



中华人民共和国国家标准

GB/T 21650.3—2011/ISO 15901-3:2007

压汞法和气体吸附法测定 固体材料孔径分布和孔隙度 第3部分：气体吸附法分析微孔

Pore size distribution and porosity of solid materials by
mercury porosimetry and gas adsorption—
Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption

(ISO 15901-3:2007, IDT)

2011-06-16 发布

2012-03-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 符号	3
5 原理	4
6 测量步骤	6
7 仪器检定	6
8 校准	6
9 微孔体积评价	6
10 报告	14
附录 A (资料性附录) Horvath-Kawazoe 法和 Saito-Foley 法	16
附录 B (资料性附录) NLDFIT 法	18
参考文献	20

前 言

GB/T 21650《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度》分为3个部分：

- 第1部分：压汞法；
- 第2部分：气体吸附法分析介孔和大孔；
- 第3部分：气体吸附法分析微孔。

本部分为GB/T 21650的第3部分。

本部分等同采用ISO 15901-3:2007《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第3部分：气体吸附法分析微孔》(英文版)。

与ISO 15901-3:2007相比,本部分作了如下编辑性修改：

- 删除了国际标准的前言；
- 将“ISO 15901的本部分”改为“本部分”；
- 修改了ISO 15901-3:2007的范围；
- 对ISO 15901-3:2007中引用的其他国际标准,用等同采用为我国的标准代替对应的国际标准。未被等同采用为我国标准的直接引用国际标准；
- 删除了“3 术语和定义”中的3.3；
- 删除了“4 符号”中注2后边的一段话；
- 删除了“7 仪器检定中欧美地区标准参比材料供应机构的通讯信息”；
- 修改了图3中的横坐标；
- 将附录A中表A.2中“ $10 \times 10^{24} \text{ cm}^3$ ”改为“ 10^{-24} cm^3 ”。

本部分的附录A、附录B为资料性附录。

本部分由全国筛网筛分和颗粒分检方法标准化技术委员会(SAC/TC 168)提出并归口。

本部分起草单位：北京市理化分析测试中心、中机生产力促进中心。

本部分主要起草人：周素红、邹涛、余方、高原、王啟锋。

引 言

根据 IUPAC1984 年的推荐意见,微孔为孔宽小于 2 nm 的孔。表征微孔的方法有很多种,包括光谱法、电子显微镜和隧道扫描显微镜以及吸着法等。鉴于大多数多孔固体的组成复杂,各种方法所获得的结果并不总是互相吻合,单靠一种技术也不能给出孔结构的全部信息。考虑到特定吸附剂、分子筛、催化剂载体和生物活性物质等微孔材料的应用,所选气体吸附方法的适用范围特别重要。由于分散的多孔材料具有分形性,吸附测量的结果取决于所采用吸附质气体分子的尺寸(在固体表面上的有效直径和占有空间)。此外,较大分子有可能无法进入微孔,因此也会出现排斥效应。

本部分中所涉及的测量技术即:低温气体吸附测量法与 GB/T 21650.2—2008 和 ISO 9277:1995 中的方法相似;本部分只对等温线的初始段(如:相对压力 $<10^{-1}$)进行评价,因此计算方法不同。

压汞法和气体吸附法测定 固体材料孔径分布和孔隙度 第3部分:气体吸附法分析微孔

1 范围

GB/T 21650的本部分规定了通过低温气体吸附测定微孔材料的微孔体积和比表面积^{[1]~[7]}的方法。

本部分适用于 IUPAC 分类的 I、II、IV 或 VI 型等温线(见 GB/T 21650.2—2008 中的图 1 和 ISO 9277:1995),本部分不适用于化学吸附或吸收。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 21650 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分。然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 3723—1999 工业用化学产品采样安全通则(idt ISO 3165:1976)

GB/T 21650.2—2008 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第2部分:气体吸附法分析介孔和大孔(ISO 15901-2:2007, IDT)

ISO 8213:2007 工业用化学品 取样技术 从粉体到粗糙块体不同形状颗粒的固体化学品

ISO 9277:1995 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本部分。

3.1

吸附质 adsorbate

被吸附的气体。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.1]

3.2

吸附 adsorption

吸附质在固体材料外表面和可到达的内表面上的富集。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.4]

3.3

吸附剂 adsorbent

发生吸附的固体材料。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.3]

3.4

吸附等温线 adsorption isotherm

在恒定温度下,气体吸附量与气体平衡压力之间的关系曲线。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.10]

3.5

吸附量 adsorbed amount

在给定压力 p 和温度 T 下吸附的气体摩尔数。

[GB/T 21650.2—2008, 定义 3.2]

3.6

平衡吸附压力 equilibrium adsorption pressure

吸附质与待吸附质呈平衡态时的压力。

[GB/T 21650.2—2008, 定义 3.7]

3.7

单层吸附量 monolayer amount

在吸附剂表面形成单分子层的吸附质摩尔数。

[GB/T 21650.2—2008, 定义 3.14]

3.8

单层吸附容量 monolayer capacity

单层吸附量的等效标准状态气体体积。

[GB/T 21650.2—2008, 定义 3.15]

3.9

大孔 macropore

孔宽大于约 50 nm 的孔。

[GB/T 21650.2—2008, 定义 3.11]

3.10

介孔 mesopore

孔宽介于 2 nm 和 50 nm 之间的孔。

[GB/T 21650.2—2008, 定义 3.12]

3.11

微孔 micropore

孔宽小于或约等于 2 nm 的孔。

[GB/T 21650.2—2008, 定义 3.13]

3.12

物理吸附 physisorption

吸附质弱的键合: 压力和温度微小变动即可引发过程逆转的吸附。

3.13

孔径 pore size

孔宽, 即圆柱形孔的直径或狭缝孔两对壁间的距离。

3.14

相对压力 relative pressure

在分析温度下, 平衡压力 p 与饱和蒸气压 p_0 的比值。

[GB/T 21650.2—2008, 定义 3.18]

3.15

饱和蒸气压力 saturation vapour pressure

在吸附温度下, 吸附气体大量液化的蒸气压。

[GB/T 21650.2—2008, 定义 3.20]

3.16

吸附体积 volume adsorbed

在标准状态下,与吸附量等效的气体体积,或吸附质的液体体积。

[GB/T 21650.2—2008,定义 3.22]

4 符号

本部分引用的符号及单位如表 1。

表 1 符号及单位

符号	术 语	国际单位
K_{Aa}	吸附质的 Kirkwood-Mueller 常数	$J \cdot cm^6$
K_{As}	吸附剂的 Kirkwood-Mueller 常数	$J \cdot cm^6$
a_s	比表面积	$m^2 \cdot g^{-1}$
$a_{s,ref}$	标准样品的比表面积	$m^2 \cdot g^{-1}$
α_s	吸附质的极化率	cm^3
α_m	分子截面积	nm^2
α_s	归一化吸附(见注 1)	1
$\alpha_{(s^*)}$	吸附剂的极化率	cm^3
β	亲和系数	1
c	光速	$m \cdot s^{-1}$
d_a	吸附质分子直径	nm
d_{HS}	硬球直径	nm
d_p	有效孔径(圆柱形孔)	nm
d_s	吸附剂分子直径	nm
d_0	$d_0 = (d_s + d_a)/2$, 吸附质和吸附剂分子间距	nm
E	吸附势能	$J \cdot mol^{-1}$
E_0	特征吸附势能	$J \cdot mol^{-1}$
ϵ_{ff}	气-气 Lennard Jones 势能阱深参数	K
ϵ_{sf}	气-固 Lennard Jones 势能阱深参数	K
k_B	Boltzmann 常数($1.380\ 650\ 5 \times 10^{-23}$)	$J \cdot K^{-1}$
l	核-核孔宽	nm
m_a	吸附量	g
m_e	电子质量	kg
m_s	样品质量	g
N_A	Avogadro 常数($6.022\ 141\ 5 \times 10^{23}$)	mol^{-1}
N_s	单位面积(m^2)单层吸附的原子数	m^{-2}
N_s	单位面积(m^2)吸附剂的原子数	m^{-2}
n_a	比吸附量	$mol \cdot g^{-1}$
n_m	单分子层吸附量	$cm^3 \cdot g^{-1}$

表 1 (续)

符号	术 语	国际单位
p	吸附平衡时吸附质的压力	Pa
p_0	吸附质的饱和蒸气压	Pa
p/p_0	吸附质的相对压力	1
R	理想气体常数 (8.314 472)	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
ρ_g	气体密度	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\rho_{g,STP}$	标准状态(STP)下(273.15 K; 101 325.02 Pa)气体密度	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_l	液体密度	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
σ	在两分子相互作用为零时的间距	nm
σ_{ff}	气-气 Lennard Jones 势能间距参数	nm
σ_{sf}	气-固 Lennard Jones 势能间距参数	nm
T	温度	K
T_{cr}	临界温度	K
t	统计层厚(见注 2)	nm
V_a	吸附质的比吸附液体体积	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V_g	标准状态(STP)下(273.15 K; 101 325.02 Pa)比吸附气体体积	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V_{micro}	微孔体积	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
W	孔宽(狭缝孔)	nm
χ_a	吸附质的反磁化系数	cm^3
χ_s	吸附剂的反磁化系数	cm^3

注 1: 根据 GB 3101—1993^[43], 对于量纲为 1(现在通常指“无量纲”)的任意量, 标示 SI 单位, 即为单位 1, 符号 1。

注 2: 通常符号 t 表示时间, 而在气体吸附分析孔径分布时, t 通常用来表示呈液体状的吸附质的统计层厚。因此, 在本部分所有符号 t 均指统计层厚, 而不是指时间。

5 原理

5.1 总则

本部分所述方法是基于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 77.4 K 时的氮气、77.4 K 或 87.3 K 时的氩气、在 195 K 和 273.15 K 时的二氧化碳。由于气体分子尺寸各异, 可达孔也各不相同, 而且测量温度不同, 因此会得出不同的结果。在微孔中孔壁间的相互作用势能相互重叠, 微孔内的物理吸附比在大一些的孔内或外表面的物理吸附要强^[8](见图 1)。因此, 在相对压力(<0.01)很低的时候发生微孔充填。微孔样品的等温线在 origin 附近陡然上升, 随即曲线缓慢上升。用微孔体积和微孔分布对微孔进行表征。因为微孔孔径接近于分子直径, 所以选择吸附质气体是十分必要的。

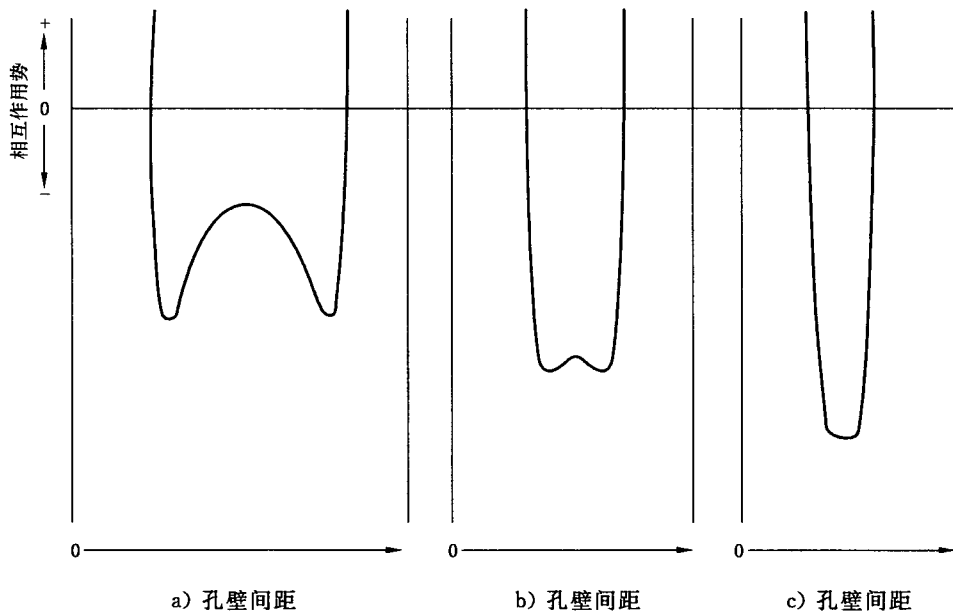


图1 无限长狭缝微孔中表面与孔内流体间相互作用势随孔宽变化关系的三个放大示意图(按照 Everett 和 Powl^[8]提出的)

对诸如沸石分子筛、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 nm~1 nm 的孔要在相对压力在 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ 间才会发生,此时扩散速度和吸附平衡都很慢。与氮气相比(在 77.4 K),氩气在 87.3 K 时填充孔径在 0.5 nm~1 nm 的孔时相对压力要高很多。与氮吸附相比,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,采用氩气作吸附质在液氩温度(87.3 K)下进行微孔材料分析更为有利。然而,就像氮气在 77.4 K 时吸附一样,用氩气作为吸附质充满最细的微孔所需的绝对压力仍然很低。与所需的低压相关的是众所周知的(如上所述)扩散限制问题,它阻止氮气分子以及氩气分子进入最细的微孔内(这些微孔存在于活性炭纤维、炭分子筛等内),这会导致错误的吸附等温线,而且也低估了孔体积等。解决上述难题的一种可行方法(至少是对微孔炭材料而言)是采用 CO_2 吸附质在 273.15 K 时进行吸附。在该温度下 CO_2 的饱和蒸气压约为 3.48 MPa,也就是说为了达到微孔填充所需的较低相对压力无需达到分子涡轮泵级的真空度。 CO_2 吸附达到 101 325 Pa(1 atm)即可检测从最细的微孔到约 1.5 nm 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。

5.2 测量方法

建立吸附/脱附等温线所需要的实验数据可以通过容量法或重量法获得,实验是通过步进变动或连续变动压力分别获取压力平衡值或质(重)量平衡值。由于吸附/脱附平衡可能需要很长时间,所以推荐使用步进静态法以确保平衡值的测量。

容量法是基于体积的校准和压力的测定(见 ISO 9277:1995 中的图 5)。吸附质的体积量用通用气体方程按输入系统气体体积与充填死体积(即样品管和接头处的自由空间)气体体积差计算。通过监测自由空间的压力变化来观察平衡。对微孔的压力测量要非常谨慎,因为在微孔中发生物理吸附的相对压力比起在介孔材料中发生吸附现象要低很多,且压力跨度很大(压力跨度达到七个数量级),所以需要有一个以上的压力传感器来测量平衡压力以达到足够的精确度。为了研究氮气和氩气(分别在其沸点温度)在 $10^{-7} \leq p/p_0 \leq 1$ 时的吸附,并达到足够高的精确度,理想的情况是使用最大量程分别是 0.133 kPa (1 Torr¹⁾、1.33 kPa(10 Torr)和 133 kPa(1 000 Torr)的不同压力传感器组合。另外,必须确保样品池和系统歧管内的压力抽真空至尽可能低,因而需要一个合适的高真空泵系统。分子涡轮泵能达到所需

1) 不建议采用 Torr 这一非国际单位制单位。

的低压。因为当气体压力低于 13 Pa 左右时(也就是 $p/p_0 < 10^{-5}$ 时氮气在 77.4 K 和氩气在 87.3 K 进行吸附),有必要考虑由于 Knudsen 效应引起的沿样品球管毛细管部分的压差(即热流逸)。

重量法测量,可以直接测量吸附重量(见 ISO 9277:1995 中的图 6)。但需要对与压力有关的浮力进行修正。平衡点要通过观察重量显示而确定。在大约 0.1 Pa 和 100 Pa 间热气流会严重干扰测量。由于样品并不与恒温器直接接触,需要人工确保温度正确。

6 测量步骤

6.1 取样

取样应按 GB/T 3723—1999 和 ISO 8213:2007 进行。实验用样品应具有大宗材料的代表性,且取样量合适。建议备份样品以用于重复测量。

6.2 样品预处理

需在不断升温 and 真空度小于 1 Pa 的条件下对样品进行脱气处理以去除物理吸附的物质,但必须避免表面结构发生不可逆转的改变(比如颜色发生变化)。可以利用热重分析法确定脱气时的最高温度(见 ISO 9277:1995 中的图 3),否则就需要通过改变时间和温度来确定脱气时的最高温度(见 ISO 9277:1995 中的图 4)。同时借助差示扫描量热技术可以得到解析气体在什么温度下从样品中脱出,并可分析解析气体的成分。

另外,也可以在升温的条件下通入高纯惰性气体如氮气或氦气吹扫样品,15 min~30 min 内分别记录质量或压力,当质量或压力呈现恒定则表明脱气完全。对干燥样品进行称重。

6.3 测量

吸附测量按 ISO 9277:1995 或 GB/T 21650.2—2008 进行。

7 仪器检定

建议定期选用有证标准物质(CRM)或其他标准物质(RM)进行测试,以观察仪器的校准情况和性能。其他标准物质必须溯源到有证标准物质。

8 校准

仪器中各部件的校准通常应按仪器生产商的建议进行。压力和温度传感器的校准,一般通过参照已校准的标准压力和温度测量装置来进行。歧管体积的校准,通过使用恒温体积或已知体积的固体进行适当的压力和温度测定来完成。分析管(池)的校准一般通过 GB/T 21650.2—2008 中 9.3 中自由空间的测定来完成。

9 微孔体积评价

9.1 总则

等温线 $V_g = f(p/p_0)$ 或 $m_a = f(p/p_0)_T$ 可用线性坐标表示(如图 2 所示),或者最好以相对压力的对数坐标表示(如图 3 所示)。

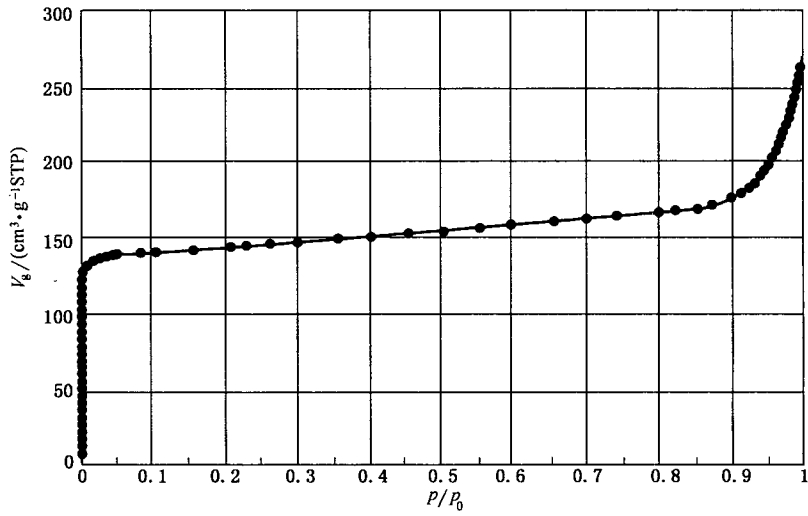


图 2 87.3 K 时,氩气在沸石分子筛上吸附的线性等温线

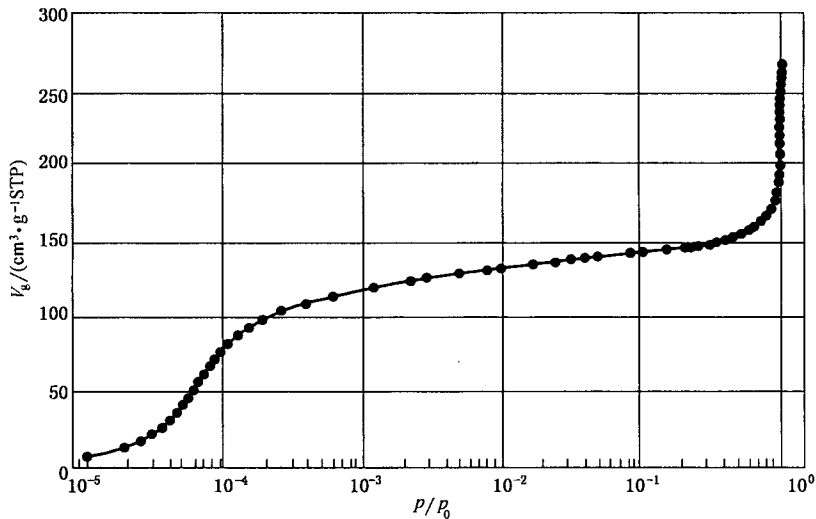


图 3 87.3 K 时,氩气在沸石分子筛上吸附等温线的半对数曲线

如果忽略介孔的外表面和孔容,则富含微孔的材料吸附等温线呈现 Langmuir 模型(IUPAC 分类中的 I 型,见 ISO 9277:1995 中的图 1)。图中的台阶对应于微孔体积。如果样品中存在大孔,则吸附曲线在 $p/p_0 \cong 1$ 时陡然上升。

由平台处的吸附量可计算吸附容量。为了求得孔体积,假设在实验温度时吸附质具有常态液体的摩尔体积(液体密度)。则孔体积由式(1)给出:

$$V_a = m_a / (\rho_l \cdot m_s) \quad \dots\dots\dots (1)$$

9.2 Dubinin-Radushkevich 法确定微孔体积

早期研究开发的活性炭^[9]微孔孔隙率的方法可用于分析其他微孔材料^{[10]~[13]}。纯气体在微孔吸附剂上的吸附等温线可用 Polanyi 势理论^[14]描述。当吸附质/吸附剂体系受吸附剂特殊的化学性质的影响时,任一该体系可由吸附势 E 来表征。在给定的相对压力 p/p_0 下,总微孔体积 V_{micro} 的一部分填充体积 V_a 与吸附势 E 的关系如式(2)所示:

$$V_a = f(E) \quad \dots\dots\dots (2)$$

Dubinin 认为吸附势等于将已吸附分子转变为气相分子所做的功。当 $T < T_{cr}$, 由 Polanyi 势能理论, E 可由式(3)得出:

$$E = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad \dots\dots\dots (3)$$

对于一给定的吸附剂,基于 Polanyi 的恒定温度“特征曲线”(即 V_a 对 E 曲线)概念,Dubinin 和 Radushkevich 得出如式(4)所示的经验方程:

$$V_a = V_{\text{micro}} \exp \left[- \left\{ \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right) \ln \frac{p_0}{p} \right\}^2 \right] \dots\dots\dots (4)$$

特征吸附势 E_0 与孔径分布相关。对于一给定的吸附剂,亲和系数 β 使得不同吸附质的特征曲线与某些可用作泛或随机标准的特殊吸附质的特征曲线相一致。则 Dubinin 等温线可写作对数形式的直线方程,如式(5)所示:

$$\lg V_a = \lg V_{\text{micro}} - D \left[\lg \frac{p_0}{p} \right]^2 \dots\dots\dots (5)$$

其中:

$$D = 2.303 \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \dots\dots\dots (6)$$

最好取相对压力在 $10^{-4} < p/p_0 < 0.1$ 范围内的数据。 $\lg V_a$ 对 $\left[\lg \frac{p_0}{p} \right]^2$ 的曲线如图 4 所示。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_{micro} 。

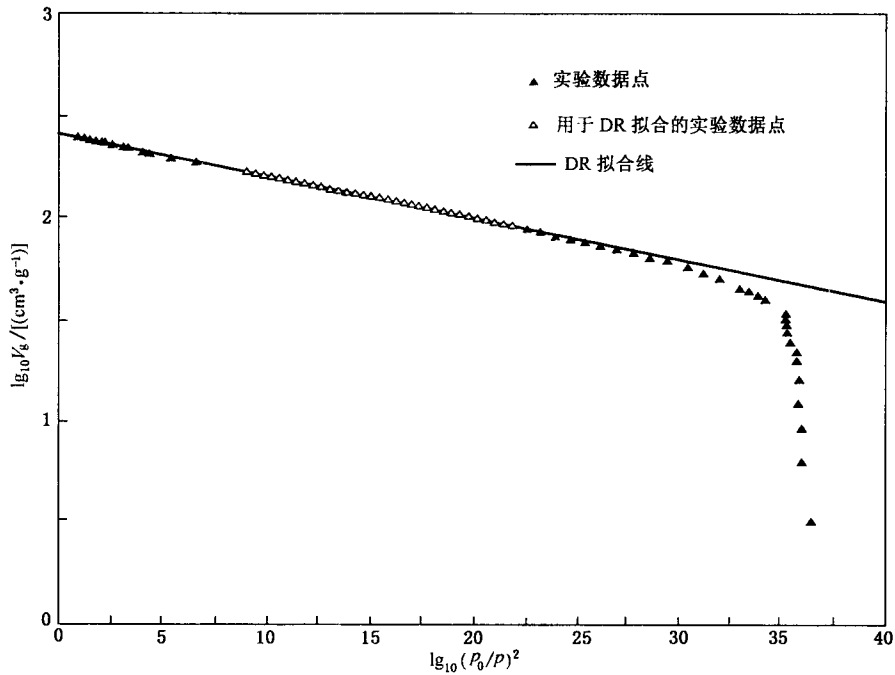
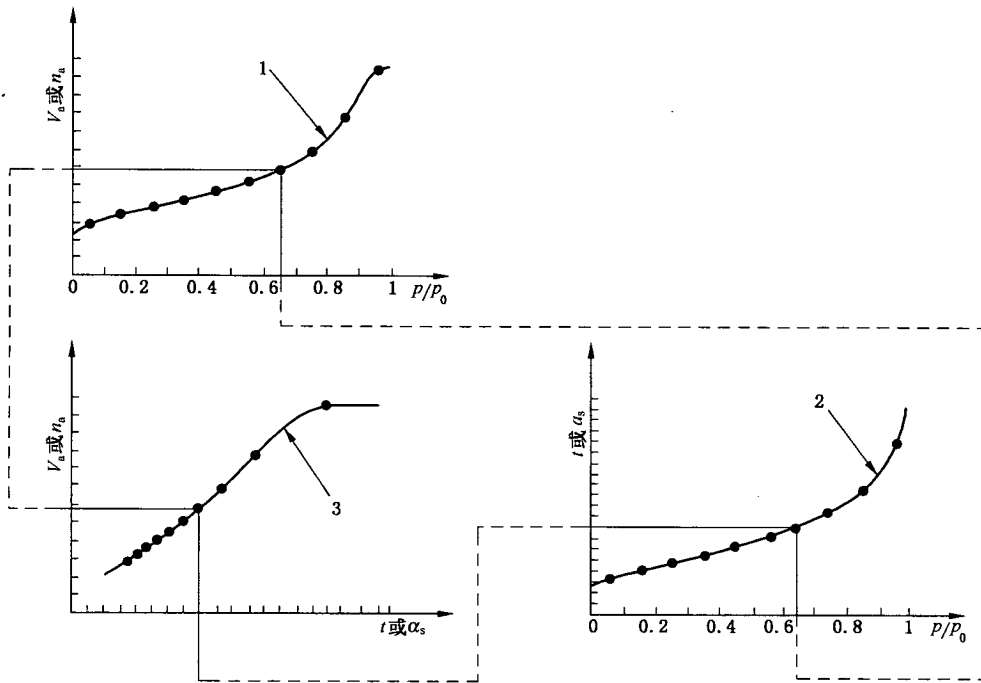


图 4 77.4 K 时, N_2 在活性炭上的吸附等温线的 Dubinin-Radushkevitch 曲线

9.3 等温线比较法进行微孔分析

9.3.1 总则

这种分析方法是将样品的气体吸附等温线与具有相似化学表面组成的非孔标准物质的气体吸附等温线进行比较,具体步骤如图 5 所示。

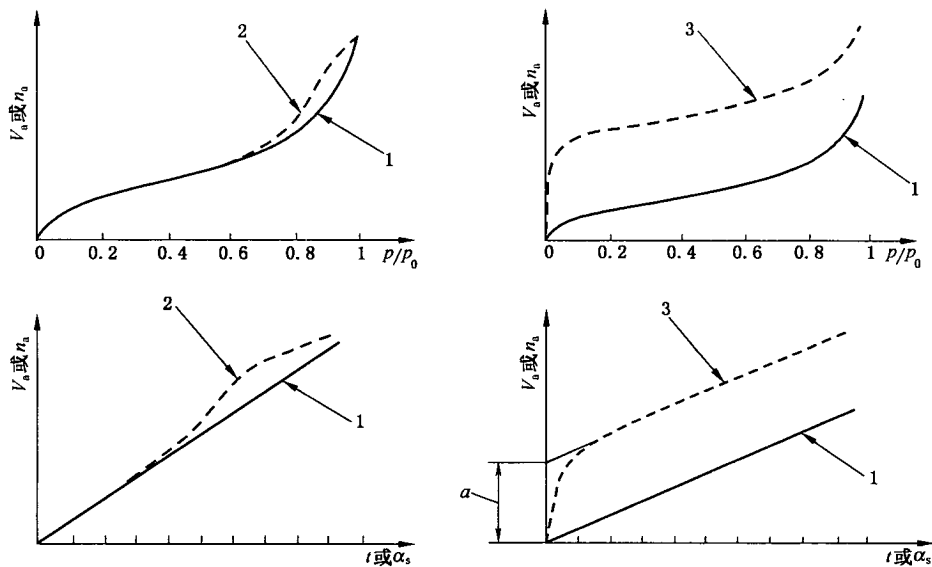


其中：

- 1——样品等温线；
- 2——标准物质等温线；
- 3——得到的比较图。

图 5 比较图设计的图示

有一种比较曲线图是将实验吸附等温线重新画作 t 图或 α_s 曲线。也就是吸附量对 t 或 α_s 值作图而不是对 p/p_0 作图。典型的比较图如图 6 所示。



其中：

- 1——无孔材料；
- 2——介孔材料；
- 3——微孔材料。
- α ——外推的纵坐标截距得到 V_{micro} 。

图 6 三种材料的等温线(上部)和比较图(底部)

比较图可判别的前提条件如下：

- a) 介孔具有光洁表面；
- b) 在相对压力范围内发生的微孔填充和毛细凝聚很好地分离开；
- c) 比较图上的直线部分对应(无孔样)多层吸附,偏离线性的上翘是样品含孔引起的,后者可评估某一孔径范围内的孔体积,直线部分即未填充孔部分的比表面 a_s 。可由该直线斜率 b 计算得出,如式(7)所示：

$$a_s = b \frac{a_{s,ref}}{b_{ref}} \dots\dots\dots(7)$$

式中：

$a_{s,ref}$ ——标准物质的比表面积；

b_{ref} ——标准物质的斜率。

当样品中微孔含量较高时,在曲线的最开始部分会陡然上升,随后出现一段线性部分。对于只含微孔的样品,线性部分的斜率对应于外表面积;当介孔和大孔同时存在时,线性部分的斜率则包括外表面积以及介孔/大孔孔壁表面积之和。线性部分外推至纵坐标相交得到微孔体积 V_{micro} ,该体积可由式(1)计算得出。如果样品中不含微孔,最开始部分就呈线性关系,比表面积与按 BET 法算出的值相等,参见 ISO 9277:1995。

9.3.2 t -曲线法

采用 Lippens 和 deBoer^{[15]~[18]} 的 t -图法时,吸附量被定义为统计层厚 t 的函数,统计层厚可由无孔样品的标准等温线计算得到,如式(8)所示：

$$t = \frac{V_a}{a_s} = \frac{n_a}{n_m} \sigma_t \dots\dots\dots(8)$$

其中: σ_t 表示单分子层厚度,通常氮气取 0.354 nm。由 ISO 9277:1995 可测得标准样品的比表面 a_s 或单层容量 n_m 。方程(8)适用于任意组合的吸附质/吸附剂。应选择表面的化学组成与样品相似的标准物质。取 77 K 时氮气分子截面积 $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$,并假设液体吸附质呈六方密堆积且密度为 $0.8079 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,式(8)可改写为式(9)：

$$t = 0.354 \frac{V_a}{V_m} = 0.354 \frac{n_a}{n_m} \dots\dots\dots(9)$$

在这种情况下,统计层厚 t 表示为平均层厚,可从已出版的文献(见参考文献)以及 GB/T 21650.2—2008 中的通用 t 曲线获得。

从 t 图中的直线斜率,由式(9)可计算得到比表面积。如果在标准状态下吸附体积单位为 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、统计层厚 t 的单位为 nm、斜率 dV_a/dt 的单位为 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$,那么由式(10)可得到单位为 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积。

$$a_s = 1.5468 \frac{dV_g}{dt} \dots\dots\dots(10)$$

从纵坐标的截距得到微孔体积,如式(11)所示：

$$V_{micro} = 0.0015468 V_g \dots\dots\dots(11)$$

注：在式(9)~式(11)中,我们假设在微孔中的氮气密度等于液氮的密度。标准状态下氮气体积转换为相应的液体体积的转换因子为 0.0015468。 V_{micro} 被视为“有效”微孔体积显得过于简化,因为微孔中的氮气密度并不等于液氮的密度。

9.3.3 α_s 法

这种方法不用计算统计层厚,但在标准样品上的吸附应与所选的相对压力一致。通常选择 $p/p_0 = 0.4$,因为对大多数样品而言,在该相对压力下(氮气在 77 K 时)已经完成单层吸附,还未发生毛细凝聚(具有孔径为 2 nm~5 nm 的介孔吸附剂除外)。使用参比等温线计算 α_s 参比值如式(12)所示：

$$\alpha_s = \frac{V_a}{V_a(0.4)} = \frac{n_a}{n_a(0.4)} \dots\dots\dots(12)$$

在 α_s 图中,测得的吸附量被定义为 α_s 的函数。 α_s 曲线与 t 图很相似,计算比表面积和微孔体积的方法也类似。

9.4 Horvath-Kawazoe(HK)法和 Saito-Foley(SF)法确定微孔分布

Horvath 和 Kawazoe(HK)^{[19],[20]}推出了一种由微孔样品上氮吸附等温线计算有效孔径分布的半经验分析方法。原始的 HK 法基于 Everett 和 Powl 的工作^[8],这种方法将吸附质液体(液氮)限制在狭缝孔内(这些孔常出现在某些炭分子筛和活性炭内)。Everett 和 Powl 计算了吸附在两层石墨炭层间惰性气体原子的势能分布。两层核间距为 1,将吸附质液体视为受平均势能场影响的松流体。由吸附剂-吸附质相互作用表征平均势能场。平均势能场表明吸附质分子与吸附剂间相互作用势能被一平均而均一的势能场取代,相互作用势能场具有很强的空间依赖性。Horvath 和 Kawazoe 通过热力学讨论并设有效孔径 $d_p=l-d_s$,其中 d_s 为吸附剂分子的直径,他们发现平均势能与吸附的自由能变有关,因而得出填充压力 p/p_0 与孔径之间的关系,如式(13)所示。

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{N_A}{RT} \frac{(N_s K_{As} + N_a K_{Aa})}{\sigma^4(l-2d_0)} f_{HK}(\sigma, l, d_0) \dots\dots\dots(13)$$

其中:

$$f_{HK}(\sigma, l, d_0) = \frac{\sigma^4}{3(l-d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l-d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d_0)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d_0)^9} \dots\dots\dots(14)$$

参数 d_0 、 σ 、 K_{As} 和 K_{Aa} 可由式(15)至(18)计算得到:

$$d_0 = \frac{d_a + d_s}{2} \dots\dots\dots(15)$$

$$\sigma = \left(\frac{2}{5}\right)^{\frac{1}{6}} d_0 \dots\dots\dots(16)$$

$$K_{As} = \frac{6m_e c^2 \alpha_s \alpha_a}{\frac{\alpha_{s*}}{\chi_s} + \frac{\alpha_a}{\chi_a}} \dots\dots\dots(17)$$

$$K_{Aa} = \frac{3}{2} m_e c^2 \alpha_s \chi_a \dots\dots\dots(18)$$

由式(13)可以看出对于某一给定尺寸和形状的微孔会在某一特定相对压力下发生微孔填充。该特征压力则直接与吸附剂-吸附质相互作用能有关。

Saito 和 Foley 将 HK 法扩展到 87 K 时氩气在沸石分子筛上的吸附等温线计算有效孔径分布^{[21],[22]}。Saito 和 Foley(SF)法同样基于 Everett 和 Powl 势能方程^[8],不同的是假设孔是圆柱形孔。依据 HK 对数运算式,Saito 和 Foley 导出了一个类似于 HK 方程的关系式,微孔填充的相对压力与(有效)孔径 d_p 有关。

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{3}{4} \frac{\pi N_A}{RT} \frac{(N_s K_{As} + N_a K_{Aa})}{d_0^4} f_{SF}(\alpha, \beta, l, d_0) \dots\dots\dots(19)$$

其中:

$$f_{SF}(\alpha, \beta, l, d_0) = \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{1}{1+k} \left(1 - \frac{2d_0}{l}\right)^{2k} \left\{ \frac{21}{32} \alpha_k \left(\frac{2d_0}{l}\right)^{10} - \beta_k \left(\frac{2d_0}{l}\right)^4 \right\} \right] \dots\dots\dots(20)$$

参数 K_{As} 和 K_{Aa} 可由式(17)和(18)计算得到。参数 α_k 和 β_k 的定义如式(21)和(22)所示:

$$\alpha_k = \left(\frac{-4.5 - k}{k} \right)^2 \alpha_{k-1} \dots\dots\dots (21)$$

$$\beta_k = \left(\frac{-1.5 - k}{k} \right)^2 \beta_{k-1} \dots\dots\dots (22)$$

式中： $\alpha_0 = \beta_0 = 1$ 。

为了对 HK 法和 SF 法进行计算,需要知道吸附剂参数 $\alpha_s, \chi_s, d_s, N_s$ 的数值以及吸附质参数 α_a, χ_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。摘自 DIN 66135-4^[23] 中的氮气/炭和氩气/沸石分子筛体系相关参数数值列于附录 A 中。

9.5 非定域密度函数理论(NLDFT)确定微孔分布

9.5.1 背景介绍

非定域密度函数理论(NLDFT)和计算机模拟方法,如分子动力学和 Monte Carlo 仿真已发展成为描述被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^{[24]~[32]}。这些方法能精确描述一些简单受限流体的结构,即近固体表面的振荡密度分布,或者描述受限于某些如狭缝、圆柱形和球形等简单几何形体的流体结构。通过计算吸附在表面和孔内的流体的平衡密度分布,从中导出吸附/脱附等温线、吸附热以及其他热力学参数。Evans 和 Tarazona 为了研究孔内流体的吸附和相行为,他们通过计算机模拟进行密度函数理论和分子模型应用的开创性研究^[24]。Seaton 等^[25]是第一个应用 DFT 法计算介孔和微孔范围内的孔径分布的。他们第一次尝试应用 DFT 分析孔径时,使用 DFT 定域模型(描述)的说法。这一理论在对孔填充的宏观、热动力学描述上仍然具有重要意义。这一理论对窄微孔虽不够精确,但在描述孔填充方面依然比显微镜技术和热力学表述要有显著进步。NLDFT 使准确度得到重大改进,Lastoskie 等在 1993 年首次报道了利用 NLDFT 分析微孔炭的孔径分布^[26]。此后,NLDFT 频繁地用于分析微孔和介孔样品的孔径分布,可参见文献[27]和[28]。同时 NLDFT 适用于许多吸附剂/吸附质体系。与经典的热力学、显微模型法相比,NLDFT 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联系起来。由此可见 NLDFT 适用于微孔和介孔全量程,可参见文献[26]和[28]。

9.5.2 非定域密度函数理论(NLDFT)通用方法

在实验条件下,孔内的吸附流体与整体气体相平衡,因此,传统的 NLDFT 处理方法可用于描述巨正则体系,巨正则势函数 $\Omega[\rho(r)]$ 由式(23)给出:

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - \int d\mathbf{r} \rho(r) (\mu - V_{\text{ext}}(r)) \dots\dots\dots (23)$$

式中:

$\rho(r)$ ——在泛 3D 空间坐标 r 内的平衡流体密度;

F ——本征 Helmholtz 自由能,在无任何外场条件下, F 可表述成气体平衡状态时分子密度分布 $\rho(r)$ 的函数 $F[\rho(r)]$;

$V_{\text{ext}}(r)$ ——由孔壁引起的外部势能;

μ ——化学势。

外势 $V_{\text{ext}}(r)$ 依赖于假设的孔模型。

例如:用来描述炭孔的狭缝孔模型时的势能方程如式(22)所示:

$$V_{\text{ext}}(z) = \phi_{\text{sf}}(z) + \phi_{\text{sf}}(W - z) \dots\dots\dots (24)$$

式中:

$\phi_{\text{sf}}(z)$ ——分子和孔壁间相互作用的固体-流体势能;

W ——孔宽(即孔径);

z ——与孔壁的间距。

多孔炭的固体-流体势能常取描述气体分子与单石墨层板块相互作用的 Steele 势如式(23)

所示^[26]：

$$\phi_{sf}(z) = 2\pi\epsilon_{sf}\rho_s\sigma_{sf}\Delta\left[\frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(z+0.61\Delta)^3}\right] \dots\dots\dots(25)$$

式中：

ϵ_{sf} ——气体-孔壁相互作用势能参数，在变量表中记作 ϵ_{sf}/κ_B ；

σ_{sf} ——气体-孔壁相互作用的间距参数；

ρ_s ——石墨密度；

Δ ——石墨层间距。

同时考虑了其他孔型以及相关势能(包括圆柱形孔^[33]和球形孔^[34]模型)，这些孔型适用于某些介孔二氧化硅分子筛(比如 MCM-41、SBA-16)。

本征自由能 F 由以下三部分组成：

a) 理想气体自由能， F_{id} ， F_{id} 由精确的表达式给出^[24]；

b) 附加自由能， F_{ex} ， F_{ex} 由两部分组成：

—— F_{att} 由颗粒间相互吸引引起的自由能；

—— F_{HS} 按硬球参考体系描述的分子间排斥力引起的自由能。

自由能 F 由三部分组成，它们都是流体密度分布的函数，由式(26)给出：

$$\rho(r) : F[\rho(r)] = F_{id}[\rho(r)] + F_{att}[\rho(r)] + F_{HS}[\rho(r)] \dots\dots\dots(26)$$

由吸引引起的自由能 F_{att} 可从式(27)计算得到：

$$F_{att} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \rho(r) \rho(r') \phi_{att}(|r-r'|) \dots\dots\dots(27)$$

式中吸引势 ϕ_{att} 由 Weeks-Chandler-Anderson(WCA)近似法模拟^[25]得到， $r < r_m$ 时由式(28)给出， $r_m < r$ 时由式(29)给出：

$$\phi_{att}(r_{sc}) = -\epsilon_{ff} \dots\dots\dots(28)$$

$$\phi_{att}(r_{sc}) = 4\epsilon_{ff}[(\sigma_{ff}/r_{sc})^{12} - (\sigma_{ff}/r_{sc})^6] \dots\dots\dots(29)$$

式中：

r_{sc} ——分子间间距；

r_m ——势的最小值；

ϵ_{ff} ——Lennard-Jones 流体-流体相互作用势能参数的阱深；

σ_{ff} ——Lennard-Jones 流体-流体相互作用势能参数的间距参数。

与 Monte Carlo 仿真相比^[28]，已证实 WCA 近似法能给出很好的结果。

考虑到排斥力的影响，已建立了几个非均质硬球流体的函数。它们包括所谓的权重密度近似法^[29]、基本测量理论^{[30]、[31]}以及平滑密度近似法^[23]。平滑密度近似法是由 Tarazona 等提出^[24]，现已几乎应用到所有有关表征孔径分布的 NLDFT 模型中。在平滑密度近似法中，硬球体系自由能 $F_{HS}[\rho(r)]$ 由平滑密度 $\bar{\rho}(r)$ 计算得出，如式(30)所示：

$$F_{HS}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) f_{HS}[\bar{\rho}(r); d_{HS}] \dots\dots\dots(30)$$

式中：

d_{HS} ——硬球直径；

$f_{HS}[\bar{\rho}(r); d_{HS}]$ ——每个分子的附加自由能，可由硬球流体的 Carnahan-Starling 状态方程计算得到^{[24]、[28]}。

平滑密度 $\bar{\rho}(r)$ 由 Tarazona^[24]提出的权重函数项得到。

在某一给定的孔型中，分子密度分布 $\rho(r)$ 是描述平衡流体分布的重要参数。基于平衡条件，对相应的巨正则势 $\Omega[\rho(r)]$ 取最小值得出密度函数 $\rho(r)$ 。应用 Euler-Lagrange 方程^[24]或模糊 Lagrange 乘

法可以得出 Ω 的最小值^[32]。 $\rho(r)$ 的实际数值是通过数字叠代法获得的。如果已知 $\rho(r)$ ，其他热力学性质参数，即诸如吸附等温线、吸附热、自由能、相变等都能计算得出。

9.5.3 孔径分析应用：NLDFIT 核与积分吸附方程

为了在实验吸附等温线上应用 NLDFIT 进行孔径分布计算，有必要采用统计力学方法计算理论模型等温线。实际上，这些等温线是通过模型孔中流体平衡密度分布 $\rho(r)$ 进行积分计算出来的。对于一给定的吸附质，计算出一组给定孔径范围的一组等温线，由它们构成模型数据库。这种等温线组称为核，可以作为给定吸附体系的理论参比，由此即可从实际吸附体系得到的吸附等温线来计算孔径分布。

某一给定核的相关数值受很多因素的影响，这些因素包括假设的几何孔模型、气体-气体和气体-固体相互作用参数值和其他一些模型假设。常用的做法是调整相互作用参数(流体-流体和流体-固体)以使假设的模型能正确重现流体性质(如疏松堆积的液体-气体平衡密度和压力，液体-气体界面张力)。正确预测表面张力对定量描述任意模型中孔内毛细冷凝/脱附转换是很有必要的。选择合适的固体-流体势参数以拟合在明确定义的非孔吸附剂上的标准吸附等温线^[28]。

已经研究了许多吸附模型，而且文献中也报道了很多材料上的气体吸附参数。例如：氮气/炭、二氧化碳/炭和氩气/炭的气体-气体和气体-固体相互作用参数可从文献中找到[26]，[28]，[35]，[36]。文献[28]和[37]给出对氮气/二氧化硅和氩气/二氧化硅体系合适的相互参数。用 DFT 分析一些吸附体系的参数值列于表 B.1 和表 B.2 中。

对积分吸附方程(IAE)^[4]进行求解计算孔径分布，IAE 将理论吸附/脱附等温线的核与实验吸附等温线联系起来。从实验吸附等温线得到的吸附体积数据，可由 IAE 方程计算得到 $N(p/p_0)$ ，如式(31)所示：

$$N(p/p_0) = \int_{W_{\min.}}^{W_{\max.}} N(p/p_0, W) f(W) dW \dots\dots\dots (31)$$

式中：

W ——孔宽(狭缝孔对壁间距；圆柱形和球形孔直径)；

$N(p/p_0, W)$ ——不同孔径孔的理论等温线的核；

$f(W)$ ——孔径分布函数。

IAE 反映出以下假设：在研究的孔径范围内，总吸附等温线是由一系列单独的“单孔”吸附等温线乘以它们的相对分布 $f(W)$ 。通过 DFT 法或 MC 计算模拟都能得到某一给定吸附质/吸附剂体系的一系列 $N(p/p_0, W)$ 等温线(也叫 kernel，即核)。然后求解 IAE 即可得到孔径分布。总体说来，求解 IAE 需要作规则化计算，这种提法不太正确。现有的正则化算法^{[38]~[40]}能提供有意义的、稳定的解。为了确保计算正确，有必要将计算拟合的 NLDFIT 等温线与实验吸附等温线进行比较。

10 报告

每一测试结果可提供如下测试条件和计算使用的常数：

- a) 实验室、操作者、日期；
- b) 样品标记，例如：化学成分、纯度、粒径分布、采样方法、样品细分；
- c) 样品来源；
- d) 脱气样品质量 m_s ，单位为克(g)；
- e) 使用的实验方法和仪器；
- f) 样品预处理条件；
- g) 脱气条件：温度和抽真空压力；
- h) 校正常数；
- i) 用于孔径和表面积分析的模式/方法；
- j) 用于 SF 法和 HK 法计算的吸附质和吸附剂的材料参数；

- k) 使用 NLDFIT 法时,使用的核源(如吸附质/吸附剂对、假设的孔模型、等温线的吸附/脱附分支);
- l) 微孔体积,单位为立方厘米每克(cm^3/g);
- m) 总孔体积,单位为立方厘米每克(cm^3/g);
- n) 比表面积,单位为平方米每克(m^2/g);
- o) HK 法、SF 法和 NLDFIT 法的累积孔体积和孔体积分布图和表。

附录 A
(资料性附录)

Horvath-Kawazoe 法和 Saito-Foley 法

A.1 材料常数、吸附剂和吸附质参数举例

表 A.1 和表 A.2 分别列出了 Horvath-Kawazoe 法和 Saito-Foley 法中应用的吸附质和吸附剂模型参数。这些常数来自于 Horvath Kawazoe^{[19],[20]} 和 Saito Foley^{[21],[22]} 的源论文。请注意在表 A.1 和表 A.2 中列出的参数与文献值不一致。因此,为了对重要结果进行正确表述,在分析报告中有必要列出用于 SF 和 HK 计算的吸附剂和吸附质的参数。

注:见 DIN 66135-4:2004。

表 A.1 吸附剂参数

物理量	单位	符号	炭 ^a	沸石分子筛 ^b
极化率	10 ⁻²⁴ cm ³	$\alpha_{(s)}$	1.02	2.50
磁化系数	10 ⁻²⁹ cm ³	χ_s	13.5	1.30
表面密度 (每平方米孔壁上的原子数)	10 ¹⁹ m ⁻²	N_s	3.84	1.31
直径	nm	d_s	0.34	0.28
^a 见文献[19]和[20]。 ^b 见文献[21]和[22]。				

表 A.2 吸附质参数

物理量	单位	符号	氮气 ^a	氩气 ^b
极化率	10 ⁻²⁴ cm ³	α_s	1.46	1.63
磁化系数	10 ⁻²⁹ cm ³	χ_s	2.00	3.25
表面密度 (每平方米单层上的原子数)	10 ¹⁸ m ⁻²	N_s	6.70	8.52
直径	Nm	d_s	0.30	0.34
^a 见文献[19]和[20]。 ^b 见文献[21]和[22]。				

应用表 A.1 和表 A.2 中的吸附质和吸附剂常数可以计算得到表 A.3 中的数值。

表 A.3 根据 Horvath-Kawazoe 法在 77.3 K 时氮气
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	1.8×10^{-7}	1.2×10^{-5}	1.7×10^{-4}	9.6×10^{-4}	3.2×10^{-3}	1.4×10^{-2}	3.5×10^{-2}	6.3×10^{-2}	1.1×10^{-1}	1.6×10^{-1}

应用表 A.1 和表 A.2 中的常数可以计算得到表 A.4 中的数值。

表 A.4 根据 Saito-Foley 法在 87.27 K 时氩气
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	5.7×10^{-7}	9.8×10^{-6}	1.4×10^{-4}	8.7×10^{-4}	3.1×10^{-3}	1.5×10^{-2}	3.9×10^{-2}	7.2×10^{-2}	1.3×10^{-1}	1.9×10^{-1}

A.2 Saito-Foley 法分析微孔应用举例

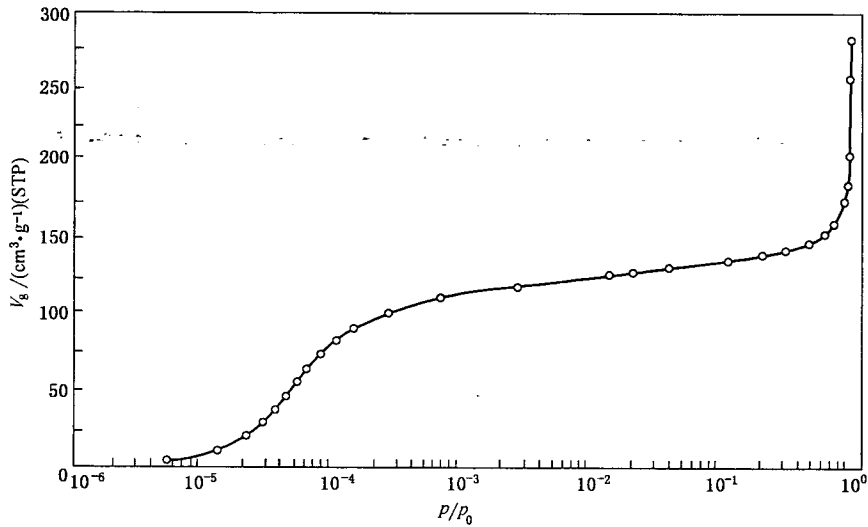


图 A.1 87.3 K 时, 氩气在 A 型沸石分子筛上的吸附等温线

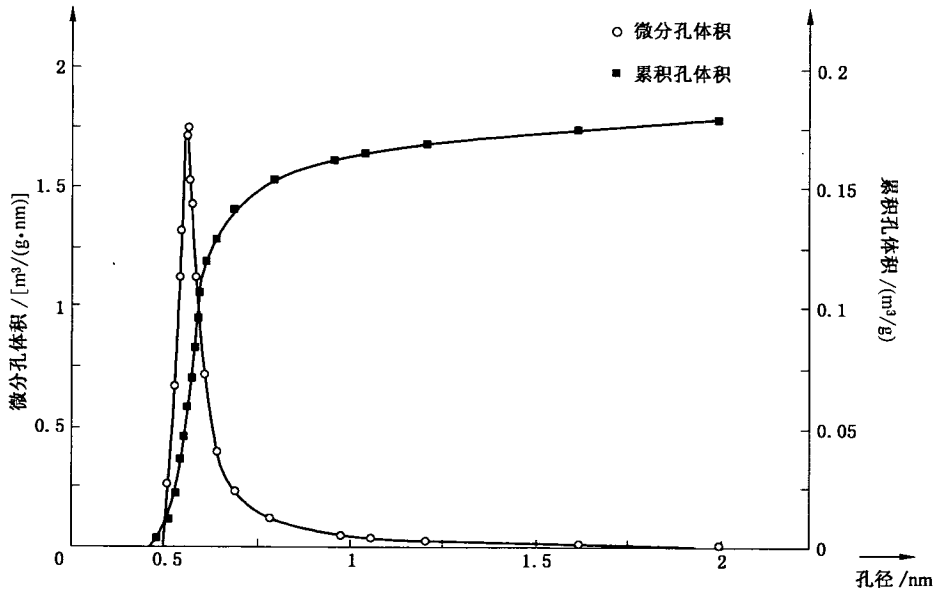


图 A.2 A 型沸石分子筛 Saito-Foley 法的孔径分析结果

图 A.2 中的数据点是从图 A.1 中氩气吸附等温线得到的。表 A.1 和表 A.2 给出了用于计算的吸附剂和吸附质参数。

附录 B
(资料性附录)
NLDFT 法

B.1 NLDFT 计算中应用的吸附质和吸附质-吸附剂相互作用参数举例

表 B.1 用于 NLDFT 计算的吸附质-吸附质分子间相互作用势能参数

气体	$\epsilon_{ff}/k_B/K$	σ_{ff}/nm	δ_{HS}/nm
氮气 ^a	94.45	0.357 5	0.357 5
氩气 ^b	118.05	0.330 5	0.338 0
二氧化碳 ^a	253.9	0.345 4	0.349 5

^a 见文献[28]和[36]。
^b 见文献[37]。

表 B.2 用于 NLDFT 计算的吸附质-吸附剂分子间相互作用势参数

气体-固体	$\epsilon_{ff}/k_B/K$	σ_{sf}/nm	N_s
氮气-炭 ^b	53.22	0.349 4	炭 ^a : $N_s=0.038 19 nm^{-2}$
二氧化碳-炭 ^b	81.5	0.343 0	—
氮气-二氧化硅 ^c	147.3	0.317 0	二氧化硅 ^a : $N_s=0.015 3 nm^{-2}$
氩气-二氧化硅 ^d	171.24	0.300 0	—

^a 见文献[28]。
^b 见文献[28]和[36]。
^c 见文献[28]和[37]。
^d 见文献[37]。

B.2 NLDFT 法分析微孔应用举例

假设为狭缝孔模型,应用表 B.1 和表 B.2^[36]的吸附质/吸附剂参数可以得到图 B.1。

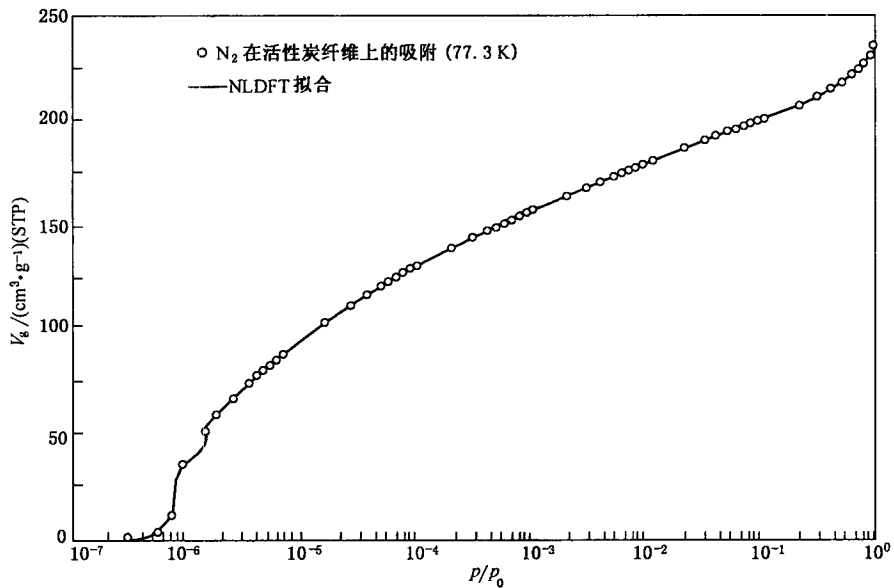


图 B.1 77.3 K 时,氮气在活性炭纤维(ACF)上的吸附等温线和 NLDFT 拟合曲线

假设为狭缝孔模型,应用表 B.1 和表 B.2^[34] 的吸附质/吸附剂参数可以计算得到图 B.2。

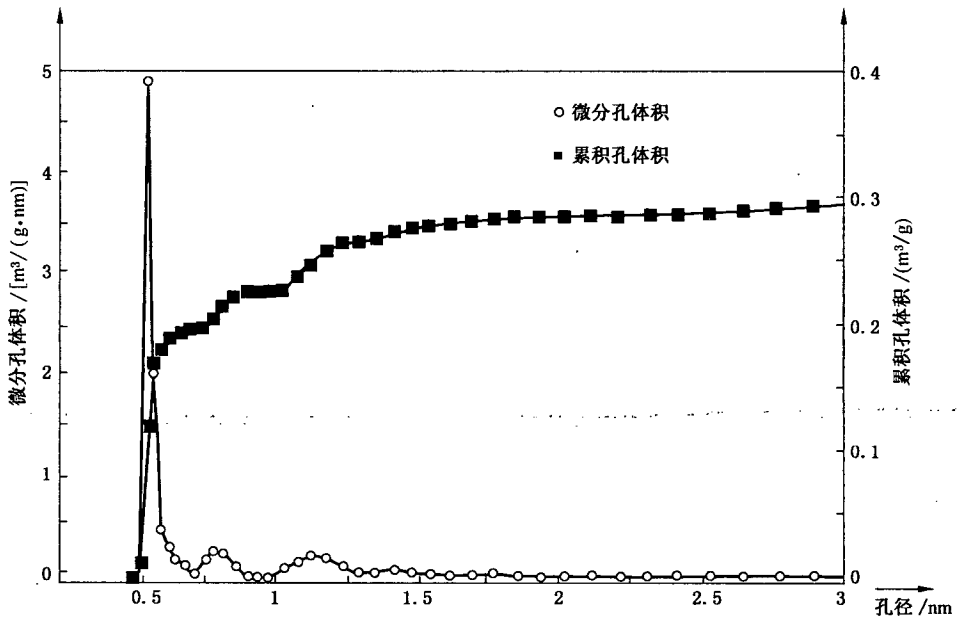


图 B.2 从图 B.1 中氮吸附等温线得到的碳纤维 NLDFT 的孔径分析结果

参 考 文 献

- [1] GREGG, S. J. , SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. , Academic Press, London 1982.
- [2] MIKHAIL, R. SH. and ROBENS, E. Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces. Wiley, Chichester 1983.
- [3] KANEKO, K. Journal of Membrane Science, 96(1994), 59.
- [4] ROSS, S. , OLIVIER, J. P. On Physical Adsorption. Wiley and Sons, New York(1964).
- [5] CONNER, W. C. In: Fraissard, J. (Ed.), Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications. Kluwer, Dordrecht 1997, S. 33-63.
- [6] LOWELL, S. , SHIELDS, J. E. . THOMAS, M. A. and THOMMES M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Kluwer, Dordrecht 2004.
- [7] ROUQUEROL, F. , ROUQUEROL, J. , SING, K. S. W. Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press, San Diego 1999.
- [8] EVERETT, D. H. and POWL, J. C. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 72(1976)619.
- [9] DUBININ, M. M. Quart. Rev. Chem. Soc. , 9(1955), 101.
- [10] DUBININ, M. M. In: Progress in Surface and Membrane Science, 9(D. A. Cadenhead ed.), Academic Press 1975.
- [11] DUBININ, M. M. Chem. Rev. , 60(1969)235.
- [12] STOECKLI, H. F. J. Colloid Interface Sci. , 59(1977), 1, 185.
- [13] DUBININ, M. M. , STOECKLI, H. F. J. Colloid Interface Sci. , 75(1980), 1, 34.
- [14] POLANYI, M. Verh. dtsh. physik. Ges. , 16(1914), 1012.
- [15] LIPPENS, B. C. , LINSEN, B. G. , DEBOER, J. H. J. Catalysis, 3(1964), 32.
- [16] LIPPENS, B. C. , DEBOER, J. H. J. Catalysis, 4(1965), 319.
- [17] DEBOER, J. H. , LINSEN, B. G. , OSINGA, TH. J. J. Catalysis, 4(1965), 643.
- [18] SING, K. S. W. In: Everett, D. H. , Ottewill, R. H. (eds.), Surface Area Determination. Butterworths, London 1970, 25.
- [19] HORVATH, G. and KAWAZOE, K. J. Chem Eng. Japan, 16(1983), 470.
- [20] HORVATH, G. Energetic interactions in phase and molecular level pore characterization in nano-range, Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 141(1998), 295-304.
- [21] SAITO, A. , FOLEY, C. AIChE Journal, 37(1991), 429.
- [22] SAITO, A. , FOLEY, C. Microporous Materials, 3(1995), 531.
- [23] DIN 66135-4, Partikelmesstechnik—Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption—Teil 4: Bestimmung der Porenverteilung nach Horvath-Kawazoe und Saito-Foley.
- [24] TARAZONA, P. Physical Review, 31, 2672(1985); EVANS, R. , TARAZONA, P. Phys. Rev. A, 31(1985), 2672; TARAZONA, P. .EVANS, R. Mol Phys. , 52(1984), 847.
- [25] SEATON, N. A. , WALTON, J. R. B. , QUIRKE, N. Carbon, 27(1989), 853.
- [26] LASTOSKIE, C. M. , GUBBINS, K. , QUIRKE, N. J. Phys. Chem. , 97(1993), 4786.
- [27] OLIVIER, J. P. J. Porous Mat. , 2(1995), 9.
- [28] RAVIKOVITCH, P. , VISHNYAKOV, A. , NEIMARK, A. V. Phys. Rev. E. 64 (2001), 011602.
- [29] CURTIN, W. A. , ASHCROFT, N. W. Phys. Rev. A. 32(1985), 2909.

- [30] KIERLIK, E., ROSINBERG, M. L. *Phys. Rev. A.* 42(1990), 3382.
- [31] ROSENFELD Y. *Phys. Rev. Lett.*, 63(1989), 980.
- [32] NEIMARK, A. V. *Langmuir*, 11(1995), 4183.
- [33] RAVIKOVITCH, P. I., DOMHNAILL, S. C., NEIMARK, A. V., SCHUETH, F., UNGER, K. K. *Langmuir*, 11(1995), 4765.
- [34] RAVIKOVITCH, P. I. and NEIMARK, A. V. *Langmuir*, 2002, 18, 1550.
- [35] SWEATMAN, M. B. and QUIRKE, N. *Langmuir*, 17(2001), 5011.
- [36] RAVIKOVITCH, P. I., VISHNYAKOV, A., RUSSO, R. AND NEIMARK, A. V. *Langmuir*, 16(2000), 2311.
- [37] NEIMARK, A. V., RAVIKOVITCH, P. I. *Microporous and Mesoporous Material*, 44-45 (2001), 697.
- [38] LAWSON, C. L., HANSON, R. J. *Solving least squares problems* SIAM, Philadelphia, 1995.
- [39] PROVENCHER, S. W. *Computer Phys. Commun.*, 27(1982), 213.
- [40] WAHBA, G., *SIAM J. Numer. Anal.*, 14(1977), 651.
- [41] IUPAC Recommendations 1984, SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure & Appl. Chem.*, 57(1985), 4, 603-619.
- [42] IUPAC Recommendations 1994, ROUQUÉROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIDGE, C. W., EVERETT, D. H., HAYNES, J. H., PERNICONE, N., RAMSAY, J. D. F., SING, K. S. W., UNGER, K. K. "Recommendations for the Characterization of Porous Solids", *Pure & Appl. Chem.*, 66(1994), 8, 1739-1785.
- [43] ISO 31-0, Quantities and units—Part 0: General principles.
-

中华人民共和国
国家标准
压汞法和气体吸附法测定
固体材料孔径分布和孔隙度
第3部分：气体吸附法分析微孔
GB/T 21650.3—2011/ISO 15901-3:2007

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码：100045

网址 www.spc.net.cn

电话：68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

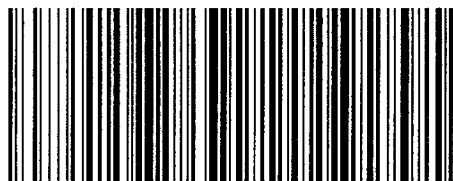
*

开本 880×1230 1/16 印张 1.75 字数 44 千字
2012年1月第一版 2012年1月第一次印刷

*

书号：155066·1-43537 定价 27.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话：(010)68533533



GB/T 21650.3-2011