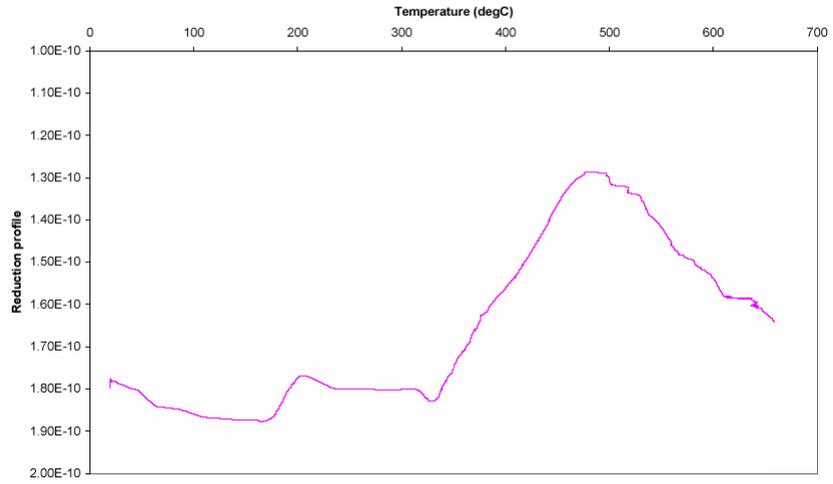
草酸钙对水、CO、CO2的程序升温脱附 (AS-1-C/MS)



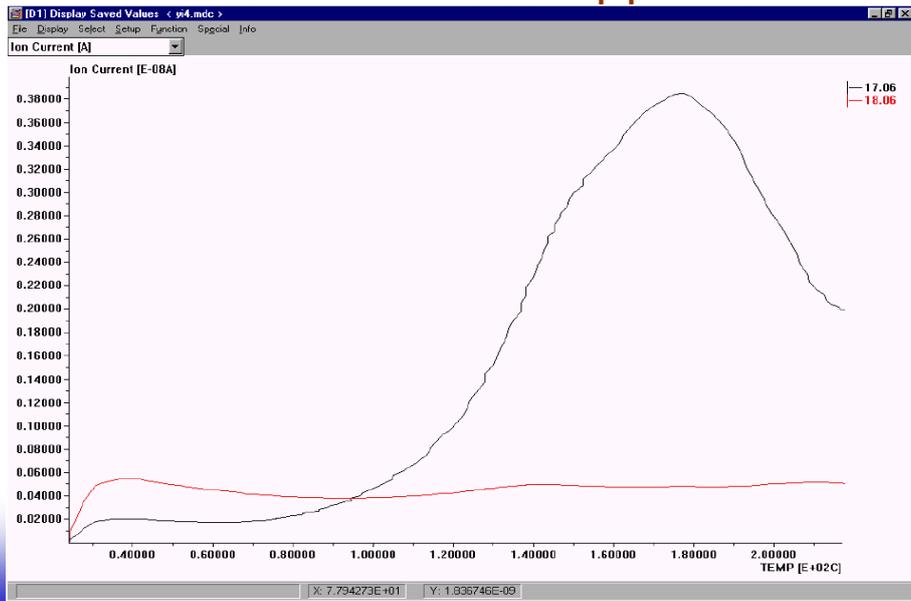
© 2003, Quantachrome Instruments

Autosorb-1C/Mass Application

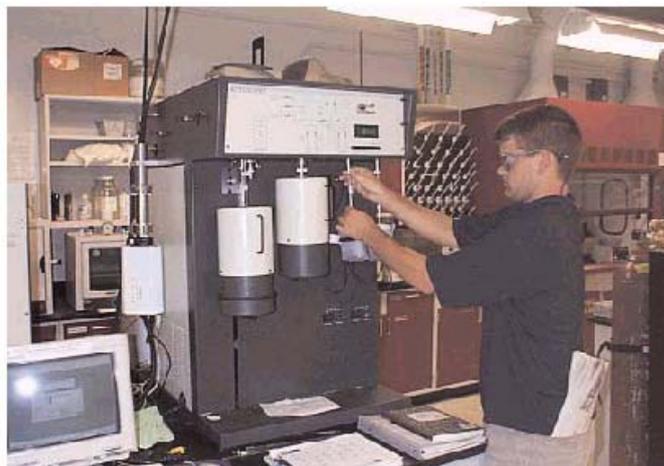
TPR/Mass Spec
(Nickel Oxide Catalyst Reduction with Hydrogen)



Autosorb-1C/Mass Application



Autosorb-1C/Mass Application



Graduate Student Matt Tennant preparing to outgas a sample of activated carbon on the Autosorb 1C in the ERC's Surface Analysis Laboratory.

脉冲滴定



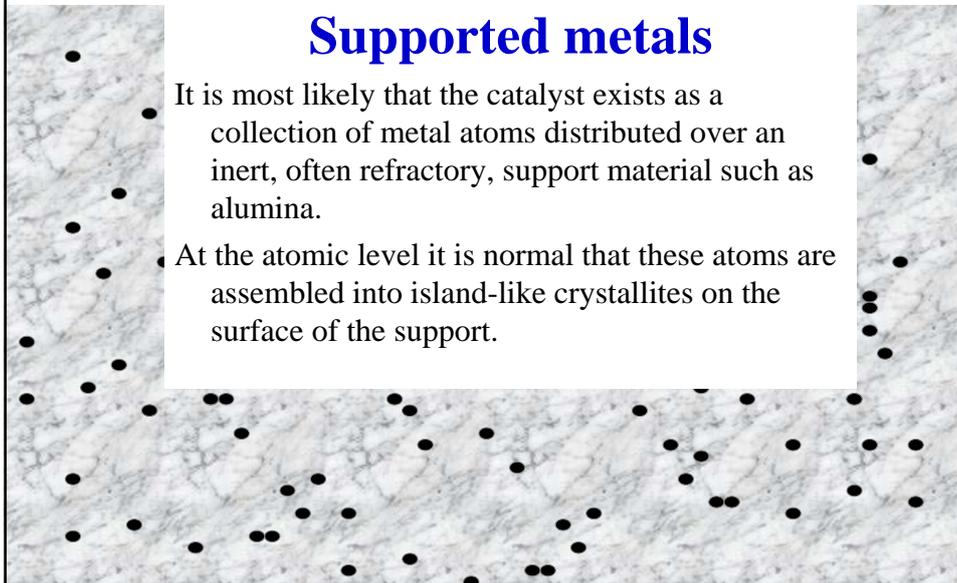
- 脉冲化学滴定是通过测量流过样品的反应气的吸附量来计算样品的**活性（金属）表面积，金属分散度和晶体的尺寸（微晶粒度）**。
- 一定体积的分析气被多次直接注入到样品管中（滴定）。
- 基于Windows®的操作软件记录未被样品吸附的剩余气体体积。从总注入量减除，即可得到总吸附量，可准确至1 μ L。
- 检测器响应被实时显示在屏幕上以便操作者反馈和全过程控制。
- 分析气体与活性金属中心发生化学反应，直到其全部反应掉为止。一旦活性中心被饱和，注入样品管的气体体积与出管后相等。

3.3 Metal Dispersion

Supported metals

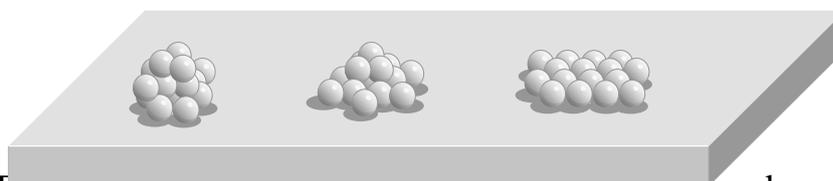
It is most likely that the catalyst exists as a collection of metal atoms distributed over an inert, often refractory, support material such as alumina.

At the atomic level it is normal that these atoms are assembled into island-like crystallites on the surface of the support.



3.3 Metal Dispersion

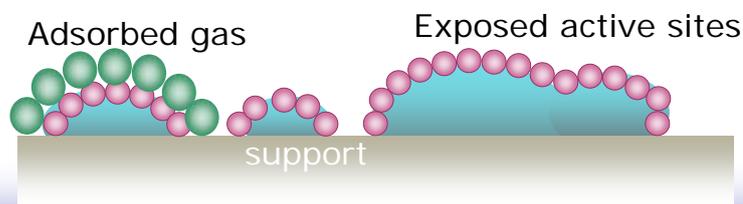
- In the case of supported metal catalysts, it is important to know what fraction of the active metal atoms is exposed and available to catalyze a surface reaction.



- Those atoms that are located inside metal particles do not participate in surface reactions, and are therefore wasted.

Exposed metal atoms

Since these islands vary in size due to both the intrinsic nature of the metal and the support beneath, plus the method of manufacture more or less of the metal atoms in the whole sample are actually exposed at the surface. It is evident therefore that the method of gas adsorption is perfectly suited to the determination of exposed active sites.



© 2003, Quantachrome Instruments

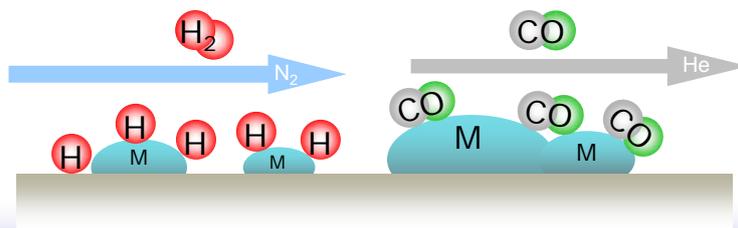
Metal Dispersion

- 金属分散度: 暴露在样品表面的金属原子占全部金属的百分比. Metal dispersion is defined as the percentage of all metal atoms in the sample that are exposed.
- The total amount of metal in the sample is termed the *loading*, \times , as a percentage of the total sample mass, and is known from chemical analysis of the sample.

© 2003, Quantachrome Instruments

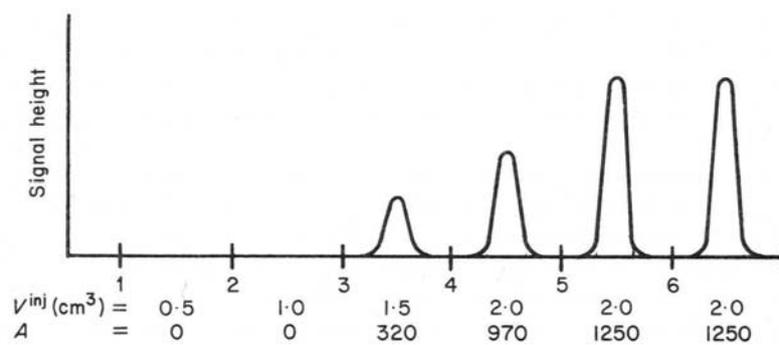
Titration

- Pulse Titration of Active Sites
 - H_2 or CO 滴定
 - N_2 and He 分别作为载气
 - 在室温进行 (典型实验)
 - 多次注射直至饱和

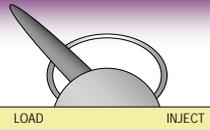


© 2003, Quantachrome Instruments

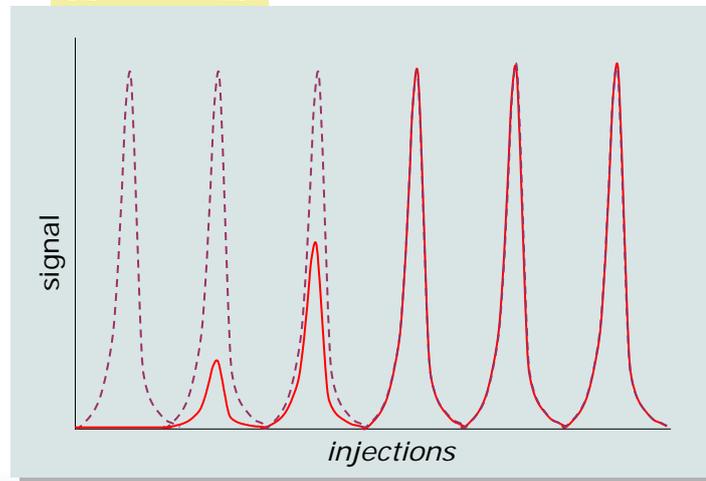
Pulse Titration



© 2003, Quantachrome Instruments



Titration



© 2003, Quantachrome Instruments

Titration Calculations

1. Calculate **total nominal volume** of reactive gas adsorbed by comparison with calibration injection or average of last n (three) peaks

(note: peak area represents gas *not* adsorbed!)

Total vol adsorbed =

(Peak Avg - Peak1) + (Peak Avg - Peak2) + (Peak Avg - Peak3) etc

x nominal injection volume = V_{nom} (units μl)

© 2003, Quantachrome Instruments

Titration Calculations

2. Convert to STP:

$$(V_{\text{nom}}) \times (273/\text{rt}) \times (P_{\text{amb}}/760) = V_{\text{stp}} \text{ (units } \mu\text{l)}$$

3. Convert to specific volume adsorbed:

$$V_{\text{stp}} / \text{sample wt} = V_{\text{sv}} \text{ (units } \mu\text{l/g)}$$

4. Convert to micromoles per gram (weight as supplied):

$$V_{\text{sv}} / 22.4 = V_{\text{m}} \text{ (units } \mu\text{mole/g)}$$

© 2003, Quantachrome Instruments

测量分散度时所用吸附质的优缺点

吸附质	优点	缺点	适用金属
氢气	简单化学吸附, 几乎无物理吸附	可能发生溶解, 溢流现象严重. 对杂质敏感	铂, 镍
CO	难解离	低温时有物理吸附, 有多个吸附物种	钯, 铂, 镍, 铁, 钴
O ₂	在氧化物上只有少量吸附	低温时有物理吸附, 较高温度时会与多种金属形成氧化物	铂, 镍, 银

© 2003, Quantachrome Instruments

不同分析类型的所需气体及附件

	长U形管	短U形管	标准管	5% H ₂	100% H ₂	5% O ₂	100% N ₂	100% He	30% N ₂	注射器	高温炉	加热包	杜瓦瓶	长通道 Long path
TPR	✓			✓							✓			(✓)
TPO	✓					✓					✓			
TPD	✓							✓			✓			
Metal Area*	(✓)	✓		(✓)	✓*		✓*			✓		✓	✓	
BET			✓				✓		✓	✓		✓	✓	(✓)
														

* 用H₂作反应气, 如果用 CO, 则用100% CO 取代100% H₂ 并且用 100% He 取代100% N₂.

© 2003, Quantachrome Instruments

静态化学吸附测量

- 优点:
 - 测量占用的死体积大为减小
 - 可进行高温预处理和高温下的吸附测量
 - 可进行原位真空预处理, 真空脱气至表面干净

© 2003, Quantachrome Instruments

真空法化学吸附

- 样品在惰性气体中加热
- 抽真空后用 H₂ 还原
- 用惰性气体吹扫，在真空/流动下冷却
- 测量吸附质的等温吸附曲线
- 计算吸附量

© 2003, Quantachrome Instruments

Autosorb[®]-1-C



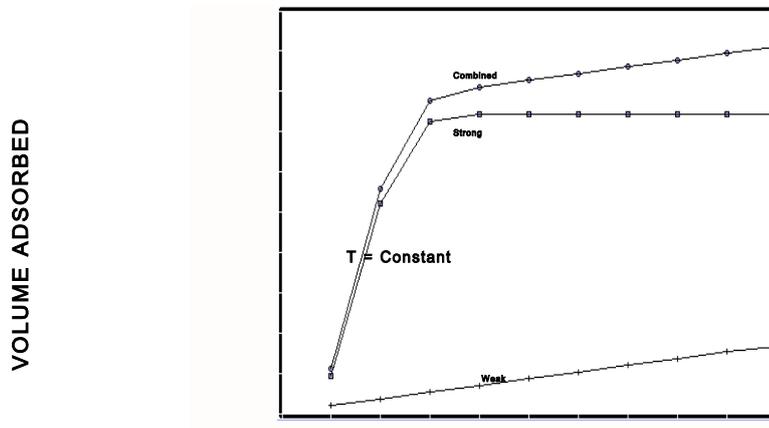
Autosorb[®]-1-C

全自动化学吸附/物理吸附分析仪

- ✓ Measure surface area, pore size, and chemisorption.
- ✓ *In-Situ* sample preparation under flow or vacuum conditions.
- ✓ Automatic gas switching from integral multi-port input manifold.
- ✓ High-temperature furnace (1,100 °C) and digital controller.
- ✓ Full physisorption capability for surface area and pore size analysis.
- ✓ Optional mass spectrometer and vapor sorption configurations.

© 2003, Quantachrome Instruments

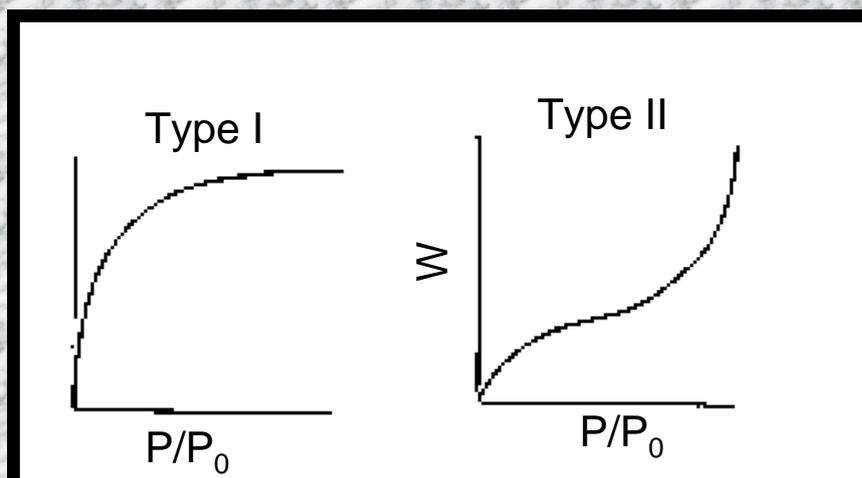
典型的静态化学吸附曲线



物理的(weak)、化学的(strong)和混合的(combined)等温吸附曲线

© 2003, Quantachrome Instruments

等温线类型



S. Lowell & J. E. Shields, Powder Surface Area and Porosity, 3rd Ed.
Chapman & Hall, NY, NY 1991

© Copyright Quantachrome Corporation. 2000. All rights reserved.



从AS-1C静态化学吸附中得到的信息

- 化学吸附等温曲线：混合的，弱的和强的活性中心等温曲线。
- 单分子层覆盖体积。
- 活性（金属）比表面
- 金属分散度：百分比。
- 平均晶粒尺寸
- 吸附热

© 2003, Quantachrome Instruments

典型的化学吸附

- CO or H₂ on Pt, Pd
- CO or H₂ on Ni
- N₂O on Cu

© 2003, Quantachrome Instruments

单分子层吸附体积计算

- Extrapolation method (外推法)
- Bracketing method (托架法)
- Langmuir method
- Temkin method
- Freundlich method

© 2003, Quantachrome Instruments

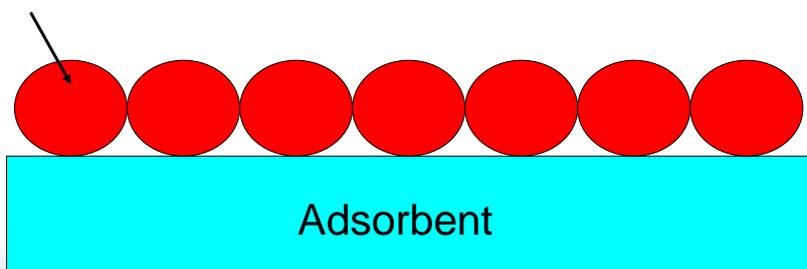
Langmuir Theory

- Each active site can accommodate one adsorbate species
- The energy (differential) of adsorption is independent of coverage which implies a uniform surface
- Lateral interaction between adsorbate molecules is negligible

© 2003, Quantachrome Instruments

Langmuir Theory

Adsorbate



© 2003, Quantachrome Instruments

Derivation of the Langmuir Equation (kinetic approach)

$$r_{\text{ads}} \propto P_A$$

$$r_{\text{ads}} = k(1 - \theta_A)P_A$$

$$r_{\text{des}} = k'\theta_A$$

© 2003, Quantachrome Instruments

Generalized Langmuir Equation

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m K_A P_A^{1/S}}$$

S = adsorption stoichiometry

© 2003, Quantachrome Instruments

Limitations of the Langmuir Theory

ΔH_{ads} generally decreases with θ

- Interaction between adjacent molecules
- Heterogeneity of surface
- Bonding nature may vary across surface

© 2003, Quantachrome Instruments

Theory

$$K_A = \frac{k}{k'}$$

$$K_A = K_0 \exp\left(\frac{q}{RT}\right)$$

$$q = q_0(1 - \alpha\theta)$$

© 2003, Quantachrome Instruments

Temkin Method

$$\theta = A \ln P_A + B$$

$$V = V_m B + V_m A \ln P_A$$

© 2003, Quantachrome Instruments

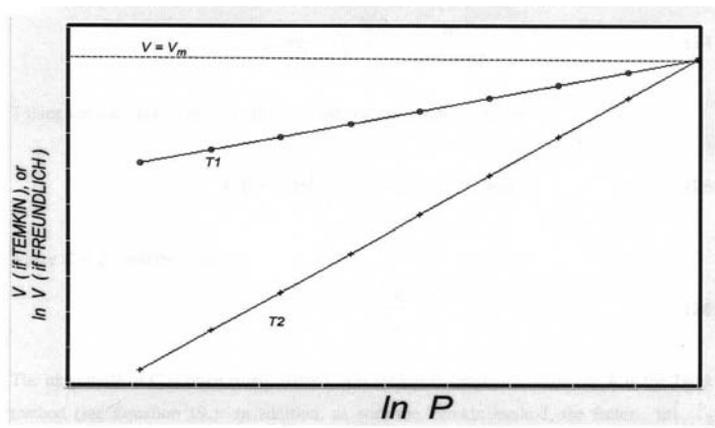
Freundlich Theory

$$\ln \theta = C \ln P_A + D$$

$$D = C \ln K_0$$

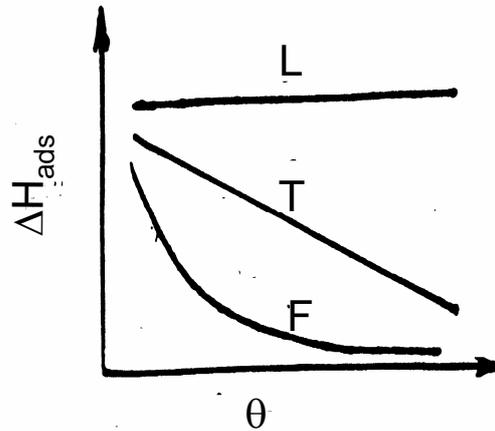
© 2003, Quantachrome Instruments

Temkin/Freundlich Plot



© 2003, Quantachrome Instruments

Theories of Chemisorption



© 2003, Quantachrome Instruments

Isosteric Heat of Adsorption (ΔH)

$$q = -R \left(\frac{\delta \ln P_A}{\delta \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{\theta}$$

$$\ln P_A = -Rq \left(\frac{1}{T} \right)_{\theta = \text{const.}}$$

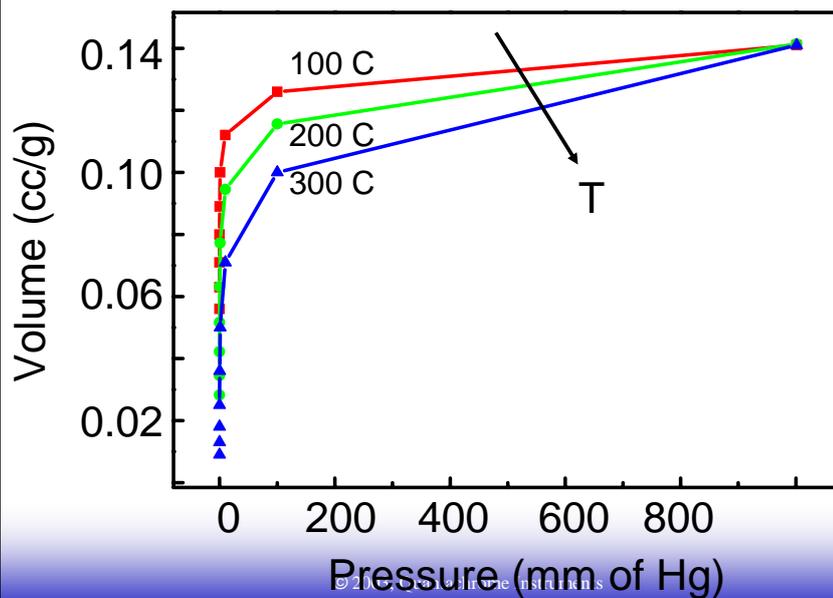
© 2003, Quantachrome Instruments

Heat of Adsorption

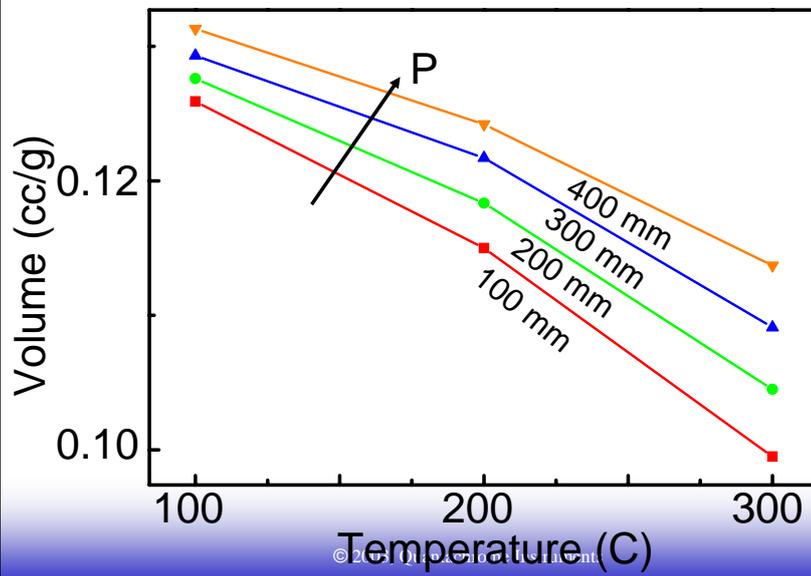
- Isotherms (V vs. P) are obtained for at least 3-5 different temperatures
- V (or θ) vs. T (at constant pressure) plot
- Plot $\ln(P)$ vs. $1/T$ at constant θ
- Isostatic heat of adsorption for each θ
- Variation of θ indicates heterogeneity of the surface

© 2003, Quantachrome Instruments

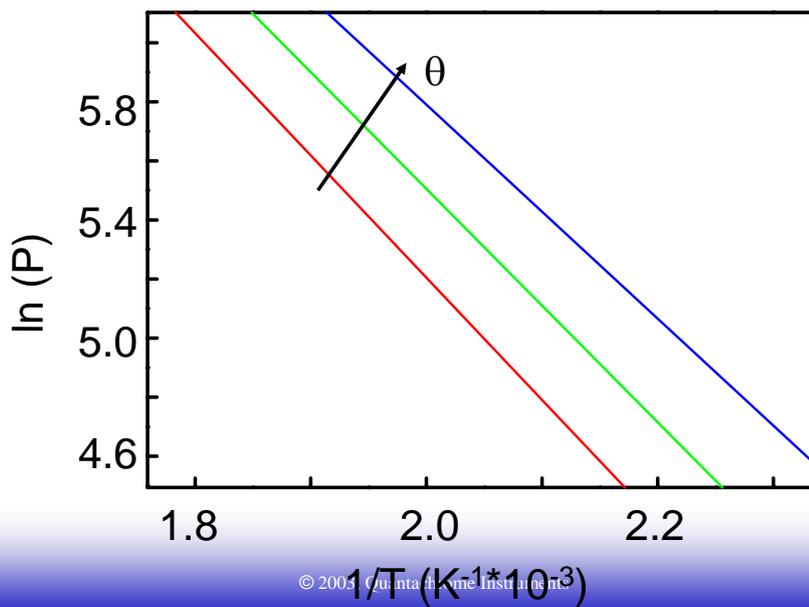
Heat of Adsorption



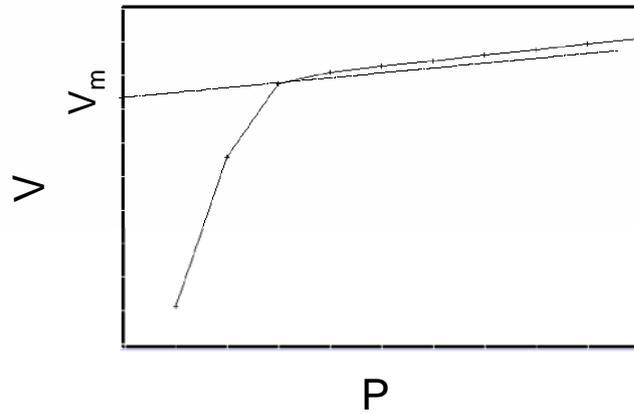
Heat of Adsorption



Heat of Adsorption

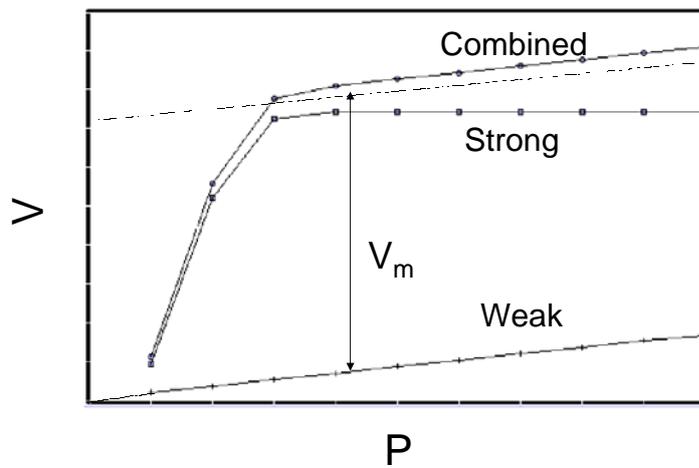


Extrapolation method



© 2003, Quantachrome Instruments

Bracketing method



© 2003, Quantachrome Instruments

Monolayer Uptake

$$22400 \text{ cc} = 1 \text{ mol (STP)}$$

$$N_m = 44.61 V_m$$

N_m = monolayer uptake ($\mu\text{mol/g}$)

© 2003, Quantachrome Instruments

Active Surface Area

$$ASA = \frac{N_m S A_m}{166}$$

where:

N_m = number of ads. molecules

S = adsorption stoichiometry

A_m = cross-section area of each surface atom

© 2003, Quantachrome Instruments

Percent Metal Dispersion

$$D = \frac{N_m SM}{100L}$$

where:

N_m = number of ads. molecules

S = adsorption stoichiometry

M = molecular weight of the metal

L = metal loading

© 2003, Quantachrome Instruments

Average Crystallite Size

$$d = \frac{100Lf}{(ASA) Z}$$

where:

L = metal loading

f = shape factor (=6 for spheres)

ASA = active surface area

Z = density of metal

© 2003, Quantachrome Instruments



Autosorb-1-C-TCD

世界第一台动态/静态二合一
全自动化学吸附分析仪

This presentation shall not be duplicated nor transmitted to a third party without prior written approval of Quantachrome. The material is provided for information only and is correct to the best of our knowledge as of the date below. Under no circumstances shall Quantachrome be held liable for any losses or damages incurred as a result of using the information provided. Copyright 2003, Quantachrome Instruments, all rights reserved.

© 2003, Quantachrome Instruments

AS-1-C TCD



同时具有流动(TCD)
和真空吸附法的
二合一催化剂全分析系统

- 流动态化学吸附
- 静态化学吸附
- 比表面和(微)孔分析

© 2003, Quantachrome Instruments

全分析能力

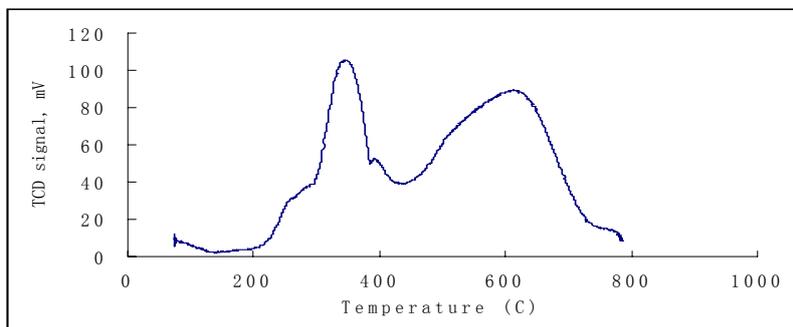
- 快速 BET 比表面分析
- 超低比表面 (低压氮吸附)
- 介 (中) 孔孔径分布 (经典平衡吸附法)
- 微孔孔径分布 (高真空平衡吸附法)
- 化学吸附等温线 (经典平衡吸附法测量强和弱的吸附)
- 蒸汽等温线 (选件)
- 连接质谱以区分辨别气体种类(选件)
- 动态流动法特性功能



仅用一台仪器！！

© 2003, Quantachrome Instruments

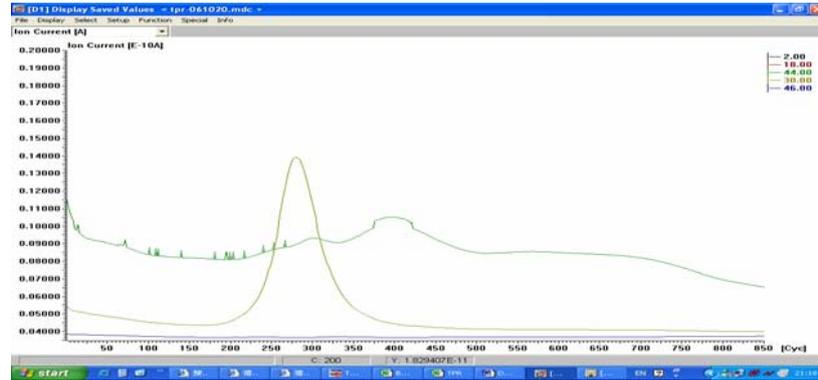
应用举例: TPR analysis for customer's catalyst sample.
Performed on AS-1-TCD-MS



The sample has two reduction peaks.
But we can see shoulder peaks before the after the first peak.

© 2003, Quantachrome Instruments

应用举例: With attached MS,
we can see what happened to the first peak



© 2003, Quantachrome Instruments

应用举例:

首先看到荷质比30的峰有明显变化, 由于质谱中NO与NO₂的第一强响应峰均在30, 所以无法断定该峰确切归属, 但NO₂第二强峰的46无明显变化, 故可推断该峰应对应于NO。由峰位可见, 位置大致对应于TCD中所见低温还原峰中峰前的肩峰。

另外, 荷质比为44的峰明确归属于N₂O, 其位置大致对应于TCD中所见低温还原峰后的肩峰。

由此实验基本可以推断, 用TCD做检测器进行TPR实验时, 所观察到的肩峰分别对应于硝酸根到NO及硝酸根到N₂O的分解。分解对应温度分别大致为270度与400度。

有了MS的帮助, 可以为TPR实验提供更为丰富的信息!

© 2003, Quantachrome Instruments

美国康塔公司

CORPORATE HEADQUARTERS

Quantachrome Corporation

1900 Corporate Drive

Boynton Beach, FL 33426 U.S.A.

Phone: (561) 731-4999

Fax: (561) 732-9888

E-mail: qc.sales@quantachrome.com

EUROPE

Quantachrome Limited

European Technical Center

Pale Lane Farm, Pale Lane

Hartley Wintney, Hook RG27 8BA, UK

Phone: 01252 819719

Fax: 01252 819901

Quantachrome GmbH

Rudolf-Diesel Str. 12

85235 Odelzhausen, Germany

Phone: 08 134/93240

Fax: 08 134/932425

www.quantachrome.com



© Copyright Quantachrome Corporation 2000. All rights reserved.

Quantachrome INSTRUMENTS

欢迎光临 美国康塔仪器公司中文网站

2007年09月11日 星期二

您现在的位置: 网站首页

康塔 (Quantachrome) 是著名的当代颗粒技术开创者。三十年来, 康塔 (Quantachrome) 的科学家革新了测量技术并设计了相应的仪器, 使得粉体及多孔物质的测量更加精确、精密, 更加可靠。这包括:

- 比表面测量
- 吸附/脱附等温线
- 孔隙度、孔径分布
- 化学吸附研究
- 粒度分析
- 真实粉体密度
- 压汞法孔隙度测量
- 承接触角

康塔公司具有代表性的发明包括:

- 流动法全自动比表面分析仪 ---- Monosorb

在线支持



- 在线应用支持
www.quantachrome.com



- 在线服务支持
qc.service@quantachrome.com



© 2003, Quantachrome Instruments



Thank You!



© 2003, Quantachrome Instruments