

# 吸附科学

(原著第二版)

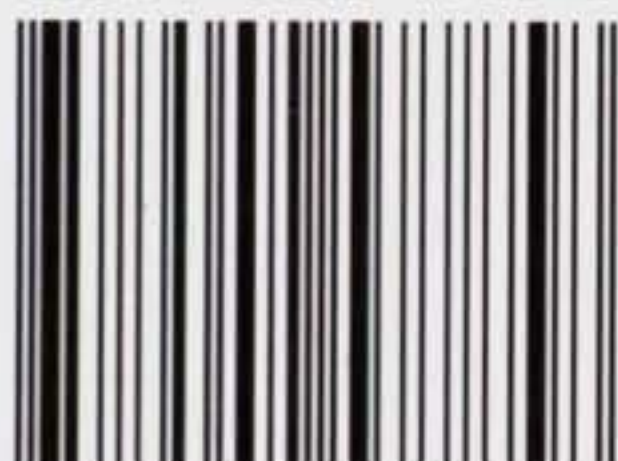
近藤精一  
〔日〕石川达雄 著  
安部郁夫  
李国希 译

Chemical Industry Press



 化学工业出版社

ISBN 7-5025-7785-8



9 787502 577858 >

销售分类建议：化学

ISBN 7-5025-7785-8

定价：28.00元

# 吸 附 科 学

(原著第二版)

[日] 近藤精一 石川达雄 安部郁夫 著  
李国希 译



化学工业出版社

· 北京 ·

## 图书在版编目 (CIP) 数据

吸附科学：第2版/[日]近藤精一，[日]石川达雄，[日]安部郁夫著. —北京：化学工业出版社，2005.10  
ISBN 7-5025-7785-8

I. 吸… II. ①近…②石…③安… III. 吸附-日文 IV. 0647.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 153043 号

吸着の科学，第2版/近藤精一 石川达雄 安部郁夫  
ISBN 4-621-04843-0

Copyright © 2001/by Seiichi Kondo, Tatsuo Ishikawa, Ikuo Abe. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Maruzen Co. Ltd.

本书中文简体字版由丸善株式会社授权化学工业出版社独家出版发行。  
未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号：01-2005-2972

## 吸 附 科 学

(原著第二版)

[日] 近藤精一 石川达雄 安部郁夫 著

李国希 译

责任编辑：窦 臻

文字编辑：孙凤英

责任校对：边 涛

封面设计：潘 峰

\*

化学工业出版社 出版发行  
(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询：(010)64982530

(010)64918013

购书传真：(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销  
北京云浩印刷有限责任公司印刷  
三河市东柳装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 9¼ 字数 181 千字

2006年1月第1版 2006年1月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-7785-8

定 价：28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

## 内 容 提 要

本书详细介绍了吸附的基本概念、吸附作用力、吸附等温线及其测量方法、气相吸附、液相吸附、固体表面和吸附状态的研究方法、常见吸附剂等内容。着重阐明了吸附的基本概念、基本理论和基础知识，反映了吸附科学的最新研究成果及其发展。

本书内容包括基础和应用，是通俗易懂的入门书。可供从事与界面科学有关的科研和工程技术人员参考，也可作化学、化工、材料和环境科学等学科的研究生和高年级大学生的教学参考书。



---

## 中文版序

---


经过湖南大学化学化工学院教授李国希先生的辛勤努力,《吸着の科学》(吸附科学)中文版问世了。我们感到特别高兴。从20世纪中叶开始,界面科学逐渐成为一个独立完整的体系,取得了显著发展,吸附科学也发展成为界面科学的核心。我们相信《吸着の科学》也为吸附科学的发展做出了贡献。在今天,吸附科学正在发展成为纳米技术的基础。

日本和中国是一衣带水的近邻,从古时候的鉴真和尚开始,就有很深、很广的人员交流,创造了友好往来的历史。

今天,我们正在同心协力地努力增进民族和文化交流。为了我们的子孙,让我们共同保护地球自然的、健康的和谐吧!

近藤精一

2005年9月4日



---

## 译者前言

---

本书译自 2001 年日文《吸着の科学》（吸附科学）第二版。

原著作者长期从事有关吸附科学的研究，具有很高的学术造诣，是日本著名的科学家。近藤精一为福井工业大学工学部教授、大阪教育大学名誉教授、理学博士，石川达雄为大阪教育大学教育学部教授、理学博士，安部郁夫为大阪市立工业研究所研究主干、工学博士。

《吸着の科学》（吸附科学）是日本最畅销的科技书籍，获得了广大读者的好评。日文第一版于 1991 年发行，共印刷 6 次；第二版已经印刷 4 次。第二版对第一版进行了大幅度修改，删除了部分内容，文字更简洁，内容更充实、更新颖，增加了表面及细孔解析法、吸附量测定法、表面表征方法和吸附剂等方面的最新研究成果。

人们从 1770 年就开始对界面科学的主要内容——吸附现象进行科学观察和研究。随着吸附科学的不断发展，吸附科学现在已经广泛应用于日常生活、环境、能源和产业等各个领域，成为不可缺少的重要技术。但是，在我国，关于吸附科学的专业书极少，且著书年代久远。希望《吸附科学》中文版的问世，能对我国界面科学发

展有一定的促进作用。

《吸附科学》详细介绍了吸附的基本概念、吸附作用力、吸附等温线及其测量方法、气相吸附、液相吸附、固体表面和吸附状态的研究方法、常见吸附剂等内容。着重阐明吸附的基本概念、基本理论和基础知识，并尽力吸取当今吸附科学研究的最新成果，使读者能立足于科学发展的前沿，饶有兴趣地掌握吸附科学的基础知识。

本书内容包括基础和应用，可供与界面科学有关的科研和工程技术人员参考，也可作化学、化工、材料和环境科学等学科的研究生和高年级大学生的教学参考书。

本书尽可能按照原文直译，力求通俗易懂。对专业词汇尽量避免音译，有些还标明英文以便读者能更好地理解。纠正了原版中的印刷错误。为了保持图表和实验数据的准确性，仍沿用原版的计量单位。

本书得到了日本丸善株式会社和作者的大力支持，近藤精一和石川达雄教授还对译者在翻译过程中的疑问给予了详细解答。湖南大学刘洪波教授对本书的出版、翻译做了许多工作。化学工业出版社给予了大力支持。译者深表谢意。

虽然在翻译过程中力求精益求精，但限于外语和知识水平，谬误之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

李国希

2005年8月



---

## 第二版前言

---

如本书第一版前言所述，人类从石器时代就开始利用吸附现象，吸附是一门非常古老的技术。从20世纪中叶开始，随着固体表面和吸附科学研究的飞速发展，现代物质科学已经成为一门综合研究物质内部结构、表面结构及其物理化学性质的独立学科。现代物质科学不仅研究物质内部结构，而且把吸附作为中心研究课题。现在，利用吸附技术的领域显著扩大，吸附科学已渗透到电气、机械、建设、农业、水产、环境、医学、生物学、气象、海洋、宇宙等所有的科学、技术和工业领域中，吸附科学显著提高了制造业的技术水平及产品质量。今后随着产业技术的进一步发展，必将应用更多的吸附科学研究成果。

因此，即便是物质科学专业以外的科技人员也必须掌握吸附科学知识。但是，在最近的大学教育中，即使是物质科学专业也很少把界面科学作为基础科学的一个分支列入教学内容，所以没有界面科学素养的科技工作者越来越多。

鉴于此，1991年我们针对物质科学专业以外的科技

工作者和广大学生撰写了这本《吸附科学》，以使他们能够掌握作为基础科学之一的吸附的基础知识及其最新发展。

在过去的 10 年中，广大读者对本书提了许多宝贵意见。同时，吸附科学也在不断发展，发生了很多引人注目的变化，所以很有必要对第一版进行大幅度修改。第二版删除了第一版的部分内容，文字更加简洁，使读者能够更加容易理解吸附科学的基础知识。内容也更加充实、新颖，增加了表面及细孔解析法、吸附量测定法、表面表征方法、吸附剂等方面的最新研究成果。第二版仍由本书第一版的三名作者执笔。

我们希望广大读者能饶有兴趣地阅读本书，为科学技术的不断繁荣进步做出贡献。我们也期待广大读者对本书多多指教。

作者代表 近藤精一

2001 年新春



---

# 第一版前言

---

人类从石器时代就开始利用吸附现象，吸附技术的历史非常悠久。从20世纪中叶开始，由于固体表面和吸附科学研究的迅猛发展，对物质的内部结构和吸附现象（以表面和表面现象为主要研究对象）的认识不断加深，人们能够从内部和表面两个方面综合认识物质和利用物质，使得吸附技术的应用范围显著扩大。吸附科学不仅应用于与无机化学、有机化学相关的科学和工业领域，还广泛渗透到电气、电子、机械、建设、农业、水产等产业和医学、生物学、气象、海洋、宇宙等所有的科学技术领域，吸附科学显著提高了制造业的技术水平和产品品质。随着今后产业技术的进一步发展，必将应用更多的以吸附现象为中心的界面科学的研究成果。

吸附原来只是化学的一个分支——胶体界面化学的一部分，可是现在同物质科学的许多领域都具有很紧密的联系。因此，化学以外的广大科技工作者也需要掌握很深的界面吸附知识。但是，在最近，即使是大学的化学系，也很少把界面科学作为基础科学的教学内容。没有界面科学素养的科技工作者越来越多。因此，必须改

变这种局面。

在日本，有关吸附的专业书很多，在国际上也是高深的专业书居多，这些专业书不太适合初学者及非化学专业的读者。此外，这些书的重点是工业吸附装置等化学工程，且大部分著书的年代久远，反映最近吸附科学研究新发展的书籍很少。

鉴于上述情况，由近藤精一、石川达雄和安部郁夫三人共同执笔撰写了这本介绍最近的吸附现象的基础科学的解说书，面向广大科技人员、研究生和大学生。本书力求通俗易懂，即便读者以前没有接受过专门的化学教育也能轻松阅读。以前的著书大多以固相-气相界面吸附为主，但是最近固相-液相吸附现象的研究也取得了进步，工业上也广泛利用液相吸附，因此本书除介绍气相吸附外，也着力介绍了液相吸附现象。如蒙广大读者能兴趣盎然地阅读本书，将是我们莫大的荣幸。

近藤精一

1991年5月



---

# 目 录

---

## 第 1 章 吸附现象 1

1.1 发展历史 .....	1
1.2 吸附现象的利用 .....	4
1.3 吸附概念 .....	6
1.4 固体表面形状 .....	8
1.5 表面的物理化学状态 .....	9
1.6 多孔体和细孔 .....	13
参考文献 .....	15

## 第 2 章 吸附作用 17

2.1 London 色散力 .....	17
2.2 偶极子相互作用 .....	18
2.3 四极子相互作用 .....	19
2.4 静电力 .....	20
2.5 电荷转移相互作用 .....	25
2.5.1 氢键 .....	25
2.5.2 酸、碱、 $\pi$ 轨道相互作用 .....	27
2.6 表面修饰 .....	28
2.7 细孔吸附 .....	30

## 第3章 吸附等温线 31

3.1	吸附等温线的类型 .....	32
3.2	非多孔体的吸附式及其吸附理论 .....	35
3.2.1	Henry 吸附式 .....	35
3.2.2	Freundlich 吸附式 .....	36
3.2.3	Langmuir 理论 .....	37
3.2.4	BET 吸附理论 .....	40
3.2.5	根据 BET 理论测定比表面积 .....	45
3.2.6	Polanyi 吸附理论 .....	49
3.2.7	Frenkel-Halsey-Hill (FHH) 吸附理论 ...	51
3.2.8	标准吸附等温线 .....	53
3.3	气体在中孔和微孔内的吸附 .....	57
3.3.1	$t$ 图法 .....	57
3.3.2	$\alpha_s$ 图法 .....	60
3.3.3	毛细管凝聚 .....	63
3.3.4	中孔和大孔的吸附滞后 .....	65
3.3.5	中孔和大孔吸附滞后的类型 .....	69
3.3.6	总孔容积 .....	70
3.3.7	孔径分布的分析方法 .....	72
3.3.8	大孔解析法 .....	81
3.4	微孔填充 .....	84
3.4.1	微孔和 I-B 型等温线 .....	85
3.4.2	微孔内的势场 .....	86
3.4.3	微孔解析 .....	87
3.4.4	低压区的吸附滞后 .....	96
3.5	混合气体吸附 .....	96

3.6	吸附速度 .....	101
3.6.1	吸附速度公式 .....	101
3.6.2	吸附速度和扩散 .....	103
	参考文献 .....	111

## 第4章 液相吸附 115

4.1	液相吸附作用和吸附等温线 .....	115
4.1.1	液相吸附作用 .....	115
4.1.2	吸附等温线及其计算方法 .....	118
4.2	平衡吸附式 .....	119
4.2.1	含一个常数的吸附公式 .....	120
4.2.2	含两个常数的吸附公式 .....	120
4.2.3	含三个或更多个吸附常数的 吸附公式 .....	125
4.2.4	Gibbs 吸附式 .....	127
4.3	液相吸附理论 .....	128
4.3.1	Polanyi 吸附势 .....	128
4.3.2	净吸附能法 .....	130
4.4	液相双组分吸附 .....	134
4.5	液相吸附等温线的分类 .....	135
4.5.1	稀溶液中的吸附等温线 .....	135
4.5.2	复合吸附等温线的分类 .....	137
4.6	多组分溶质吸附 .....	139
4.6.1	基于 Langmuir 公式和 Freundlich 公式 的方法 .....	140
4.6.2	Radke-Prausnitz 方法 .....	141

4.6.3	未知组分混合体系的吸附 .....	144
4.7	吸附速度 .....	146
4.7.1	粒子内有效扩散系数的估算方法 .....	147
4.7.2	细孔扩散和表面扩散 .....	150
4.8	憎水性吸附 .....	152
4.8.1	有机化合物的物理常数和吸附性能 的关系 .....	153
4.8.2	吸附等温线的估算方法 .....	164
4.8.3	憎水性吸附剂的细孔结构和吸附 性能 .....	166
4.9	高分子吸附 .....	168
4.9.1	吸附形态 .....	168
4.9.2	高分子吸附特征 .....	170
4.9.3	蛋白质吸附 .....	172
	参考文献 .....	174

## 第5章 吸附等温线的测定方法 ——177

5.1	试样预处理 .....	177
5.1.1	预处理的保护气氛 .....	178
5.1.2	抽真空 .....	178
5.1.3	气体净化 .....	179
5.1.4	测定试样的质量 .....	179
5.1.5	容量法和重量法 .....	180
5.1.6	双组分混合气体中各个单组分吸附等温线 的同时测定 .....	182
5.2	容量法测量装置 .....	182



5.2.1	试样池	185
5.2.2	压力传感器	185
5.2.3	液氮面的控制	186
5.2.4	气体非理想性的校正	187
5.2.5	自动吸附测量装置	188
5.3	重量法	190
5.3.1	石英弹簧法及其自动化	191
5.3.2	各种电子天平	193
5.3.3	磁悬浮天平	193
5.4	流动法	195
5.4.1	一点法	195
5.4.2	连续流动法	196
5.5	液相吸附的测量方法	196
5.5.1	吸附量的测量方法	196
5.5.2	吸附速度的测量方法	198
5.5.3	比表面积的测量方法	198
	参考文献	200

## 第6章 固体表面和吸附状态的表征 — 201

6.1	热力学方法——吸附热和脱附热	202
6.1.1	吸附等量线法	202
6.1.2	直接测定法	203
6.1.3	浸湿热（或润湿热）	205
6.1.4	热分析法	207
6.2	分光光度法	208
6.2.1	电导率	208

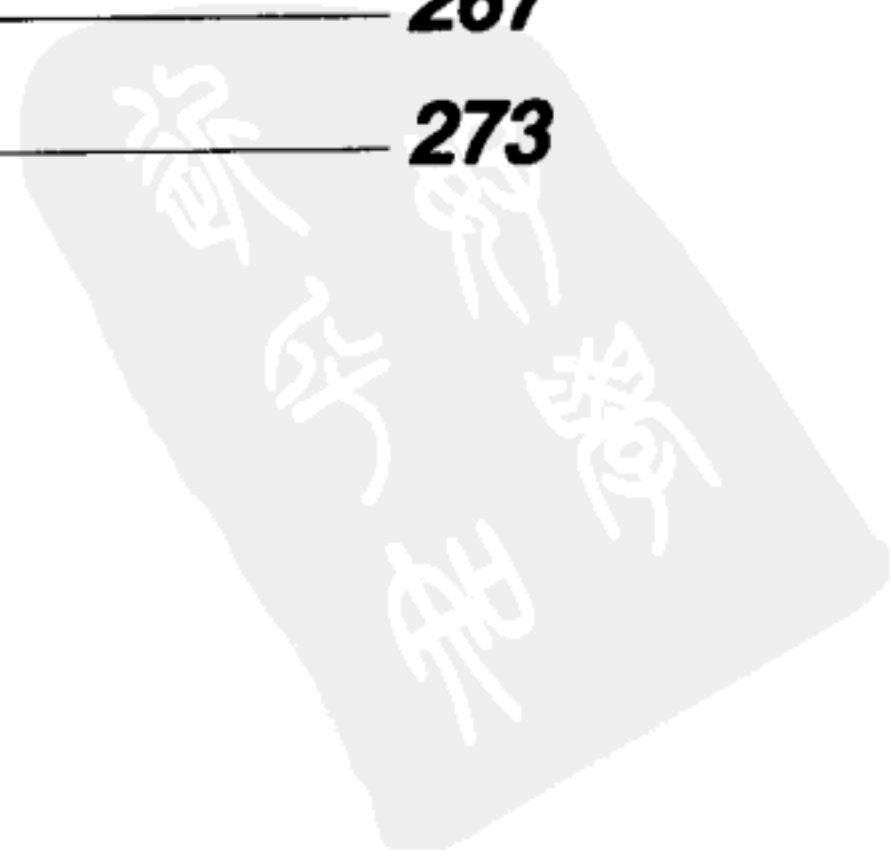
6.2.2	分子光谱 .....	209
6.3	磁共振 .....	216
6.3.1	原理 .....	216
6.3.2	核磁共振 .....	218
6.3.3	电子自旋共振 .....	218
6.4	抗磁化率 .....	219
6.5	各种显微镜 .....	219
6.5.1	透射电子显微镜 .....	219
6.5.2	扫描电子显微镜 .....	220
6.5.3	扫描探针显微镜 .....	220
6.6	润湿 .....	221
6.7	粒子直径 .....	222
6.7.1	沉降法 .....	222
6.7.2	瑞利 (Rayleigh) 散射法 .....	222
6.7.3	X 射线衍射峰半高宽 .....	223
6.7.4	X 射线、中子射线的小角度散射和衍射 .....	223
6.7.5	电导率法 .....	223
6.7.6	流体流动阻力法 .....	224
6.7.7	表面积法 .....	224
6.8	组合化学 .....	224
	参考文献 .....	225

## **第 7 章 常用吸附剂** **227**

7.1	活性炭 .....	228
7.1.1	活性炭的制造方法 .....	228
7.1.2	活性炭的结构 .....	232
7.1.3	实用吸附装置 .....	234

7.1.4	活性炭的用途 .....	234
7.1.5	其他活性炭物质 .....	238
7.2	硅胶 .....	241
7.2.1	硅胶的制造方法 .....	242
7.2.2	多孔结构的形成过程 .....	243
7.2.3	硅胶的性质 .....	245
7.2.4	杂质的影响 .....	250
7.2.5	热性质 .....	251
7.2.6	吸附热 .....	252
7.2.7	硅胶的用途 .....	252
7.2.8	其他胶体状二氧化硅 .....	253
7.3	沸石 .....	255
7.3.1	天然沸石 .....	255
7.3.2	人造沸石——分子筛 .....	256
7.3.3	高硅沸石——ZSM-5 .....	262
7.3.4	有序中孔二氧化硅——MCM41、FSM16 ...	263
7.3.5	其他沸石型物质 .....	264
	参考文献 .....	265

中文索引	—————	<b>267</b>
英文索引	—————	<b>273</b>



# 第 1 章

---

## 吸 附 现 象

---

### 1.1 发展历史

自然界充满了吸附 (adsorption) 现象。例如，地球自形成以来，虽然有大量的无机物胶体和有机物胶体从河川流进海洋，但由于这些胶体粒子在吸附离子后发生凝聚和沉淀，海洋才没有变成一个巨大的沼泽，并始终保持蔚蓝色。另一方面，随着人类活动的不断扩大和增强，这些堆积在河口和湖泊中的沉淀变成胶状污泥，散发出恶臭，成为一个严重的环境问题。

吸附现象在很久以前就被人们利用。据说在古埃及王国，使用最古老的吸附剂对棉、丝等动植物纤维进行染色，鞣革，用木炭、骨炭对酒，水和砂糖等饮料和食品进行脱色

精制。在东亚，与吸附有关的最早的古迹是中国长沙市十几年前发现的贵族古墓——马王堆。这个古墓修建于公元前178年，古墓结构为里面4层木棺，木棺外面放置5t木炭，木炭周围再用白陶土防水。由于采用了这些完美的保护措施使得墓中的尸体和随葬品在经历了2000多年的漫长时间后依然保持着令人难以置信的完好状态。在日本，京都皇宫的地板下也铺了很厚的木炭。

C. W. Sheele (1773年) 第一个对木炭吸附气体的现象进行了科学观察，A. B. Fontana 在1777年报道了木炭脱除气体后能吸附一定量的其他气体。此后，因提出 phlogiston<sup>①</sup> 学说而广为人知的 J. Priestley 和结晶学家 M. E. Mitscherlich 等许多科学家出于科学兴趣和防止毒气等实用目的，广泛研究了各种物质对许多气体和液体的吸附性质。欧美在1920年、日本在1930年，吸附已开始成为一个独立的科学体系，出版了许多有关吸附的著作<sup>[1,2]</sup>。1890年前后开始工业化生产活性炭。进入到20世纪，气体吸附研究越来越进步。在第一次世界大战的时候，活性炭被用于防毒面具。美国生产了大量硅胶用于潜水艇内部的干燥。在1910年，日本东京和京都两地的科学家开始积极研究胶体界面。1940年发现了人造沸石 (synthetic zeolite) 的制造方法。在第二次世界大战期间，吸附研究被迫停止。在1950年，随着世界经济的复兴，科学和技术都取得了飞跃发展，界面科学也开始成为一个完整的学科。此前，通常认为物质是由原子、离子和分子等基本粒子无限排列组成，本

① phlogiston, 燃素。——译者注

体 (bulk) 内部不存在界面。与这个假想的抽象概念相反, 现代界面科学则把被界面包围的、只有有限大小的实际物质 (物体) 作为研究对象。

实际的液体和固体总是被表面 (surface, 气-固和气-液界面) 或者界面 (interface, 不同相的交界面) 所包围。如图 1-1 所示, 固体或液体内部的分子、离子和原子都受到周围粒子各向同性的引力和斥力。要切断这些粒子间的作用力制造新的表面, 就必须做功, 因此, 表面具有切断功即表面张力 (surface tension)。暴露在表面上的粒子受到内向力的作用, 这个力与表面垂直, 如图 1-1 中虚线箭头所示。因此, 物质的表面性质与本体性质不同。当把固体逐步分割成为微粒子时, 如粒径大约为  $1\text{nm}$  (这种胶体称为亚胶体<sup>①</sup>), 在一个粒子所包含的分子中, 有一半分子是表面分子。由于这些胶体粒子聚合体的半数粒子表现出与本体不同的性质, 所以胶体粒子聚合体的性质如熔点、溶解度和蒸气压显著不同于宏观的凝聚状态 (condensed state) 的基本常数。当粒径进一步减小到成为自由分子时, 宏观状态的物质性质就完全消失。随着界面科学 (interface science) 的发展, 人们已经越来越认识到掌握界面科学知识对于理解即使是表面积较小的宏观粒子的性质也是很重要的。从 20 世纪后半叶开始, 人们逐步从“实际存在”的角度认识物质。可以说界面科学填补了分子和宏观物质之间的断沟。

① 亚胶体, 即 subcolloid, 介于胶体和低分子之间的纳米粒子。——译者注

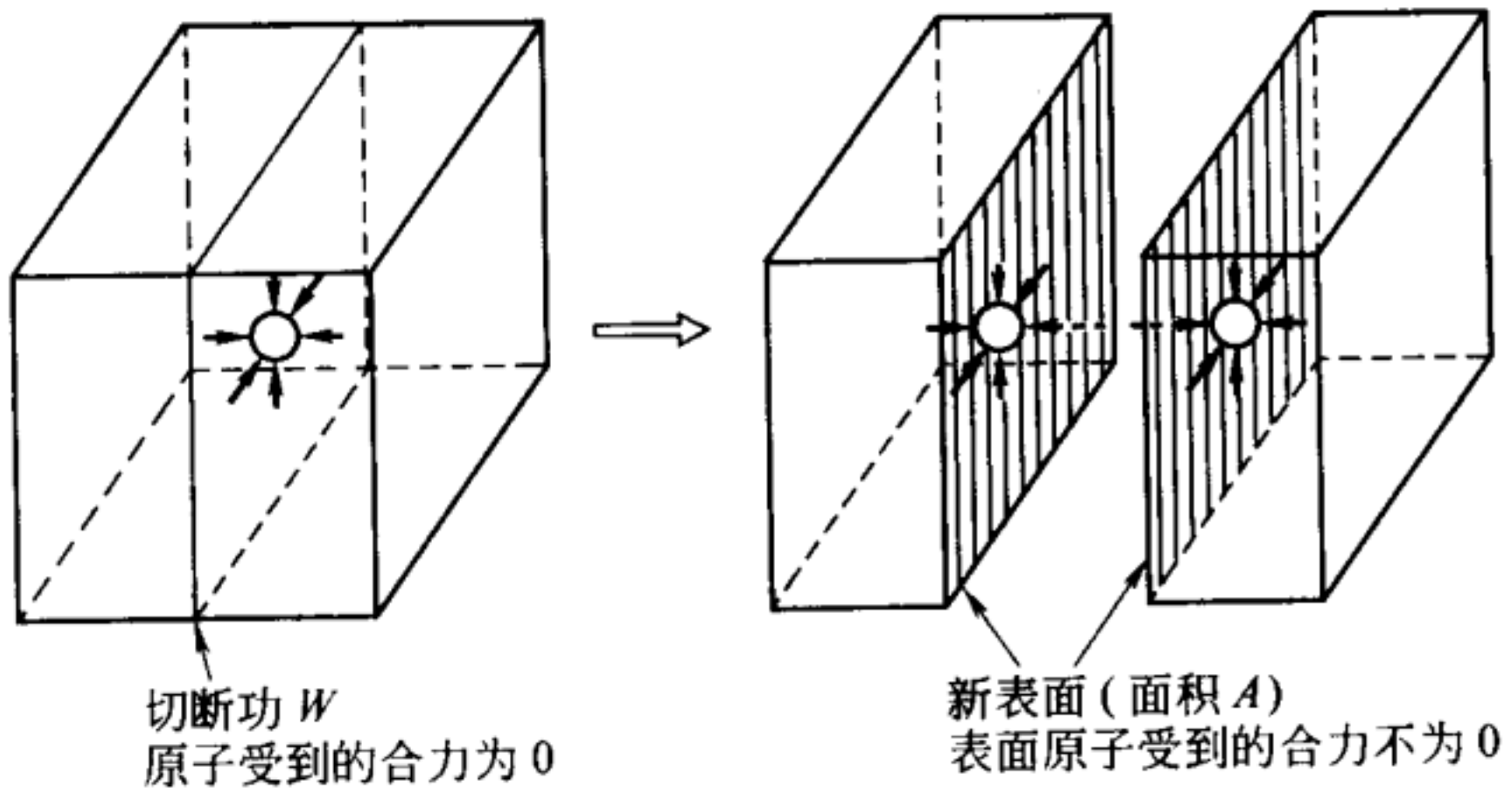


图 1-1 表面和本体内部原子间力的差异

## 1.2 吸附现象的利用

在现代，生活中和工业上都直接或间接利用了吸附现象。吸附已渗透到人们生活的各个角落，为现代繁荣做出了许多贡献。下面列举几个例子。

① 吸附剂在古时候就用于气体和液体的干燥、精制和分离，如空气除湿、酒和砂糖等食品的脱色。现代吸附技术更加发达，例如分离空气中的氧气和氮气不是采用液化空气分别蒸馏，而是用人造沸石和活性炭作分子筛吸附剂通过常温变压吸附法（pressure swing adsorption, PSA）进行分离，这种方法装置简单，纯度达到 99% 以上。

② 对吸附剂进行表面改性控制吸附性能，做成吸附柱用于吸附分离 DNA、微量气体和液体成分。各种气相、液相色谱被广泛应用于定性分析，是当今分析科学最普通的方法，也是重要的工业分离和精制技术。

③ 在以前，使用胶体粉末的工业，如涂料的调色，只

能依靠熟练工人的经验。在今天，由于吸附科学技术的进步，不仅化学工业，其他许多粉末产业也都能够自如地使用微粉末。在颜料和染料（是涂料、印刷、化妆品的主要原料）、磁性材料（如磁带和软盘等）、陶瓷材料（用于电子、机床和耐热保温）、合成树脂改性添加剂（用于电子复印炭粉）、表面精加工等各个方面都取得了非常惊人的发展。

④ 关于医学材料对人体内成分的吸附及其亲和性的研究也取得了进步，人造牙齿、人造骨、人造血管、人造脏器以及人工透析、生物膜和合成膜都达到了实用水平。

⑤ 随着人口的增加和工业的发展，自然环境也显著恶化。在日本，由于人们的居住地都集中在平原，环境恶化特别严重，因此，各种废气、工厂废水和生活废水的处理技术都取得了飞速发展，领先世界。

如上所述，吸附是一种与生活密切相关的重要现象。为了开发新材料及其新用途，需要利用吸附量、热力学、光谱学和显微镜等各种测试技术认识固体表面与吸附的相互作用，加深对固体表面与吸附现象的综合理解。这也是提高产品附加值的关键。

虽然气相-液相界面、液相-液相界面的吸附现象在界面活性剂和溶液结构中进行了广泛研究，有许多的解说书籍；固相-气相、固相-液相、固相-固相等固相界面的吸附现象的研究最近也取得了飞速发展，出版了许多专业书籍，但是，关于固体界面吸附的综合入门书即使在国际上也很少。《吸附科学》综合介绍了固相-气相和固相-液相界面的吸附现象。本书简单易懂，希望能成为初学者的入门书。在本章的最后列出了有关固体表面、吸附、催化剂和粉末等学术杂



志、解说杂志<sup>[3]</sup>以及各种学会<sup>[4]</sup>、解说书籍<sup>[5]</sup>，供读者参考。

### 1.3 吸附概念

吸附 (adsorption) 是指在固相-气相、固相-液相、固相-固相、液相-气相、液相-液相等体系中，某个相的物质密度或溶于该相中的溶质浓度在界面上发生改变（与本体相不同）的现象。几乎所有的吸附现象都是界面浓度高于本体相（正吸附：positive adsorption），但也有些电解质水溶液，液相表面的电解质浓度低于本体相（负吸附：negative adsorption）。被吸附的物质称为吸附质 (adsorbate)，具有吸附作用的物质称为吸附剂 (adsorbent)。吸附质一般是比较吸附剂小很多的粒子如分子和离子，但也有和吸附剂差不多大小的物质如高分子。国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 建议把处在本体中的吸附质（即没有被吸附）称为“adsorptive”，但日语中没有对应的术语。可以根据吸附量、吸附作用力、吸附层结构表征 (characterize) 和研究吸附状态，但吸附量是表征吸附状态的最基本参数。

吸附量与气相压力或液相溶质浓度和温度有关，是吸附剂的基本性质。在温度一定时，吸附量与压力（气相）或者浓度（液相）的关系称为吸附等温线 (adsorption isotherm)，吸附等温线是表示吸附性能最常用的方法，吸附等温线的形状能很好地反映吸附剂和吸附质的物理、化学相互作用。第3章将详细介绍由不同吸附质和吸附剂得到的各种形状的吸附等温线。在压力一定时，吸附量与温度的关系

称为吸附等压线 (adsorption isobar)。吸附量一定时, 压力与温度的关系称为吸附等量线 (adsorption isostere)。由吸附等量线可以获得微分吸附热 (differential heat of adsorption)。

像水吸收溶解 (dissolution) 气体、浓硫酸吸收溶解水、钚金属吸收 (occlusion) 氢、橡胶吸收油发生溶胀 (swelling), 这些现象都是一个相中的物质或者其中的溶质穿过界面溶解在另一相中, 称为吸收 (absorption) 或扩散 (diffusion)。在不发生化学反应的情况下, 吸收的量与气体压力 (或分压) 或液体浓度成正比 (Henry 定律)。吸附和吸收同时发生就称为 sorption (吸附/吸收)。在 1930 年以前, 虽然知道木炭和硅胶能吸进大量气体或溶质, 但因为当时还没有充分认识这些物质的多孔结构, 所以被称为吸收。即使在现在, 欧洲还有相当部分人把吸附叫做 sorption, 而不叫 adsorption。此外, 还往往把离子交换、沸石 (第 7 章) 和晶体中含结晶水、淀粉和蛋白质的水合作用都称为吸附。

对于氧化钙与二氧化碳反应生成碳酸钙, 由于二氧化碳发生了化学变化, 所以不叫吸附。但是, 也有像催化反应那样同时发生吸附和反应的情况。

吸附质离开界面引起吸附量减少的现象叫脱附 (desorption)。从动力学观点看, 吸附质分子或离子在界面上不断地进行吸附和脱附, 当吸附的量和脱附的量在统计学上 (时间平均) 相等时, 或者经过无限长时间也不变化时就叫吸附平衡 (adsorption equilibrium)。在与吸附相同的物理、化学条件下, 让被吸附的物质发生脱附, 脱附量与吸附量相

等就是可逆吸附 (reversible adsorption)。在本书中,除了第2章的氢键吸附和极微孔上的吸附外,吸附力都不是很强,温度稍微提高就完全脱附,这种吸附称为准可逆吸附 (quasi-reversible adsorption)。不可逆吸附 (irreversible adsorption) 是指即使升高温度 (在吸附剂不发生变化的温度范围内), 吸附质也不脱附。对可逆吸附和准可逆吸附, 吸附剂-吸附质的界面相互作用较弱; 对不可逆吸附, 相互作用强, 大多发生了化学变化。有时也把弱吸附叫做物理吸附 (physical adsorption), 把强吸附叫做化学吸附 (chemical adsorption, chemisorption)。氢键吸附属于物理吸附还是化学吸附还不是很明确, 因情况而异。下章将介绍吸附相互作用力。对于气相-固相吸附, 只有吸附剂-吸附质和吸附质-吸附质之间的相互作用; 对于液相吸附, 还有溶液内的溶剂分子-吸附质分子、溶剂分子-吸附剂界面的相互作用, 后者也叫溶剂与溶质的竞争吸附 (competitive adsorption)。

## 1.4 固体表面形状

吸附了分子的真实固体表面几乎都不是清洁的理想表面 (ideal surface)。所谓理想表面是指像单晶体那样, 表面非常完整和理想 (假想)、表面结构有序 (ordered)、物理性质和化学性质均匀 (homogeneous)。实际固体表面具有各种不均匀性 (heterogeneity)。晶体在成长过程中由于夹杂, 产生各种晶格混乱 (disorder), 晶体表面有台阶或螺旋位错等各种缺陷, 平坦表面、凹坑、棱、尖角处的原子所处的环境各不相同, 表面吸附势也不同。吸附剂是微细粉末和胶体

状态时，吸附性质更为显著。

非晶体 (non-crystal)，又叫玻璃态 (glass) 或无定形固体 (amorphous solid)，它们的原子排列不规则、无序，含有孔或者表面凹凸不平。无定形固体的结构模型是亚胶体状的微结晶的聚集体或是原子尺度上的短距离无序态的过冷液体。

用光学显微镜、透射或扫描电子显微镜 (transmission/scanning electron microscope, TEM 和 SEM)、扫描探针显微镜 (scanning probe microscope, SPM) 可以观察到这些表面的二维几何形状和三维近似形状。特别是微粉末的形状，还只能得到二维投影像和电子以一定角度照射金属气体后产生的阴影。对“fractal”<sup>①</sup> 表面，表面的凹凸不平接近分子大小，只能根据具有各种弱相互作用的同族分子的吸附量对表面的凹凸程度进行统计分析。

## 1.5 表面的物理化学状态

如果像图 1-1 那样分割固体和液体，切断物质内部原子、分子或离子间的引力和化学键 (chemical bond) 制造新的界面就必须做功。在单位面积上所做的功  $W$  与新表面的表面积  $A$  之间的关系为：

$$W = \sigma \times 2A \quad (1-1)$$

比例常数  $\sigma$  为界面张力 (interface tension)，表示固体或液体分子间力的大小。

① fractal，分形。——译者注

由式 (1-1) 可知, 界面上分子的能量不同于物质内部的分子, 表面积越大 (粒径越小), 具有的表面能  $W$  就越大。

物质是微粒子时, 单位质量的物质表面积反比于微粒子的粒径。举一个简单例子。把密度为  $\rho$  的 1mL 立方体均分成边长为  $d$ cm 的立方体 (这种大小相等的粒子的聚集体叫做单分散系, monodispersion), 则 1g 粉末的总表面积  $A$  为:

$$A = 6/\rho d \quad (1-2)$$

如果知道表面积  $A$  和密度  $\rho$ , 根据式 (1-2) 可求平均粒径。粒子直径在几个纳米 (亚胶体状态) 时, 表面积高达  $10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这时, 暴露在一个粒子表面上的原子、分子和离子数约占一个粒子总原子数的一半。这种情况下, 胶体粒子的特征类似于分子状态, 一个粒子大约具有  $3/2kT$  的热运动能 (即 Brown 运动), 并表现出很显著的特性, 如表面能大, 吸附性强, 吸附分子的表面扩散能低, 表面电荷多。如果宏观固体的表面积可以忽略, 假设它的表面性质类似于胶体粒子, 那么研究胶体的表面性质将有助于理解宏观固体表面的物理化学性质。

由于表面粒子暴露在外表面, 所以化学性质活泼, 容易同吸附分子作用发生分解和氧化还原反应, 还能形成与本体不同的表面电子能级。本体内部的杂质离子、原子和分子能够从本体内往表面上缓慢自扩散 (self diffusion) (图 1-2), 在表面聚集 (aggregate), 形成更稳定的状态, 使表面杂质浓度高于本体内部。表面存在电负性 (electronegativity) 或离子价不同的杂质离子或杂质原子时, 能够推动或阻碍母

体离子的表面扩散，形成电子过剩 (electron excess) 即电子给体 (electron donor) 或电子不足 (electron deficient) 即电子受体 (electron acceptor) 等特异吸附位 (specific adsorption site)，发生电荷转移型吸附相互作用。

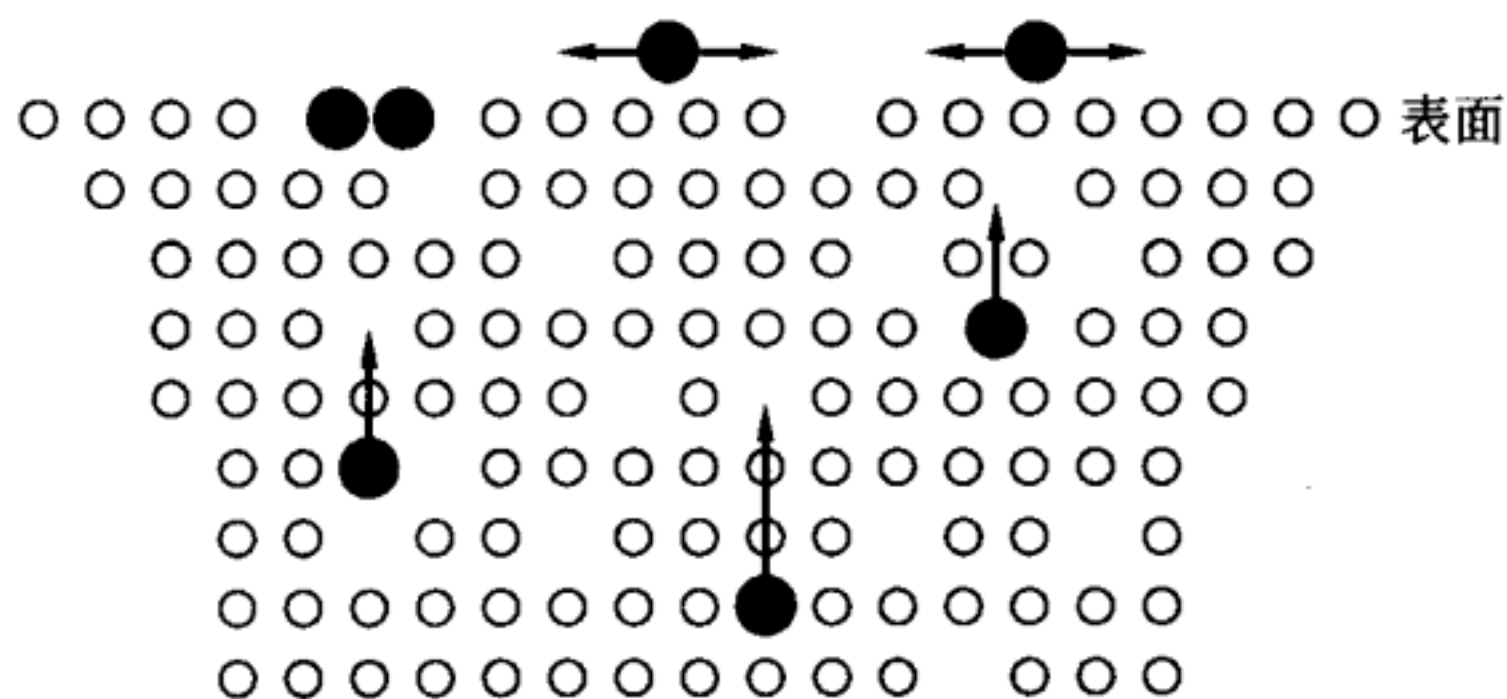


图 1-2 杂质原子的运动

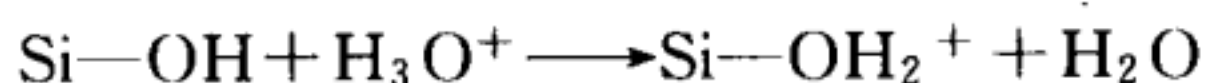
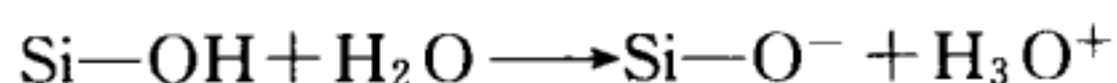
○ 组成离子；● 杂质；→ 离子扩散

固体表面存在很多的  $M-OH$ 、 $M-NH_2$ 、 $M-CO$ 、 $M-COOH$  等表面官能团 (surface functional group)， $M$  表示金属、碳或硅等原子。它们能够成为吸附质的吸附位 (adsorption site)，发生电荷转移型吸附，有时还发生化学反应。另外，由于粒子之间的接触，官能团的相互作用 [例如氢键 (hydrogen-bond)] 还会引起微粒子聚集。

在一定温度、时间和气体条件下，通过机械粉碎和研磨作用，晶体表面容易变为非晶体表面。晶体和非晶体表面的离子、原子、分子和吸附质分子的晶格作用比物质内部离子、原子和分子的晶格作用小，当表面存在碱性离子或水分子时，容易发生二维表面扩散 (surface diffusion)，在表面生成金属原子簇 (cluster) 和微结晶，在本体熔点温度的  $1/2$  时，这些微粒子产生表面扩散和熔聚，这种现象叫烧结

(sintering)。烧结机理是陶瓷成型技术的核心。微粒子相互熔聚和结晶生长造成粒子粗大化的现象即使在较低温、加压和加湿等化学物理条件下经长时间存放后也常发生，特别是胶体状微粉末在存放过程中受湿汽和杂质离子的影响发生结块，使粒子形状、大小和孔结构也发生变化。因此，粒子越细小，表面状态对物质形成过程的影响就越大。

在绝缘性能不同的两种物质（电介质）的界面上，由于表面电子能级不同，感应出正的或负的静电荷，构成表面电荷。当表面存在官能团时，由于发生如下反应：



因此，表面电荷的种类和带电量的大小随着官能团种类、介质 pH 值和离子的吸附发生变化。粒子带电可以使分散系稳定或分散系凝聚，带电粒子在水管壁吸附导致水管堵塞，粉尘放电引发爆炸事故。

表面存在含偶极矩（electric dipole moment）的官能团时叫做极性表面（polar surface），极性表面与极性分子（含偶极矩的分子）有较强的相互作用。特别把与水分子有强相互作用的表面叫做亲水性表面（hydrophilic surface），否则就是憎水性表面（hydrophobic surface）。一般地，把同溶剂有亲和性的表面叫做亲液性表面（liophilic surface），没有亲液性的表面叫做憎液性表面（liophobic surface），同时具有亲水性和亲液性的表面叫两亲性表面（amphiphilic surface）。

电子过剩型表面或电子不足型表面能分别同接受电子或供给电子的分子（如含  $\pi$  轨道的芳香族化合物分子）产生很

强的吸附，形成电荷转移型络合物 (electron transfer complex)。表面含过渡族元素 (transition element) 时，原子内未充满的 p 和 d 轨道 (orbital) 或杂化轨道 (hybrid orbital) 上的未成对电子和吸附分子形成配价键轨道 (bonding orbital) 生成吸附型络合物 (adsorption complex)。吸附还引起被吸附分子的分子轨道 (molecular orbital) 发生变化，形成处在活化状态 (activated state) 的反应中间体，发生异相催化 (heterogeneous catalysis) 反应。

## 1.6 多孔体和细孔

在天然物质和人造物质中，多孔体特别多。像砂岩之类的水成岩，轻石之类的火山岩和火山灰或者由火山灰形成的水铝英石、黏土、木材，合成建材、水泥、瓦和红砖等建筑材料，无机和有机绝热保温材料，天然纤维和合成纤维等衣料，面包、饼干、一些干燥保存的食品，霰等都是多孔体。工业材料中的催化剂载体、硅胶、活性炭和沸石等吸附剂，过滤剂，复写纸的微胶囊，绝热材料，衣料等都利用了多孔性质。因此，掌握多孔体的结构和性质是很重要的。

固体表面由于各种原因总是凹凸不平的，凹坑深度大于凹坑直径就成为孔 (pore)。有孔的物质叫做多孔体 (porous material)，没有孔的物质是非孔体 (nonporous material)。多孔体具有各种各样的孔直径 (pore diameter)、孔径分布 (pore size distribution) 和孔容积 (pore volume)。

根据孔的结构分为有序孔和无序孔。有序结构孔往往存在于晶体内部，孔形状和直径一定。像第 7 章介绍的天然沸



石和人造沸石，即使脱去包含的结晶水，晶体结构也不破坏，晶体内部的孔结构仍然保持有序。黏土具有二维层状结构，吸附使层间距离增加，黏土发生膨胀。这些有序孔的孔直径一般为分子大小。含有序中孔的二氧化硅，孔直径比分子大，孔为蜂窝状。

无序孔有几种形式。硅胶和水泥中的孔是由胶体粒子聚集体之间的空隙构成的；轻石、发泡树脂和面包中的孔是由内部产生气体形成的；硅酸钠玻璃和缓冷分相的硼硅酸玻璃中的孔是用酸腐蚀并溶解出其中的钠和硼酸形成的。在硅胶和水泥中，胶体粒子的聚集状态受物理和化学条件控制，即使物质的组成相同，孔径、孔的三维分布、孔容积分布和总孔容积也有很大差别。

孔的吸附行为因孔直径而异。对于超微孔 (supermicropore) 和极微孔 (ultramicro-pore)，孔径是分子直径的几倍，在吸附时，孔壁包围吸附分子，孔内 van der Waals 吸附势非常强。对于中孔 (mesopore) 和大孔 (macropore)，孔径比吸附分子直径大 10 倍以上，发生经典的毛细管凝聚。根据孔的形状，有时还出现吸附滞后 (adsorption hysteresis)，这是指吸附等温线和脱附曲线在相对压力从 0.3 到饱和蒸气压时，吸附平衡状态不一致的现象。

IUPAC (manual of symbols and terminology, 1972 年) 以氮分子 (吸附质) 的有效平均分子直径作基准提出了一个孔的分类方法。但国际上通用的分类方法见表 1-1。

此外，把微粉末填充到孔里面，粒子 (粉末) 间的空隙 (void) 也构成孔。虽然在粒径小、填充密度 (packing density) 大时形成小孔，但一般都是形成大孔。分子能从

表 1.1 孔的分类

极微孔 (ultramicropore)	<1.5nm
超微孔 (supermicropore)	0.5~2.0nm
中孔 (mesopore)	2.0~50nm
大孔 (macropore)	>50nm

外部进入的孔叫做开孔 (open pore), 分子不能从外部进入的孔叫做闭孔 (closed pore)。

根据采用不同的体积, 含孔物质的密度有几种形式。用质量除以不包括孔容积 (但包括闭孔容积) 在内的体积得到真密度, 除以包含孔容积的体积则得到表观密度 (apparent density), 除以包含粉末粒子间隙的体积就叫容积密度 (bulk density)。由于在测量真密度时必须使用由液体或气体吸附测得的孔容积, 所以, 孔径和探针分子的大小直接影响真密度的测量值。单位质量的孔容积叫做物质的孔容积 (pore volume,  $V_P$ ) 或孔隙率 (porosity)。

## 参考文献

- 1) W.D. Bancroft, "Applied Colloid Chemistry", New York (1926).  
E. Hückel, "Adsorption und Kapillarkondensation", Leipzig (1928).  
H. Freundlich, "Kapillarchemie", Leipzig, (1930).  
E.K. Rideal, "An Introduction to Surface Chemistry", Cambridge (1930).  
J.W. McBain, "The Sorption of Gases and Vapours by Solids", London (1932).  
N.K. Adam, "The Physics and Chemistry of Surfaces", Oxford (1938).
- 2) 鮫島実三郎, "膠質学, 上・下", 養華房(1933).  
[コロイド学の中で吸着現象を日本で初めて幅広く取り上げた]  
堀場信吉, "触媒作用の理論", 修教社(1938).  
[吸着作用や表面反応を詳しく解説した]
- 3) 吸着現象に深い関係をもつ学術雑誌を以下にあげる.  
"セラミックス" など, 窯業学会.  
"触媒学会誌" など, 触媒学会.  
"表面" (総説, 解説), 広信社.  
"Surface Control & 表面設計" (総説, 解説), 近代編集社.

"Langmuir", American Chemical Society.

"Adsorption Science & Technology", Multi-Science Publishing Co., U.K.

"Colloids & Surfaces", Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

"Journal of Colloid & Interface Science", Academic Press, New York.

"Physical Chemistry & Chemical Physics" [1991年まで Journal of Chemical Society, Faraday Transaction], Chemical Society], London.

最近はこのほかにも吸着に深く関係した、数年に1度の定期的国際会議 [Fundamentals of Adsorption (FOA), Characterization of Porous Solids (COPS)], その論文集や刊行物、学会の講演集、Proceedingなどが非常に増加し、枚挙に暇がない。そのほか色材、化学工学、薬学、膜学、医学、複合材料、熱測定などの関連する分野の学会誌にも吸着に関連した論文は多い。

- 4) 日本吸着学会, イオン交換学会, 日本セラミックス協会, セオライト学会, 日本触媒学会, 粉体工学会, 日本表面科学会, など.
- 5) "吸着技術", ブラッカー, 織田孝, 江口良友訳, 広川書店(1961).  
 "吸着", 慶伊富長, 共立全書(1965).  
 "吸着及び吸着剤", C.L. Mantell, 柳井弘, 加納久雄訳, 技報堂(1969).  
 "吸着剤", 経営開発センター(1976).  
 "吸着の基礎と設計", 北川謙一, 鈴木浩, 横書店(1977).  
 "吸着工学要論", 柳井弘, 共立(1977).  
 "多孔材料", 近藤連一, 技報堂(1978).  
 "吸着剤, 吸着装置の設計", 柳井弘, 技報堂(1982).  
 "圧カスイングサイクルシステム", 鈴木謙一, 北川浩, 講談社(1983).  
 "コロイド科学", 日本化学会編, 東京化学同人(1997).  
 "表面科学シリーズ", 丸善(1999).  
 "吸着と赤外線吸収スペクトル", L.H. Little 著, 長谷川正知, 原納淑郎, 松下薫一訳, 化学同人(1971). [絶版; その当時までの固体表面吸着現象を収集詳述してある]  
 "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", M.L. Hair, Marcel Dekker (1967).  
 "The Surface Chemistry of Solids", S.J. Gregg, Chapman Hall (1965).  
 "The Dynamic Character of Adsorption", J.H. de Boer, Clarendon Press, (1968).  
 "The Theory of Adsorption and Catalysis", A. Clark, Academic Press (1970).  
 "Adsorption and Desorption Phenomena", F. Ricca, Academic Press (1972).  
 "Characterization of Powder Surfaces", G.D. Parfitt, K.S.W. Sing Ed. Academic Press (1976).  
 "Introduction to Powder and Surface Area", S. Lowell, Wiley (1979).  
 "Adsorption, Surface Area & Porosity", S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Academic Press, (1982). [物理的立場から固体表面の吸着現象, 表面積, 多孔性と解析]  
 "Powder Surface Area and Porosity", S. Lowell, J.E. Shields, Chapman and Hall (1984).  
 "Adsorption by Powders & Porous Solids", F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Academic Press (1999).

## 第 2 章

---

# 吸 附 作 用

---

吸附现象是吸附剂和吸附质之间发生的相互作用。吸附剂和吸附质的种类有很多，它们的性质各不相同，吸附剂和吸附质的不同组合决定了不同的吸附相互作用。这种吸附相互作用大致分为以下 7 种。下面根据能量从小到大介绍。

### 2.1 London 色散力

固体表面原子和吸附质分子之间或吸附质分子相互之间彼此靠近时，吸附质分子和表面原子的原子核由于同周围轨道的电子产生相对振动，发生瞬间极化，并诱导邻近原子产生极化，在这两个极化原子之间存在约  $10^4 \text{ J/mol}$  的弱的电相互作用力 [London 色散力 (London dispersion force)]。

力的大小与  $r^{-6}$  成正比,  $r$  表示原子间的距离。原子核外的电子数越多、原子量和原子序数越大, 则原子或分子的色散力就越大。同样, 吸附分子之间彼此靠近时, 它们之间也产生色散力, 对吸附产生影响。所有物质之间都存在色散力相互作用。设原子核间的距离为  $r$ ,  $a$  为色散力系数,  $b$  为物质相互靠近时的斥力系数, 势能曲线  $U(r)$  由 Lenard-Jones 公式表示:

$$U(r) = -ar^{-6} + br^{-12} \quad (2-1)$$

势能曲线如图 2-1 的实线。

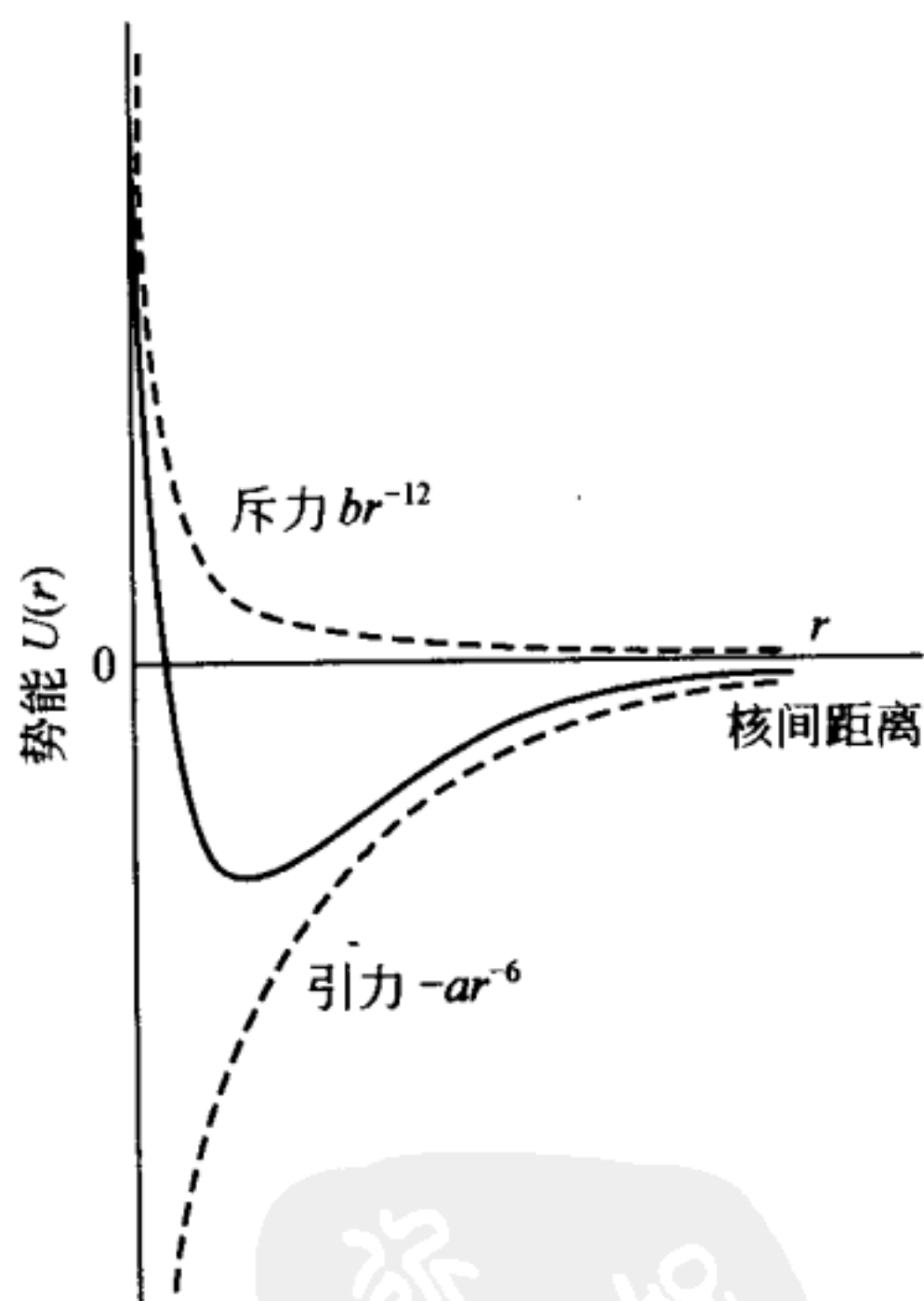


图 2-1 势能曲线

## 2.2 偶极子相互作用

在吸附质分子中, 或者是电负性 (电子亲和性) 不

同的表面原子在形成化学键时，电荷偏向电负性大的原子。若偏移的电荷量为  $+e$ 、 $-e$ ，两种电荷的中心距离为  $r$ ，则在两个结合原子之间产生的电矩  $\mu = er$ ，称为键矩 (bond moment)。这种表面偶极子或具有表面极性官能团的键矩与偶极性吸附分子发生相互作用 [偶极子相互作用 (electric dipole-dipole interaction)]，这种作用正比于  $r^{-3}$ ，比 London 色散力小。吸附分子或表面分子中有一方存在偶极矩时，都能诱导对方分子产生偶极矩，发生弱相互作用。

### 2.3 四极子相互作用

表面相邻的原子团发生电荷分布偏移，形成如图 2-2 的四极子，这时的电位等高线是马鞍形，形成四极矩。具有四极矩的吸附质分子与表面的四极子发生吸附相互作用，这种四极子相互作用 (electric quadrupole interaction) 力比偶极

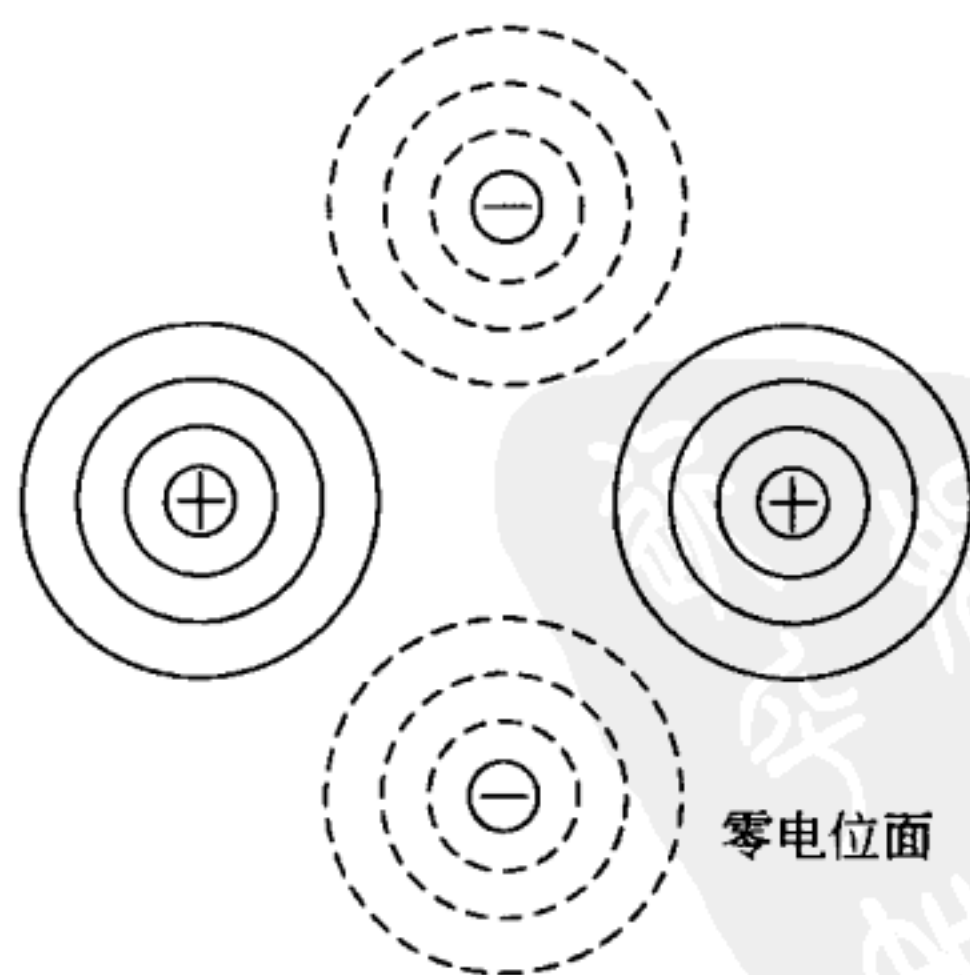


图 2-2 表面四极矩模型

子相互作用力更弱。例如，含四极子的氮分子吸附在含四极矩的石墨表面时，与只有 London 色散力时相比，氮分子的取向具有各向异性。这时吸附分子的截面积为  $0.13\text{nm}^2$ 。当氮分子在不含四极矩的表面上吸附时，由于这时的 van der Waals 力没有方向性，氮分子近似为球形，截面积为  $0.162\text{nm}^2$ 。因此，在测量石墨比表面积时，为了提高测量结果的可靠性，必须把由氮分子测得的比表面积和由氩分子（不含四极矩）测得的比表面积进行比较和分析。磁相互作用更弱，作用距离极短，可以忽略。上述的 London 色散力、偶极子作用和四极子作用总称为 van der Waals 力。

## 2.4 静电力

与单原子分子形成  $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ … 不连续的电子能级不同，固体内有许多原子，这些原子的能级互相扰动，形成一个连续的能带。如图 2-3 (a) 所示，金属 A、B 都形成几个能带，电子要跑到真空中需要一定的功函数  $W_A$ 、 $W_B$ 。当金属 A、B 相互接触时，能级发生很小的移动，使金属 A、B 中导带电子的最高能级——费米能级相等，这样在表面形成如图 2-3 (b) 所示的接触电位差。

当绝缘性固体或绝缘性液体之间相互接触时，在界面产生静电荷，虽然电量很小，但能产生高达几千伏的强电场。电位的发生机理还不太清楚，但可以根据电荷的正负顺序将不同绝缘体的接触电位排序，见表 2-1，这个经验序列叫“带电序”。因此，固体界面常常带电。在

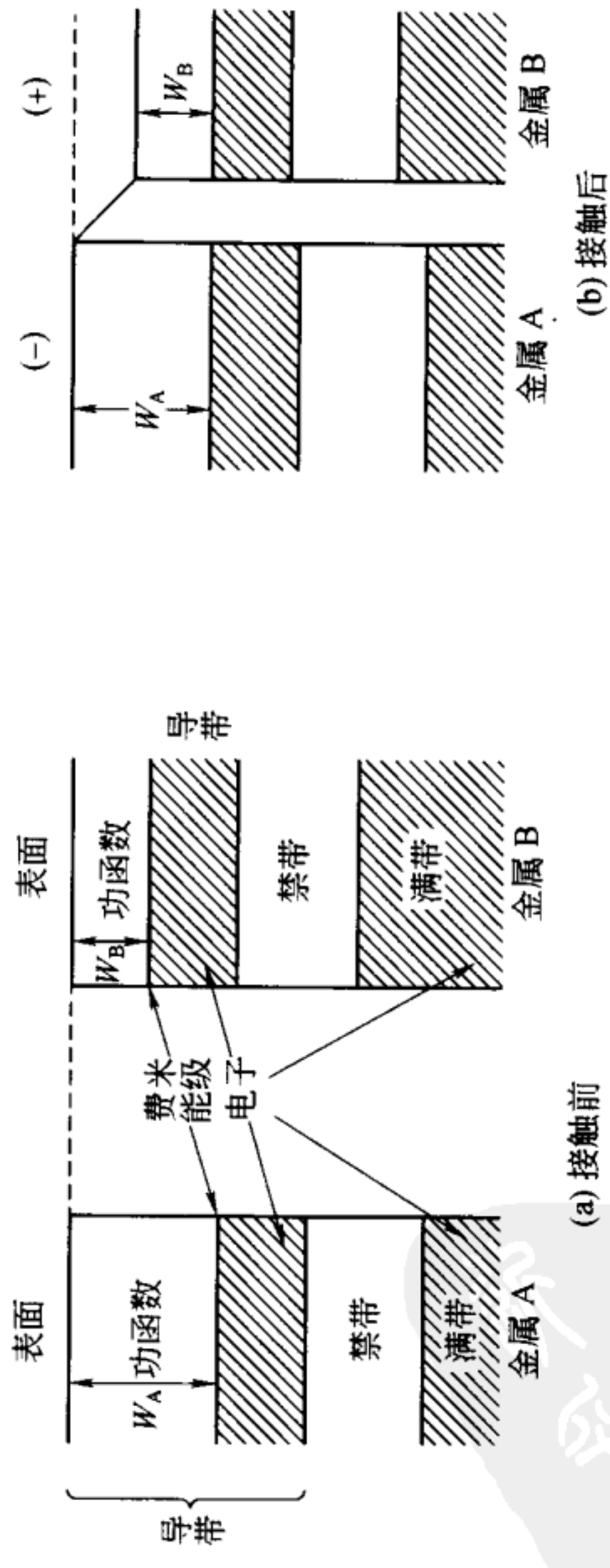


图 2-3 固体表面电位的形成

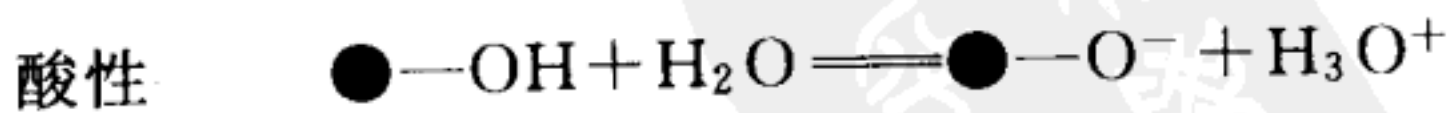
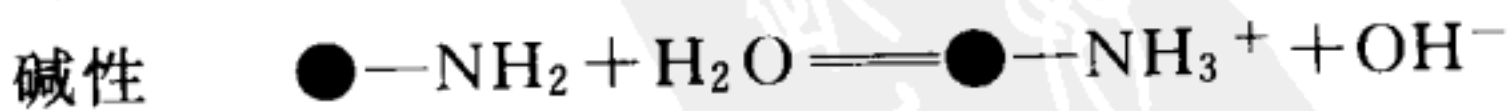


吸附质和吸附剂之间或吸附剂相互之间也产生静电引力或静电斥力，这种力是长距离弱相互作用 [静电力 (electrostatic force, Coulomb force)]。因此，胶体中带异号电荷的粒子之间或不带电荷的粒子之间容易聚集，这也是乳浊液 (emulsion) 和悬浊液 (suspension) 稳定分散的主要原因。

表 2-1 带电序 (任何两种物质接触，在前面的物质带正电，在后面的物质带负电)

(+)	聚苯乙烯
含石英微粉末的硅橡胶	酚醛塑料
硼硅酸玻璃	环氧树脂
聚甲基丙烯酸甲酯	丁腈橡胶
乙基纤维素	天然橡胶
尼龙 66	聚丙烯腈
食盐	硫磺
甲醛树脂	聚乙烯
羊毛	聚氯乙烯
丝	聚四氟乙烯塑料
醋酸纤维素	(-)
聚氨酯橡胶	

当固体表面有酸性位或碱性位时，表面就带正电或负电。例如表面有酸性官能团或碱性官能团时，用●表示水溶液中的固体表面：



于是固体表面就带正电或带负电。溶液的酸性取决于它们的酸常数。这种表面也是离子吸附位或离子交换位。在电

解质水溶液中，粒子的表面电荷吸引电解质离子，形成双电层，如图 2-4 所示。给这种粒子加上电场  $E$ ，粒子就以速度  $V$  朝异号电荷方向运动，这种现象叫电泳 (electrophoresis)。设水溶液的介电常数为  $\epsilon$ ，黏度为  $\eta$ ，有效表面电位为  $\zeta$ ，则：

$$V = \frac{E\epsilon\zeta}{4\pi\eta} \quad (2-2)$$

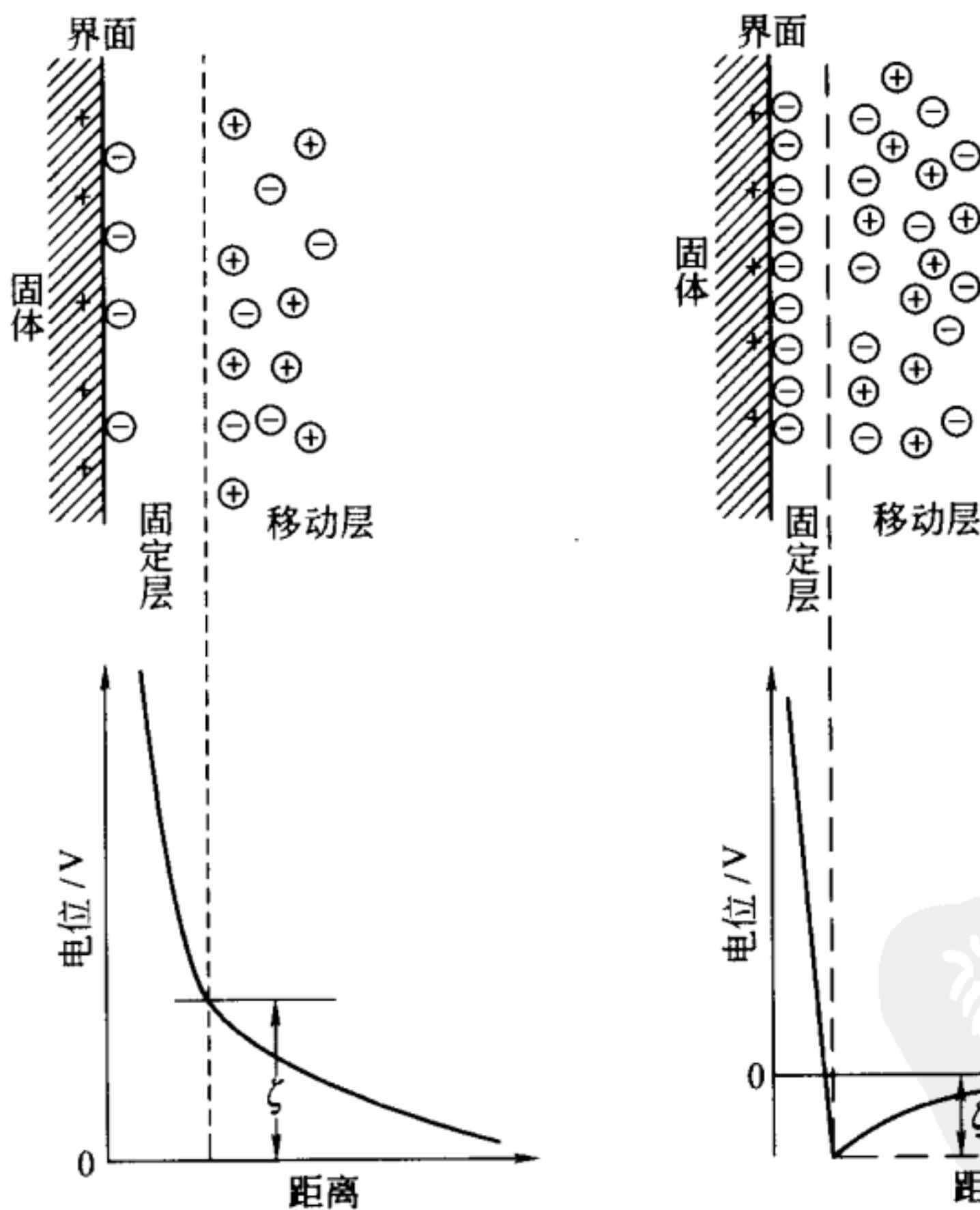


图 2-4 固体表面的双电层

$\zeta$  电位按式 (2-2) 或图 2-5 那样随着水溶液 pH 值变化。在

某个 pH 值时， $\zeta$  电位等于零，这个 pH 值叫做等电点 (isoelectric point)。如果水溶液的 pH 值远离等电点，分散体系就稳定。当水溶液的 pH 值为等电点时，或者让固体粒子吸附高价异号的溶质离子使固体粒子的表面电荷被中和时，固体粒子间的静电斥力消失，粒子发生凝聚 (Schultz-Hardy 定律)。同理，由于悬浮粒子吸附在容器壁上，在测量稀溶液中蛋白质的吸附量时，将产生较大的测量误差。固体表面的静电荷不但影响吸附，还影响包括高分子、蛋白质、酶和细菌等胶体粒子的凝聚。小分子的静电吸附大多可逆，高分子特别是蛋白质分子由于在吸脱附时，被吸附分子的结构往往发生了变化，一般为不可逆吸附。

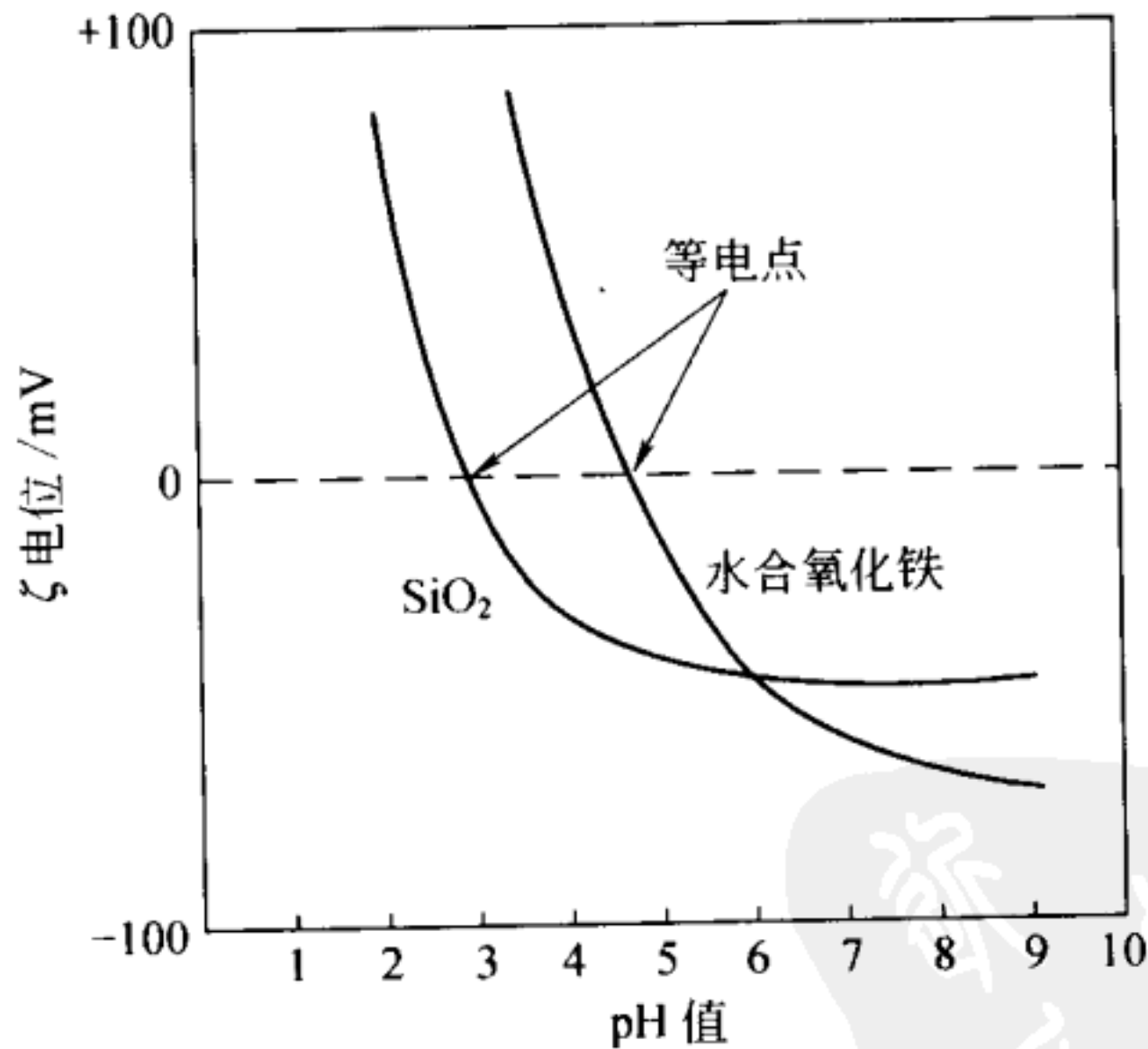
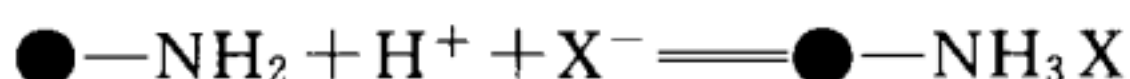
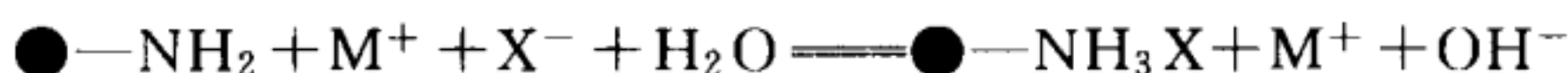
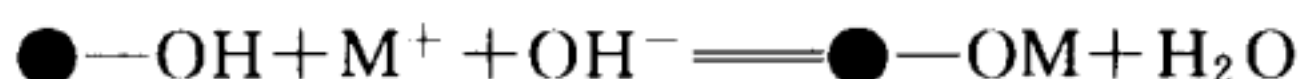


图 2-5 胶体粒子的  $\zeta$  电位随 pH 值的变化

离子交换 (ion exchange) 是指以离子键结合在表面的原子与溶质离子发生交换。虽然离子交换有化学键变化，与

吸附定义稍有不同，但广义上也包含在吸附中。表面官能团如羟基（—OH）、羧基（—COOH）、磺酸基（—SO<sub>3</sub>H）等酸性基团或氨基（—NH<sub>2</sub>）等碱性基团在水溶液中与电解质阳离子或阴离子发生如下的离子交换反应：



采用离子交换剂很容易除去水溶液中的微量离子。高分子和氧化物的离子交换效率高，广泛用于水的精制、离子交换色谱、匀速电泳的分析柱、海水中稀有元素的提炼、稀土元素混合物的工业分离和精制。

把含酸性位或碱性位的材料做成催化剂载体（catalyst carrier），浸泡在金属盐中，金属离子和羟基中的质子发生交换并还原，在固体表面上生成金属原子簇，成为催化反应的活性点（active site）。这种非均相催化剂（heterogeneous catalyst）大大提高了单位质量催化剂的表面积，反应选择性高，能节约稀有资源。

## 2.5 电荷转移相互作用

### 2.5.1 氢键

固体表面往往存在含氢原子的极性官能团，如羟基（—OH）、巯基（—SH）、羧基（—COOH）、磺酸基（—SO<sub>3</sub>H）、磷杂醇基（—POH）、氨基（—NH<sub>2</sub>）和亚氨

基 (  $\text{NH}$  )。这些表面官能团上的氢原子同吸附分子中电负性大的原子如氧、硫、氮、氟、氯的孤对电子 (lone pair electron) 作用, 形成键角  $\angle\text{O}-\text{H}\cdots\text{X}$  约为  $180^\circ$  的氢键 (hydrogen-bond) (直线型  $\sigma$  键), 如图 2-6 所示的虚线。同样, 结合在表面官能团中氢原子上的氧、氮、氟等原子的孤对电子也可与吸附分子中的氢原子作用形成氢键。氢键与前述的静电引力作用不同。地球生物圈内到处都存在大量的水, 吸附质内有时也含有水, 水与固体表面形成氢键吸附是极其重要的现象。氢键的强度是 van der Waals 力的  $5\sim 10$  倍, 通过氢键吸附的分子在室温很难脱附, 需要在  $100\sim 150^\circ\text{C}$  真空除气才能脱附, 对含微孔的多孔体, 脱附温度更高。从这个意义上说, 可以说氢键吸附是准可逆吸附。表面官能团中存在氢键时, 由于含偶极矩, 偶极子相互作用也常见。

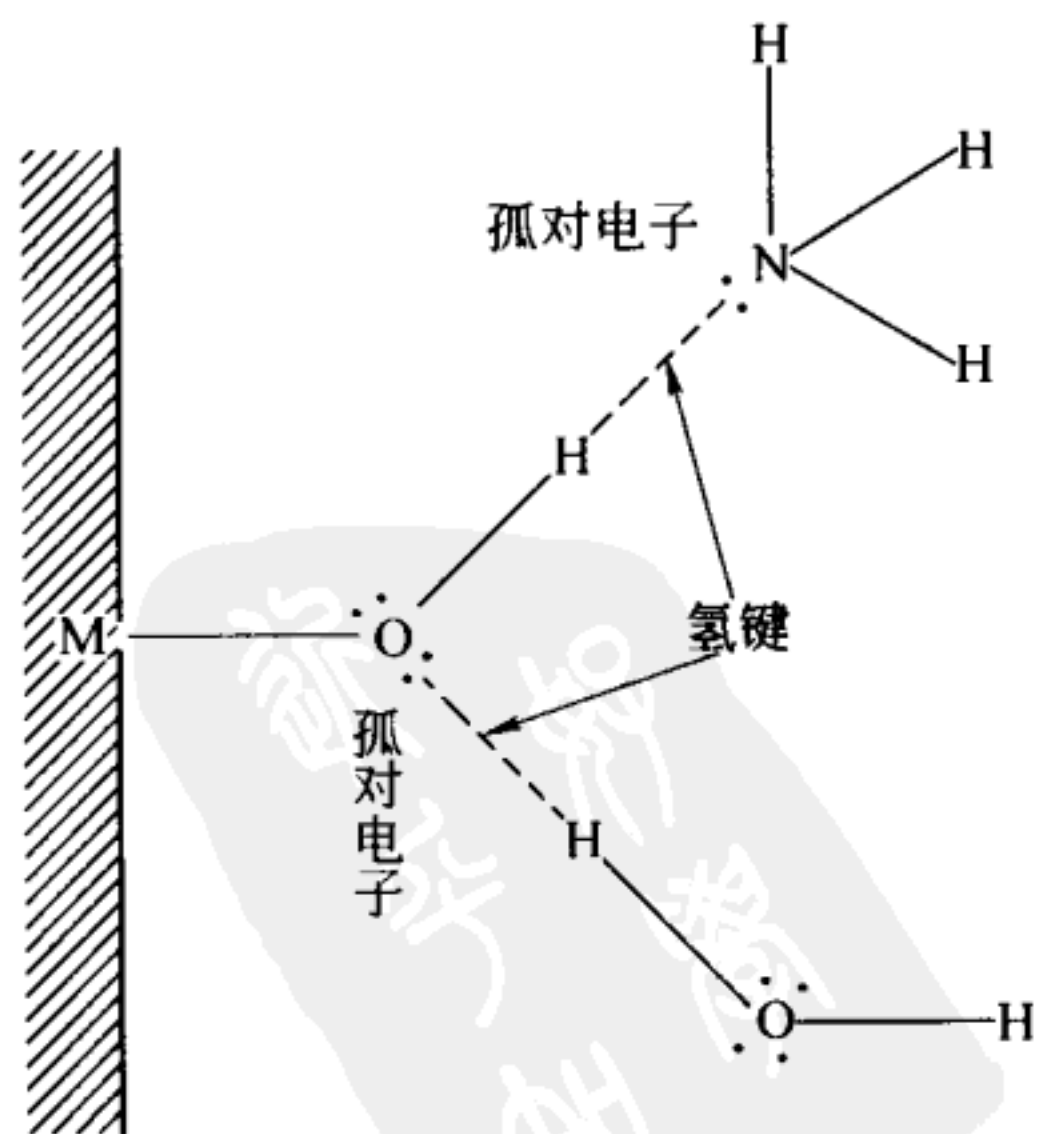


图 2-6 表面的氢键吸附模型

### 2.5.2 酸、碱、 $\pi$ 轨道相互作用

当吸附剂表面存在杂质原子 X 时 [图 2-7 (a)], 如果杂质原子 X 的原子价或电负性与吸附剂的主要原子 M 不同, 例如 X 原子的电子过剩时, 就是给电子体 (electron donor), 也叫做 Lewis 酸; 如果 X 原子的电子不足, 就是受电子体 (electron acceptor), 也叫做 Brønsted 酸。当表面原子中含有未成对电子时, 表面的反应活性就高, 表面具有给电子性质。例如表面杂质和负载在表面的过渡元素 (transition element), 这些原子的 d 轨道或 f 轨道上存在未成对电子; 表面原子和表面官能团被紫外线、X 射线、 $\gamma$  射线等高能粒子激发或热激发, 化学键被破坏, 在表面产生不稳定的未成对电子。这些未成对电子或自由基 (free radical) 的反应活性很高, 表面具有给电子性质。

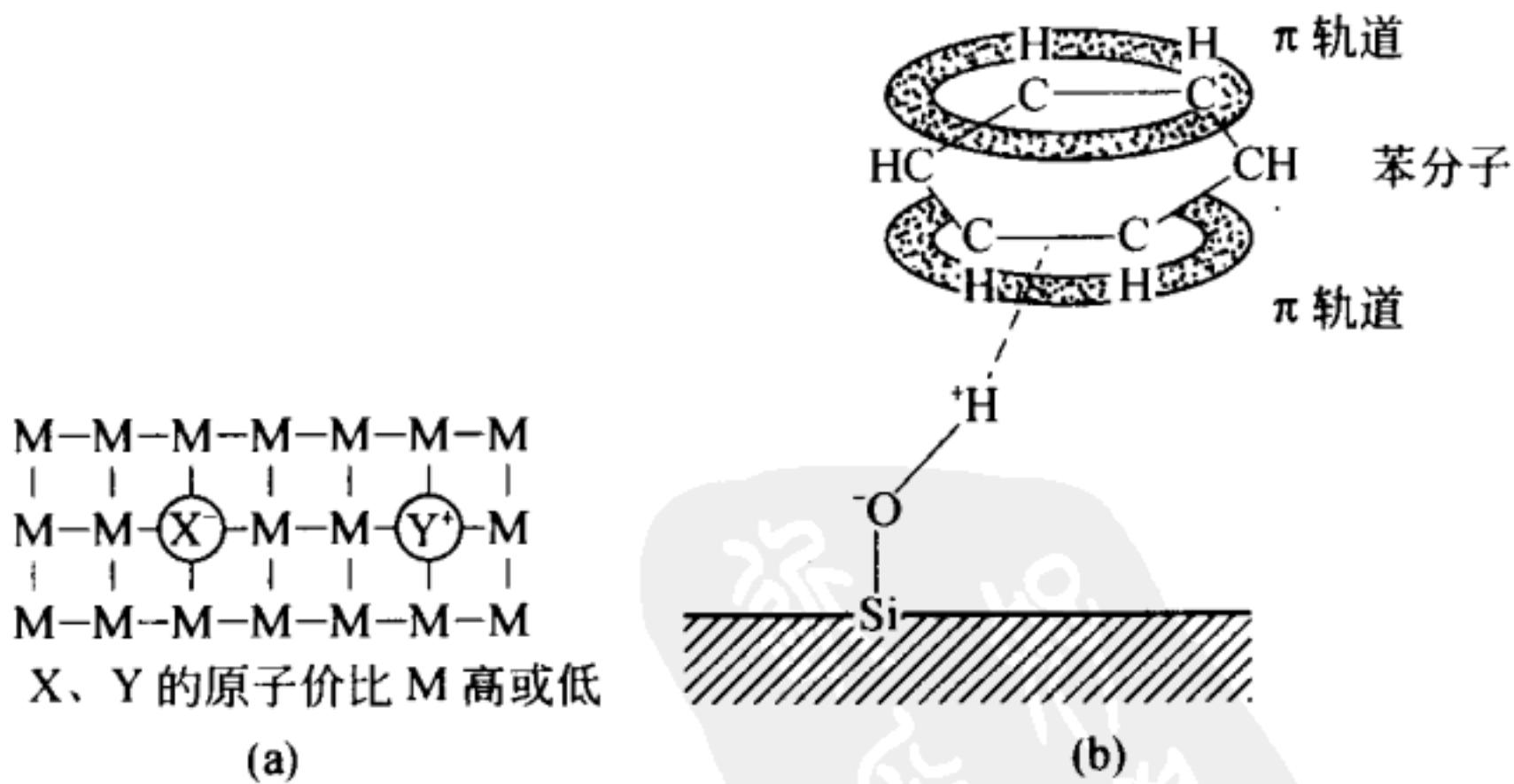


图 2-7 杂质的给电子性质和受电子性质 (a);  
表面羟基接受  $\pi$  轨道电子 (b)

如图 2-7 (b) 所示,  $\pi$  轨道的负电荷分布发生变化, 产

生电荷移动，不饱和烃被吸附。硝基苯  $C_6H_5(NO_2)$  和四氰乙烯  $(CN)_2CC(CN)_2$  分子中有多个吸电子的氰根 ( $-C\equiv N$ ) 或硝基 ( $-NO_2$ )，使  $\pi$  轨道上负电荷不足，能够接受电子。反之，具有给电子性质的氢原子和烷基结合在碳原子上时， $\pi$  轨道能够供给电子。这些分子能够与表面上的给电子体或受电子体作用生成电荷转移型络合物。

这种吸附型络合物分子的电子轨道反应活性高，可以作不饱和烃聚合、分解、还原等接触反应的催化剂。二氧化硅表面存在羟基，羟基中的质子具有比较弱的电荷转移作用，所以，二氧化硅能够吸附并分离饱和有机物中的不饱和有机物组分。此外，用吸附剂干燥气体时，如果吸附剂表面存在杂质，例如硅胶含杂质铝时，在进行吸脱附循环的过程中，表面吸附剂的酸性位与气体中的有机物作用，发生接触分解，造成吸附剂表面的炭化和吸附剂性能的降低。

## 2.6 表面修饰

如果把反应活性低的物质覆盖 (coating) 在极性表面，或者用非极性官能团置换表面的极性官能团，极性表面就变成非极性表面，表面的吸附性质和反应性质也随之改变。采用这种方法 [表面修饰 (surface modification)] 能制备具有新性质的复合材料 (composite material)。

例如，醇、烷氧基硅烷  $[Si(OR)_mH_n, m+n=4, R$  为烷基]、卤化硅烷 ( $SiCl_mR_n, m+n=4$ ) 或它们的衍生物与固体表面的羟基反应生成烷氧基：





利用这些反应能将固体表面从亲水性变为不同程度的憎水性，也能在置换碱性官能团后用于分离精制。由于这些置换基团容易水解，水解后又恢复到表面的原来性质，所以修饰表面的寿命很短，因此，必须努力使表面修饰官能团发生聚合，延长表面置换基团的寿命。

用氧化剂或还原剂处理活性炭能够改变活性炭的表面官能团、表面积和孔径。通过改变置换基团的种类及其表面浓度，能够改变表面的化学、物理性质（如孔径、亲水性或憎水性），获得具有不同选择吸附性质的表面。

把不同的胶体状氧化物混合或用一种氧化物覆盖另一种氧化物，制成多组分氧化物，就能够控制表面的酸性和反应性质。这个原理在催化分解、气相色谱和液相色谱的吸附分离柱中发挥了很大的作用。

氧化钛（titania）表面除  $\text{Ti}^{4+}$  外，还存在  $\text{Ti}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ （来自于制造原料）等杂质离子，光照射能激发这些杂质原子的电子能级，引发光化学反应。由于有这个特性，氧化钛可用作除臭剂。氧化钛也广泛用作白色颜料，但因受光照后易发生光化学反应，作为室外涂料时树脂容易发黄。为了防止发生光化学反应，必须提高氧化钛的纯度，并在氧化钛表面吸附几个分子厚的二氧化硅制成复合氧化物。这种复合氧化物的颜色接近氧化钛，表面性质接近二氧化硅，能够抑制氧化钛颜料发黄。

利用这种光化学反应性质，氧化钛还用于减少环境中的有害物质和分解水。氧化钛的复合材料被用于涂料、墨水和



电子材料。氧化钛的用途今后将更加广阔。

## 2.7 细孔吸附

多孔体中的吸附作用势因孔径大小有很大不同。详细情况将在第3章介绍。



## 第 3 章

---

### 吸附等温线

---

吸附质在固体上的吸附量 ( $M$ ) 是绝对温度 ( $T$ )、气体压力 ( $p$ ) 或液体浓度 ( $c$ ) 和固体-气体之间的吸附作用势 ( $E$ ) 的函数, 用式 (3-1) 表示。

$$M = f[T, p, E] \text{ 或 } M = f(T, c, E) \quad (3-1)$$

吸附量  $M$  是单位吸附剂质量或单位表面积上的吸附质质量 (或物质的量), 通常作纵轴。在固体-气体时, 采用平衡绝对压力  $p$  或平衡相对压力  $p/p_0$  ( $p_0$  是吸附质在吸附温度时的饱和蒸气压) 作横轴, 在混合气体时采用分压作横轴, 在固体-液体时采用各种绝对浓度或相对浓度作横轴。本章讨论固体-气体体系。

对于给定的固体-气体体系, 在温度  $T$  一定时, 可认为吸附作用势  $E$  一定。这时吸附量  $M$  只是压力  $p$  的函数, 这

个关系叫做吸附等温线 (adsorption isotherm)。在讨论气体吸附时经常采用吸附等温线。

压力一定时, 吸附量  $M$  与温度  $T$  的关系叫做吸附等压线 (adsorption isobar)。吸附量  $M$  一定时,  $p$  与  $T$  的关系叫做吸附等量线 (adsorption isostere)。这个关系用于根据吸附等温线的温度变化计算等量微分吸附热 (isostere differential heat of adsorption)。

$$\text{吸附等温线} \quad M = f(p)_{T,E} \quad (3-2)$$

$$\text{吸附等压线} \quad M = f(T)_{p,E} \quad (3-3)$$

$$\text{吸附等量线} \quad p = f(T)_{M,E} \quad (3-4)$$

### 3.1 吸附等温线的类型

气体在固体表面的吸附状态多种多样。Brunauer、Deming、Deming 和 Teller 将各种固体-气体的几万根吸附等温线整理成为五大类, 即图 3-1 中的 I ~ V, 这种分类方法称为 BDDT 分类<sup>[1]</sup>。后来, Sing 又增加了一个阶梯型等温线, 如图 3-1 中的 VI。因此, 现在把等温线分为六类。实际的各种吸附等温线大多是这六类等温线的不同组合<sup>[2]</sup>。设固体表面与第一层 (单分子层) 吸附分子的吸附作用能为  $E_1$ , 第  $n$  ( $n > 1$ ) 层与第  $(n+1)$  层的作用能为  $E_n$ 。

#### (1) I 型等温线

① I-A 型 ( $E_1 \gg E_n$ ) 由于单分子层的吸附作用力很大, 表面吸附位的反应活性高, 属电子转移型吸附相互作用, 这时的吸附大多不可逆, 被认为是化学吸附。在金属与氧气或一氧化碳、氢气的表面反应体系中常见。这种等温线

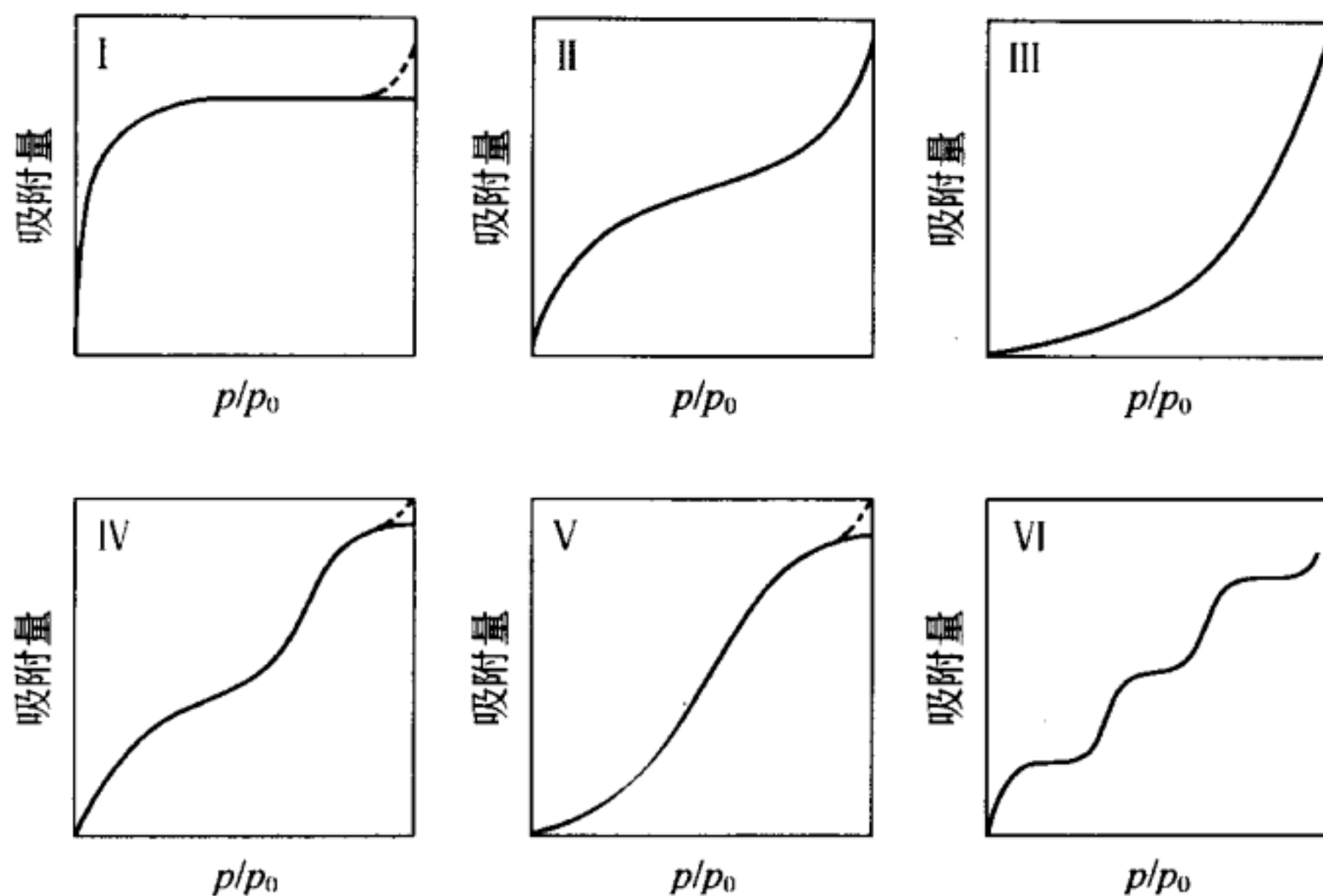


图 3-1 吸附等温线的分类

如 3.2.3 节所述是由 Langmuir 研究，所以也叫做 Langmuir 型。由 Langmuir 公式可求活性吸附位。

② I-B 型 活性炭和沸石常呈现这种类型。这些固体具有超微孔和极微孔，外表面积比孔内表面积小很多。在低压区，吸附曲线就迅速上升，发生微孔内吸附，在平坦区发生外表面吸附。微孔吸附势很大，将在 3.4 节讨论。

对于 I-A 和 I-B 型，在接近饱和蒸气压时，由于微粒子之间存在缝隙，在大孔中发生吸附，等温线又迅速上升（虚线）。此外，在吸附温度超过吸附质的临界温度时，由于不发生毛细管凝聚和多分子层吸附，即使是不含微孔的固体也能得到 I 型等温线。

(2) II 型等温线 ( $E_1 > E_n$ )

非多孔性固体表面发生多分子层吸附属这种类型，如非

多孔性金属氧化物粒子吸附氮气或水蒸气。此外，发生亲液性表面相互作用时也常见这种类型。在相对压力约 0.3 时，等温线向上凸，第一层吸附大致完成，随着相对压力的增加，开始形成第二层，在饱和蒸气压时，吸附层数无限大。Brunauer、Emmett 和 Teller 从理论上导出了这种等温线（见 3.2.4），也称 BET 型等温线。

(3) III 型等温线 ( $E_1 < E_n$ )

在憎液性表面发生多分子层吸附，或固体和吸附质的吸附相互作用小于吸附质之间的相互作用时呈现这种类型，例如水蒸气在石墨表面上吸附或在进行过憎水处理的非多孔性金属氧化物上的吸附。因此，在低压区的吸附量少，相对压力越高，吸附量越多。

(4) IV 型等温线 ( $E_1 > E_n$ )

氮气、有机蒸气和水蒸气在硅胶上吸附属这一类。特点是呈 II 型表面相互作用，表面具有中孔和大孔。与非多孔体的 II 型、III 型不同，IV 型等温线在相对压力约 0.4 时，吸附质发生毛细管凝聚，等温线迅速上升。这时脱附等温线与吸附等温线不重合，脱附等温线在吸附等温线的上方，产生吸附滞后 (adsorption hysteresis)。在高压时，由于中孔内的吸附已经结束，吸附只在远小于内表面积的外表面上发生，曲线平坦。在相对压力接近 1 时，在大孔上吸附，曲线上升。

(5) V 型等温线 ( $E_1 < E_n$ )

也发生在多孔固体上，表面相互作用同 III 型，例如水蒸气在活性炭或憎水化处理过的硅胶上的吸附。

(6) VI 型等温线

又叫阶梯型等温线 (step-wise isotherm)。非极性的吸

附质在物理、化学性质均匀的非多孔固体上吸附时常见。如把炭在 2700℃ 以上进行石墨化处理后再吸附氮、氩、氦。这种阶梯型等温线是先形成第一层二维有序的分子层后，再吸附第二层。吸附第二层显然受第一层的影响，因此成为阶梯型。已吸附的分子发生相变化时也呈阶梯型，但只有一个台阶。发生 VI 型相互作用时，达到吸附平衡所需的时间长。形成结晶水时也出现明显的阶梯形状。

## 3.2 非多孔体的吸附式及其吸附理论

如前所述，不同的固体表面与吸附质组合得到各种不同的吸附等温线。这些等温线的形状反映了固体表面结构、孔结构和固体-吸附质的相互作用，通过解析这些等温线就能知道吸附相互作用和表征固体表面。对最常见的 I 型、II 型和 IV 型等温线，提出了许多吸附相互作用理论，并推导出了等温吸附公式。下面仅介绍非多孔体吸附的具有代表性的理论。

### 3.2.1 Henry 吸附式

当吸附量  $M$  与平衡压力  $p$  满足过原点的线性关系时，吸附式为：

$$M = kp \quad (3-5)$$

$k$  是 Henry 常数。该式同不与液体反应的气体在一定温度下溶解在液体中的浓度  $C$ 、气体压力  $p$  的关系即 Henry 定律  $C = kp^n$  相似 ( $k$ 、 $n$  是常数)，故叫做 Henry 吸附式。任何等温线在低压时都接近直线，都近似符合 Henry 吸附式。这个公式作为吸附等温线的近似公式常用于化学工程中

的吸附操作计算。

### 3.2.2 Freundlich 吸附式

Freundlich 吸附式可看作是 Henry 吸附式的扩展：

$$M = kp^{1/n} \quad (3-6)$$

$M$  是单位质量固体上吸附的气体质量， $p$  是气体的平衡压力。常数  $k$  和  $n$  依赖于吸附剂、吸附质的种类和吸附温度。因为 H. Freundlich 发现了许多溶液吸附都符合该式，所以采用了他的名字命名，但实际上这个公式早就有了。假定在非均匀表面上发生吸附，也可以从理论上推导出 Freundlich 吸附式。根据经典统计力学，具有吸附热  $\Delta H_a$  的吸附位的数目  $n_a$  为：

$$n_a = n_0 \exp(-\Delta H_a / \Delta H_m) \quad (3-7)$$

$n_0$  和  $\Delta H_m$  是常数。因此，吸附量（吸附覆盖率  $\theta$ ）和气体平衡压力  $p$  的关系为：

$$\theta = (ap)^{-RT/\Delta H_m} n_0 \Delta H_m \quad (3-8)$$

$a$  是常数。式 (3-8) 与式 (3-6) 的形式相同，因此，式 (3-6) 中的常数  $n$  反映了吸附作用的强度， $k$  与吸附相互作用、吸附量有关。常数  $n$  一般在 2~3 之间；但当温度升高时， $n$  接近 1，式 (3-6) 就成为 Henry 式 (3-5)。式 (3-6) 两边取对数。

$$\lg M = \lg k + (1/n) \lg p \quad (3-9)$$

以  $\lg M$  对  $\lg p$  做图得直线，由直线的斜率和截距分别得到  $n$  和  $k$ 。实际上  $p$  较大和较小时都偏离直线。活性炭吸附二氧化硫符合 Freundlich 吸附式。

### 3.2.3 Langmuir 理论

Langmuir 在 1918 年从动力学理论推导出单分子层吸附等温式<sup>[3]</sup>。这个理论认为，在固体表面存在着像剧院座位那样的能够吸附分子或原子的吸附位 (adsorption site)。吸附位可以均匀地分布在整个表面，但更多的是非均匀分布。这时吸附质分子并不是吸附在整个表面，而只是吸附在表面的特定位置，这叫特异吸附 (specific adsorption)。

吸附平衡时，在单位时间内进入到吸附位的分子数即吸附速度  $v_a$  和离开吸附位的分子数即脱附速度  $v_d$  相等。气体的压力是许多气体分子碰撞容器壁产生的。根据气体分子运动理论，设绝对温度为  $T$ 、气体压力为  $p$ 、气体相对分子质量为  $M$ 、气体常数为  $R$ ，在每秒时间内碰撞到  $1\text{cm}^2$  表面上的气体分子物质的量  $\mu$  为：

$$\mu = \frac{p}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (3-10)$$

并不是所有碰撞到表面的分子都被吸附，只是其中的一部分被表面吸附，用  $\alpha$  表示这个比值。 $\alpha$  一般接近 1。因此，气体的吸附速度  $v_a$  正比于  $\alpha\mu$ 。此外， $v_a$  也正比于表面的空吸附位（还没有被吸附质分子占领的位置）的分数  $\theta_0$ 。则吸附速度为：

$$v_a = k_a \alpha \theta_0 \mu \quad (3-11)$$

$k_a$  为常数。另一方面，脱附速度  $v_d$  与被吸附的分子数成正比。设表面被吸附分子占领的位置分数为  $\theta$ ，则脱附速度为：

$$v_d = k_d \theta \quad (3-12)$$



吸附平衡时，吸附速度  $v_a$  与脱附速度  $v_d$  相等，由式 (3-11) 和式 (3-12) 得：

$$k_a \alpha \theta_0 \mu = k_d \theta \quad (3-13)$$

因为  $\theta_0 + \theta = 1$ ，式 (3-13) 成为：

$$\theta = k_a \alpha \mu / (k_d + k_a \alpha \mu) \quad (3-14)$$

若  $1\text{cm}^2$  表面的总吸附位数为  $N_0$ ，因为只是单分子层吸附，不可能发生两层及更多层吸附，被吸附的分子数不会超过总吸附位数  $N_0$ 。设吸附在  $1\text{cm}^2$  表面上的分子数为  $N$ ，则  $\theta = N/N_0$ 。把  $\theta = N/N_0$  和式 (3-10) 代入式 (3-14)，得：

$$\theta = N/N_0 = k_a \alpha p / [k_d (2\pi MRT)^{1/2} + k_a \alpha p] \quad (3-15)$$

取  $N=A$ 、 $k_a \alpha / k_d (2\pi MRT)^{1/2} = a$ 、 $N_0 = b$ ，则式 (3-15) 就变为 Langmuir 单分子层吸附等温式 (3-16)：

$$A = abp / (1 + ap) \quad (3-16)$$

常数  $b$  是总吸附位数，相当于饱和吸附量。为了确定等温线是否符合 Langmuir 式，将式 (3-16) 变为：

$$p/A = 1/ab + p/b \quad (3-17)$$

以  $p/A$  对  $p$  做图，若直线成立则表明吸附符合 Langmuir 式。由直线的斜率可求饱和吸附量  $b$ 。

根据统计热力学、热力学、质量作用定律和绝对反应速度理论也都能推导出 Langmuir 式，还能知道常数  $a$  的物理意义。例如，根据反应速度理论，用  $E_d$  表示脱附活化能，常数  $a$  的表达式为：

$$a = k \exp(-E_d/RT) \quad (3-18)$$

其中， $k$  为常数。根据反应速度理论，脱附活化能  $E_d$  是吸附活化能和吸附能之和，在吸附活化能比吸附能小时，常数

$a$  就反映了吸附能的大小。随着  $a$  变大, 吸附相互作用就变大, 等温线在低压时就急剧上升。

Langmuir 吸附式能扩展到多组分吸附、解离吸附和非均匀表面吸附。下面介绍非均匀表面上的 Langmuir 吸附式。Langmuir 吸附理论假定表面只存在一种吸附位, 吸附位的能量都相同, 但真实固体表面的能量分布并不均匀, 因此 Langmuir 理论关于表面均匀的假定并不符合实际情况。

设固体表面存在不同能量的吸附位, 由于这些吸附位的吸附相互作用不同, 可以根据微分吸附热求得这些吸附位的能量分布。如果吸附质分子接近吸附位的难易程度相同, 则吸附能大的吸附位就发生吸附。设具有吸附能  $E$  的吸附位数为  $N_s(E)$ , 最大吸附能和最小吸附能分别为  $E_m$ 、 $E_1$ , 则总吸附位数  $N_s$  为:

$$N_s = \int_{E_1}^{E_m} N_s(E) dE \quad (3-19)$$

对吸附能为  $E$  的吸附位, 应用 Langmuir 吸附式, 其吸附量  $N_a(E)$ :

$$N_a(E) = N_s(E) a_0 e^{E/RT} p / (1 + a_0 e^{E/RT} p) \quad (3-20)$$

$a_0$  为常数。总吸附分子数  $N_a$  为:

$$N_a = \int_{E_1}^{E_m} N_a(E) dE \quad (3-21)$$

根据式 (3-20), 吸附能为  $E$  的吸附位占总吸附位的比例分数  $\theta(E)$ :

$$\theta(E) = N_a(E) / N_s(E) = a_0 e^{E/RT} p / (1 + a_0 e^{E/RT} p) \quad (3-22)$$

可见, 吸附位的  $E$  大,  $\theta(E)$  就大; 吸附位的  $E$  小,  $\theta(E)$

就小。即吸附能大的位置容易发生吸附。

### 3.2.4 BET 吸附理论

Langmuir 单分子层吸附公式适应于存在活性吸附位且  $E_1 \gg E_n$  的 I 型等温线, 对多分子层吸附的 II 型等温线,  $E_1 \geq E_n$ , 吸附相互作用弱。1938 年, Brunauer、Emmett 和 Teller 将 Langmuir 单分子层吸附理论扩展到多分子层吸附的 II 型等温线, 从经典统计理论导出了多分子层吸附公式<sup>[4]</sup>。这个理论适合于化学性质均匀的表面, 表面吸附相互作用比吸附质分子间的相互作用力强, 但比 Langmuir 理论 (大多是化学性质不均匀的表面) 中的活性吸附位的相互作用弱得多。

图 3-2 是多分子层吸附模型。表面上存在能吸附分子的吸附位。吸附了 0、1、2、…、 $i$  层分子的吸附位数分别为  $s_0$ 、 $s_1$ 、 $s_2$ 、…、 $s_i$ 。在第 1 层, 与 Langmuir 理论相同。达

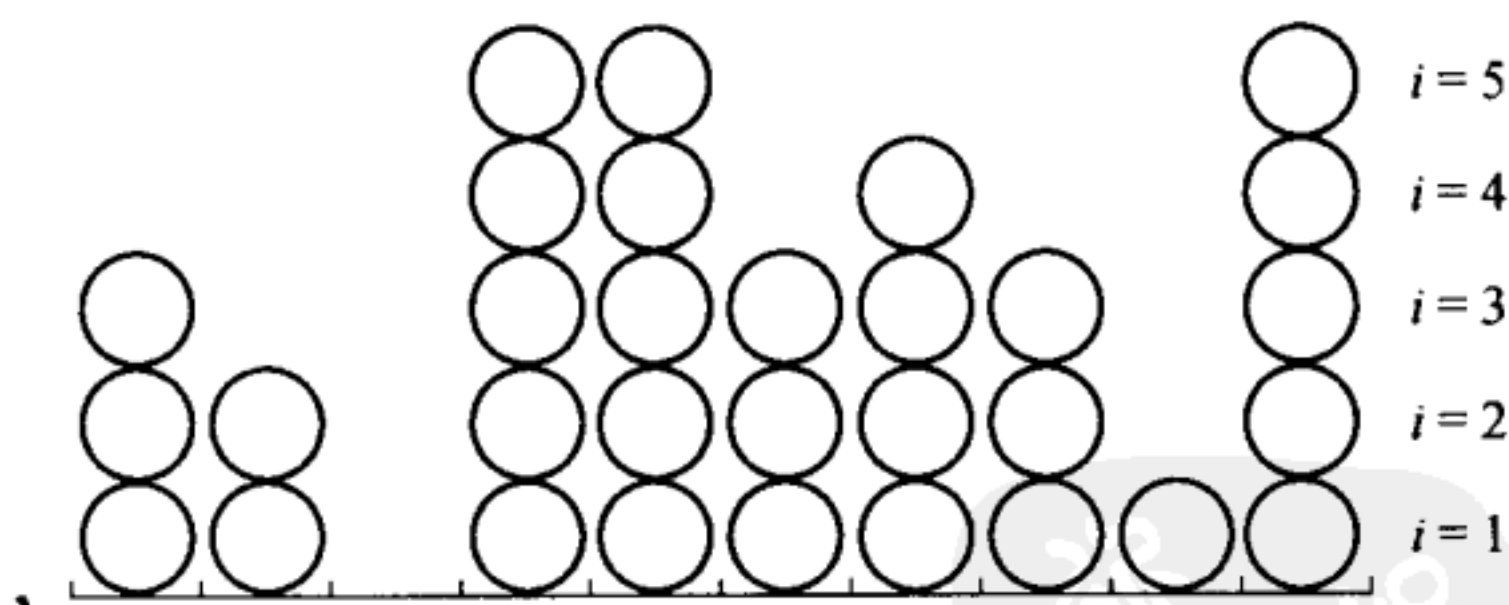


图 3-2 多分子层吸附模型

$$s_0 = 1, s_1 = 1, s_2 = 1, s_3 = 3, s_4 = 1, s_5 = 3,$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} s_i = 10, \sum_{i=0}^{\infty} i s_i = 0 \times 1 + 1 \times 1 + 2 \times 1 + 3 \times$$

$$3 + 4 \times 1 + 5 \times 3 = 31$$

到吸附平衡时，空吸附位（没有被吸附质分子占领的位置）上的吸附速度等于第1层的脱附速度：

$$a_1 p s_0 = b_1 s_1 \exp(-E_1/RT) \quad (3-23)$$

其中， $p$  是气体的平衡压力； $E_1$  是第1层的吸附热； $a_1$  和  $b_1$  是常数。吸附热  $E_1$  和常数  $a_1$ 、 $b_1$  与第1层吸附分子的数量无关，即认为表面吸附位的能量都相同。

对第2层吸附平衡，在第1层吸附分子上的凝聚速度（即第2层的吸附速度）等于第2层的蒸发速度（即第2层的脱附速度）：

$$a_2 p s_1 = b_2 s_2 \exp(-E_2/RT) \quad (3-24)$$

$E_2$  是在第1层吸附分子上的吸附热，也就是吸附质分子间的相互作用能，它与吸附质的凝聚能即液化热接近， $E_2 < E_1$ 。

对第  $i$  层，同样有：

$$a_i p s_{i-1} = b_i s_i \exp(-E_i/RT) \quad (3-25)$$

总吸附量  $\nu$  是全部  $i s_i$  的加和：

$$\nu = \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \quad (3-26)$$

$s_i$  的加和就是总吸附位数，即单分子层吸附量（monolayer adsorption capacity），记作  $\nu_m$ 。

$$\nu_m = \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad (3-27)$$

取  $\nu/\nu_m = \theta$ ，由式 (3-26) 和式 (3-27) 得：

$$\theta = \nu/\nu_m = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i} \quad (3-28)$$

当  $\theta$  小于1时，与 Langmuir 式一样，称为表面覆盖率； $\theta$  大于1，则表示平均吸附层数。

计算出式 (3-28) 中的  $\sum_{i=0}^{\infty} i s_i / \sum_{i=0}^{\infty} s_i$  就可求得等温吸附式。为了简化计算, 假定从第 2 层开始, 吸附热 (吸附能)  $E_2$ 、 $E_3$ 、 $\dots E_i$  等于液体的蒸发热或凝聚热  $E_L$ 。

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L \quad (3-29)$$

从第 2 层开始, 吸附分子与固体表面的相互作用小于第 1 层, 吸附主要由吸附质分子与已吸附分子之间的相互作用引起, 这时常数  $a_i$ 、 $b_i$  ( $i \geq 2$ ) 的比值不变, 用  $g$  表示。

$$b_2/a_2 = b_3/a_3 = \dots = b_i/a_i = g = \text{常数} \quad (3-30)$$

设

$$(p/g) \exp(E_L/RT) = x \quad (3-31)$$

$$(a_1 g/b_1) \exp[(E_1 - E_L)/RT] = c \quad (3-32)$$

根据以上假定, 求得  $\sum_{i=0}^{\infty} i s_i / \sum_{i=0}^{\infty} s_i$ , 并代入到式 (3-28) 中, 得到:

$$\frac{\nu}{\nu_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x-cx)} \quad (3-33)$$

在吸附质的饱和蒸气压  $p_0$  时, 表面的吸附层数为无限大, 则吸附量就无限大。由式 (3-33) 知, 为使吸附量无限大 ( $\nu = \infty$ ), 必须有  $x = 1$ 。因为这时的气体压力  $p$  等于饱和蒸气压  $p_0$ , 将  $p = p_0$  和  $x = 1$  代入到式 (3-31) 中, 得

$$(p_0/g) \exp(E_L/RT) = 1 \quad (3-34)$$

比较式 (3-34) 和式 (3-31), 得:

$$x = p/p_0 \quad (3-35)$$

把式 (3-35) 代入到式 (3-33), 即得到等温吸附式:

$$\nu = \frac{\nu_m c p}{(p_0 - p)[1 + (c-1)(p/p_0)]} \quad (3-36)$$

这就是 BET 吸附等温式，它描述了反 S 形的 II 型吸附等温线。

当相对压力很小时 ( $p \ll p_0$ )，等温式 (3-36) 简化为式 (3-37)。式 (3-37) 与 Langmuir 式 (3-16) 相同。

$$\nu = \nu_m c p / (p_0 + c p) \quad (3-37)$$

对吸附层数不能超过  $n$  的情况，例如固体中的细孔、裂缝和毛细管上的吸附层数只能是有限的  $n$  层，式 (3-28) 中的  $i$  不是无限大，只能取有限值  $n$ ，这时吸附等温式为：

$$\nu = \frac{\nu_m c x}{(1-x)} \left[ \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}} \right] \quad (3-38)$$

当  $n=1$  就变为 Langmuir 式 (3-37)， $n=\infty$  就是非孔表面的等温式 (3-36)。

为了验证测得的吸附等温线是否符合 BET 式 (3-36)，将式 (3-36) 变为：

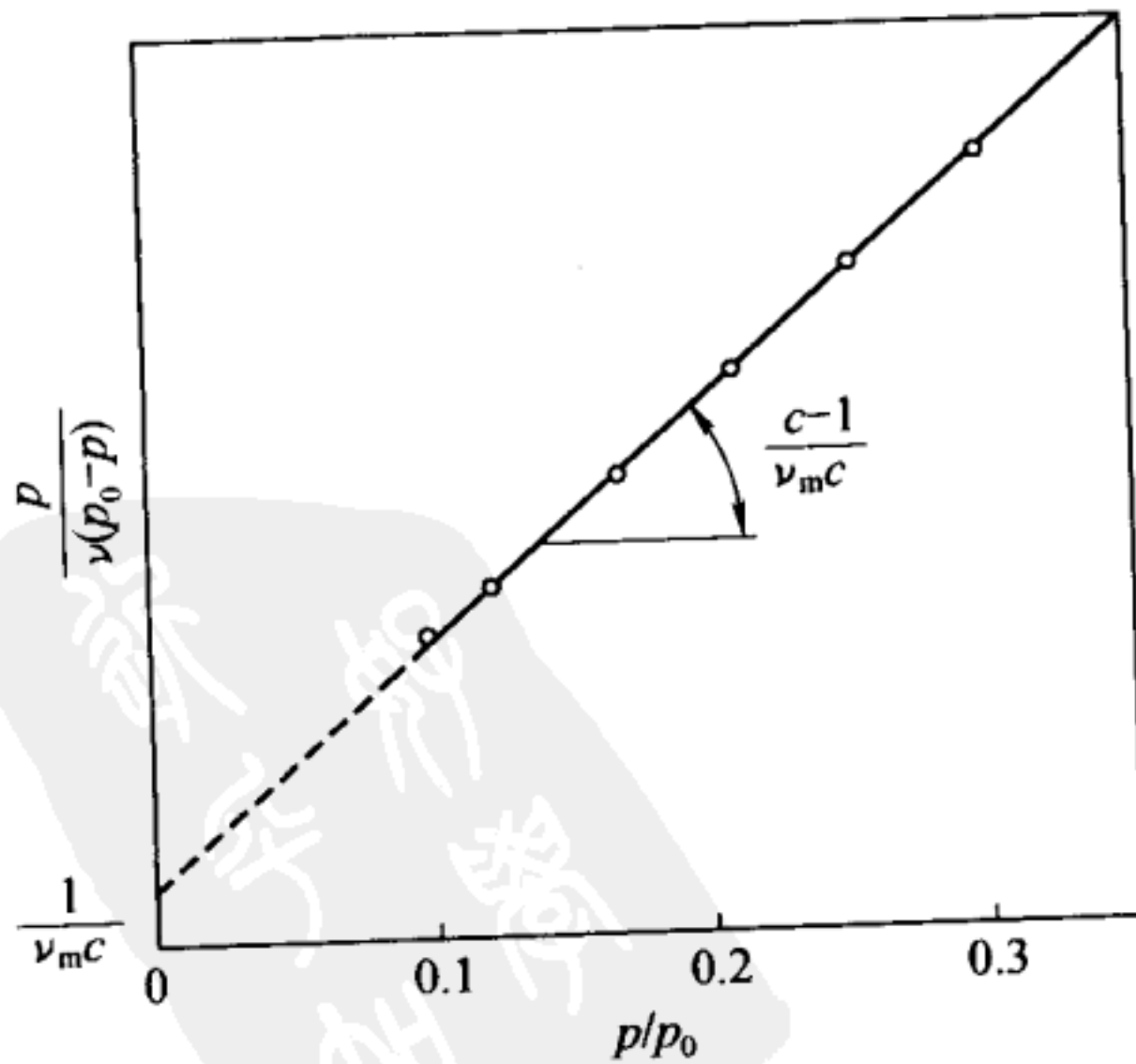


图 3-3 BET 图  $\{p/[v(p_0-p)]-p/p_0$  的关系}

$$p/[\nu(p_0 - p)] = (1/\nu_m c) + [(c-1)/\nu_m c](p/p_0) \quad (3-39)$$

如图 3-3 所示，以  $p/[\nu(p_0 - p)]$  对相对压力  $p/p_0$  作图，如果是直线就说明 BET 式成立。由直线的截距  $1/\nu_m c$  和斜率  $(c-1)/\nu_m c$  可求得常数  $c$  和  $\nu_m$ 。 $\nu_m$  是完全覆盖固体表面吸附位所需的气体量即单分子层吸附量。常数  $c$  是  $(a_1 g/b_1) \exp[(E_1 - E_L)/RT]$ ，因  $a_1 g/b_1$  大致等于 1， $c \approx \exp[(E_1 - E_L)/RT]$ ，所以常数  $c$  反映了吸附热。图 3-4 表示等温线随 BET 式 (3-36) 中  $c$  值的变化。 $c$  大，吸附热就大，即吸附相互作用大，等温线在低压区就迅速上升；

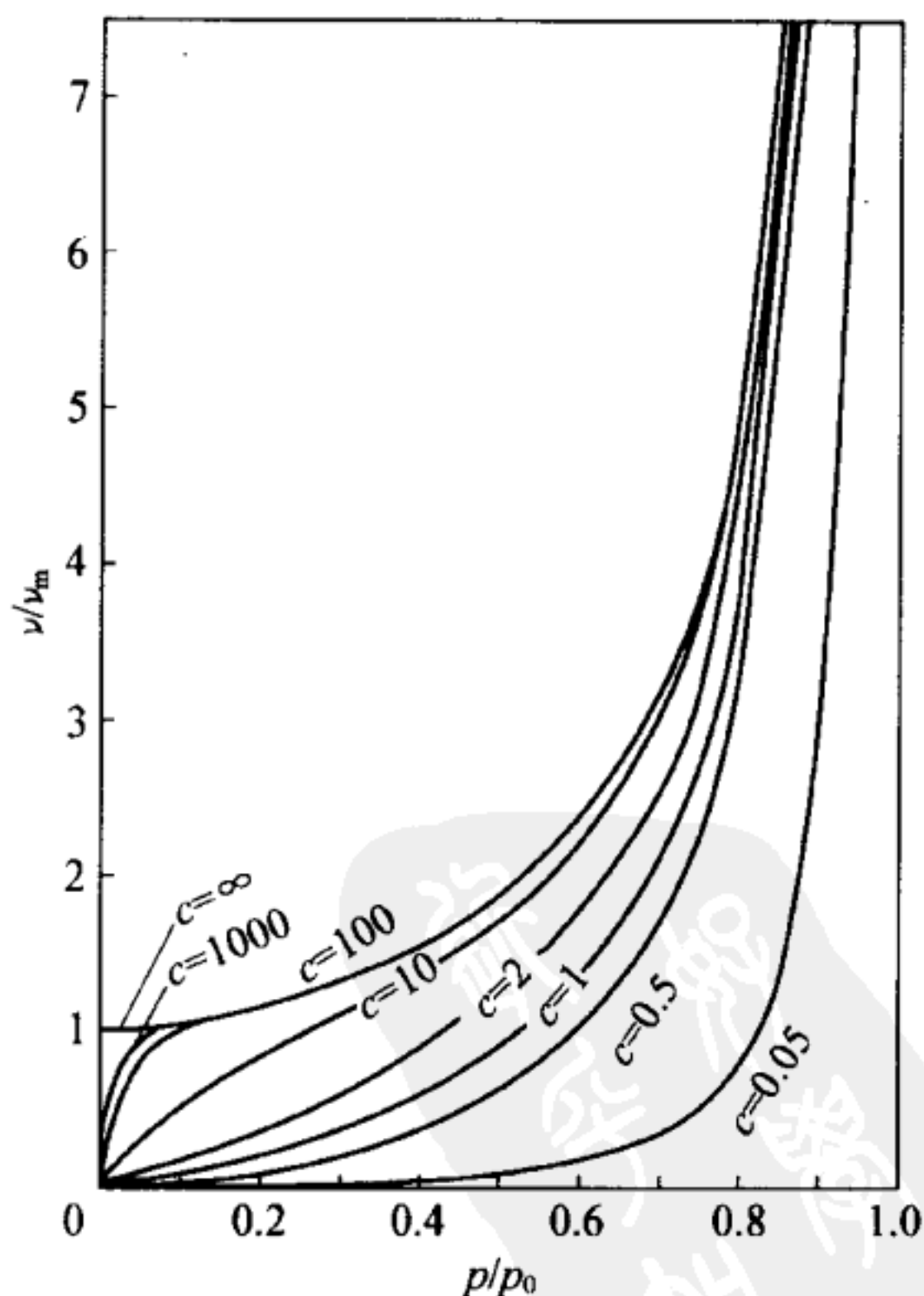


图 3-4 吸附等温线形状与 BET 常数  $c$  的关系

$c$  小, 吸附热小, 低压时的吸附量就小, 接近于 III 型等温线。

BET 式的成立范围通常在  $p/p_0 = 0.05 \sim 0.35$ , 这时的表面覆盖率  $\theta = \nu/\nu_m$  约为  $0.5 \sim 1.5$ 。  $p/p_0$  低于这个范围时就偏离直线, 一般认为这是表面的物理化学性质不均匀, 存在活性吸附位。高于这个范围偏离直线是由于假定吸附层数为无限大引起的, 因为多孔性固体在高压区的吸附层数不可能无限大。从宏观液体的普通性质看, 同时形成各种层数的吸附是不可能的。此外, 已吸附分子之间的横向作用也不能忽略。但是, 尽管 BET 公式存在许多争议, 然而在至今提出的所有等温式中, BET 公式仍然是应用最多的。

### 3.2.5 根据 BET 理论测定比表面积

BET 理论一般适用于物理吸附, 吸附相互作用比 Langmuir 理论小。虽然 BET 理论和 Langmuir 理论都假定存在吸附位, 但 BET 理论并不要求一定是特异吸附位。在物理吸附中, 吸附质几乎完全覆盖固体表面, 根据单分子层吸附量和一个吸附分子的占有面积能够求得固体比表面积  $A_s$  (specific surface area, 单位为  $\text{m}^2/\text{g}$ )。这个比表面积的“比”字是指与吸附质分子 (一般是氮分子) 的占有面积比较而言。为避免误解, 用氮分子作探针, 由 BET 法求得的比表面积正确的叫法是氮 BET 比表面积。这种方法被广泛应用于测定粉末和中孔、大孔等多孔体的比表面积。

#### (1) BET 图

若实测等温线符合 BET 公式, 就能根据单分子层吸附量  $\nu_m$  求得完全覆盖固体表面所需要的单分子吸附层的分



子数。

图 3-5 是根据氮气在各种固体表面上的吸附等温线绘出的 BET 图，纵轴为  $p/[\nu(p_0 - p)]$ ，横轴为  $p/p_0$ 。可见，所有固体的 BET 图都呈直线。由直线斜率  $(c-1)/\nu_m c$  和

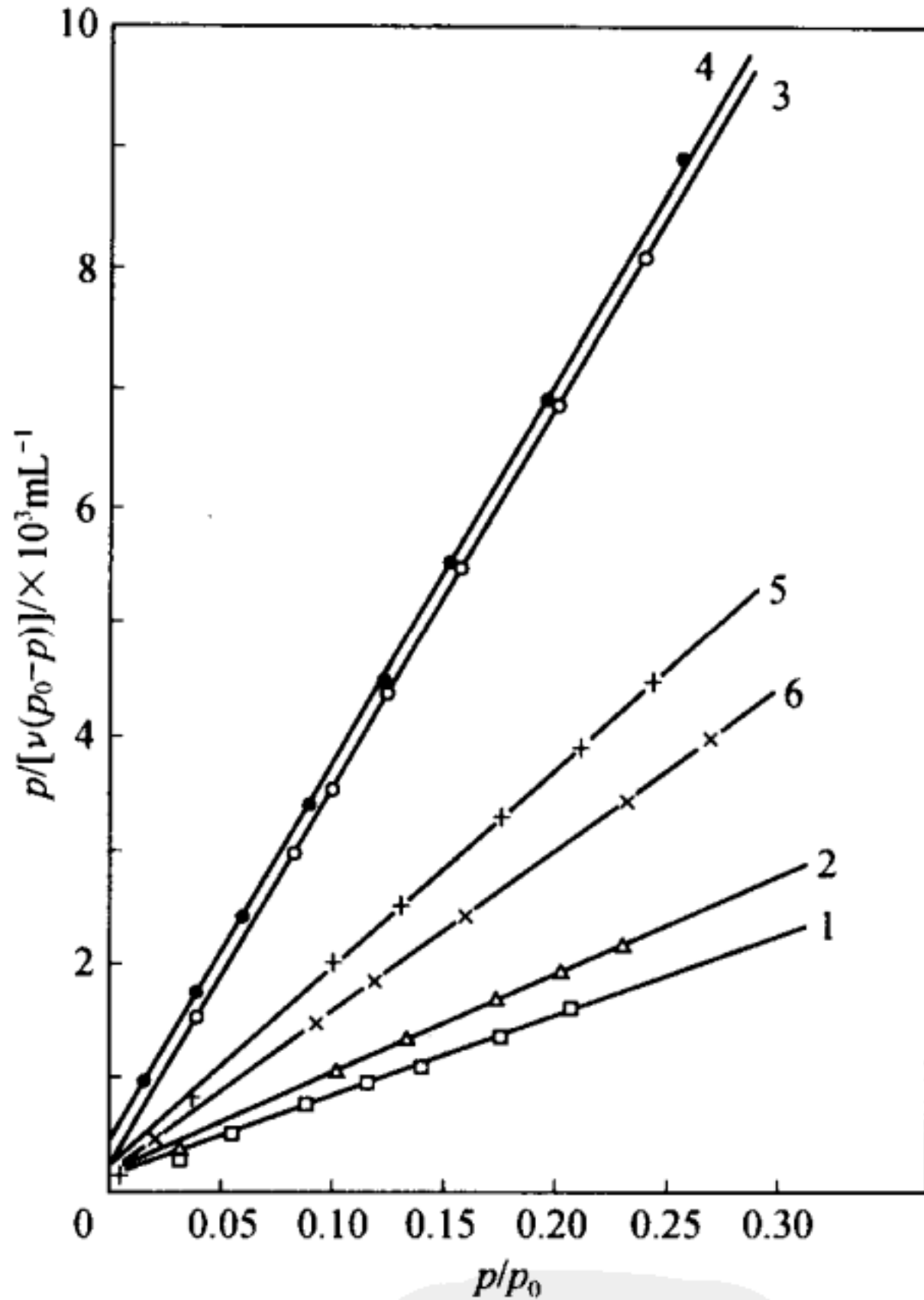


图 3-5 各种固体吸附氮的 BET 图 (77K)

[S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938)]

- 1—铁催化剂；2—负载在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的铁催化剂；3—负载在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  上的铁催化剂；4—铜催化剂；  
5—氧化铬凝胶；6—硅胶

截距  $1/\nu_m c$  可求得  $\nu_m$ 。因为 BET 公式大多只在  $p/p_0 = 0.05 \sim 0.35$  范围内成立，如只求  $\nu_m$ ，就只需要测量这一段的等温线。在液氮温度时，大多数 II 型、III 型氮吸附等温线都符合 BET 公式。

### (2) 一点法

BET 图的截距是  $1/\nu_m c$ ， $c$  大则截距就小。当截距接近 0 时，BET 式 (3-39) 成为：

$$1/[\nu(p_0/p - 1)] = (c - 1)/\nu_m c (p/p_0) \quad (3-40)$$

进一步还可简化为  $\nu_m = \nu(1 - p/p_0)$ 。

根据这个公式，只需测量一个平衡压力  $p$  时的吸附量  $\nu$  就能得到单分子层吸附量  $\nu_m$ 。但  $c$  小时，误差就非常大。因此，一点法要求  $c$  大，即要求第一层的吸附相互作用大。B 点法与一点法类似，省略。

### (3) 比表面积的计算方法

根据前面求得的单分子层吸附量  $\nu_m$ ，可以计算比表面积  $A_s$ 。

$$A_s (\text{m}^2/\text{g}) = (\nu_m N a_m / M) \times 10^{-18} \quad (3-41)$$

式中， $\nu_m$  是单位吸附剂质量上的单分子层吸附质质量， $\text{g/g}$ ； $N$  是 Avogadro 常数， $6.022 \times 10^{23}$ ； $a_m$  是一个吸附质分子在试样表面所占的面积，也就是分子占有面积 (molecular cross-sectional area)， $\text{nm}^2$ ； $M$  是吸附质的相对分子质量。如果采用容量法测量吸附量， $\nu_m$  (STP) 的单位为  $\text{cm}^3/\text{g}$  时，

$$A_s (\text{m}^2/\text{g}) = (\nu_m N a_m / 22400) \times 10^{-18} \quad (3-42)$$

公式中的分子占有面积  $a_m$  采用什么值是很重要的。Emmett 和 Brunauer<sup>[5]</sup> 假定吸附层的结构与常温的液体相同，在吸附温度时，吸附层为六方密堆积结构，把吸附分子

看作球形，那么 1 个分子占有的体积为：

$$1.091(M/dN)^{2/3} \quad (3-43)$$

$d$  是在吸附温度吸附质为液态时的密度。在 77K 时液氮的密度  $d$  为  $0.808\text{g/cm}^3$ ，则  $a_m = 0.162\text{nm}^2$ 。

但是，这种假定过于简单，因为：①在固体表面，由于吸附相互作用， $E_1$ 、 $E_n$  的大小不同，分子在吸附层的自扩散与液态时不同，密度也就与液态不一样。②对各向异性的分子，分子在不同方向的占有面积不同。③极性分子在固体表面的排列与表面的极性有关。当表面存在极性官能团时，极性分子优先吸附在极性官能团上，分子有效占有面积比由式 (3-43) 求得的  $a_m$  大。④当细孔太小时，由于吸附质分子不能进入，就得不到这些细孔的信息。因此，由式 (3-43) 求得的分子占有面积随着吸附质变化，所以要正确测定表面积最好是采用非极性的、大致为球形的稀有气体或体积小的氢分子，但是纯净氮气以及液氮（作冷却剂）容易获得，氮气吸附测量比表面积被广泛采用。

#### (4) 分子在固体表面上的占有面积

用于测定比表面积的吸附质有许多，但因为不满足前述的各种条件，真正合适的分子非常少。最常用的是氮分子，分子占有面积为  $0.162\text{nm}^2$ 。由于高纯度氮气容易获得，大多采用氮气吸附测量表面积。但氮分子中含有大  $\pi$  轨道，对石墨表面和具有电荷转移吸附作用的表面（如表面存在 Lewis 酸性位时）需要注意使用。表 3-1 是常见吸附质的分子占有面积。

McClellan 和 Hansberger 比较了截至 1967 年出版的文献中用于表面积测定的 128 种吸附质，认为氮、氩、氪、正

表 3-1 各种吸附质分子的占有面积  $a_m$ 

吸附质	$a_m/\text{nm}^2$	吸附质	$a_m/\text{nm}^2$
氩(Ar)	0.147	庚烷( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ )	0.631
四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )	0.392	正辛烷( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ )	0.646
四氟化碳( $\text{CF}_4$ )	0.219	一氧化碳(CO)	0.150
氯仿( $\text{CHCl}_3$ )	0.547	二氧化碳( $\text{CO}_2$ )	0.216
甲酸( $\text{HCOOH}$ )	0.134	氢( $\text{H}_2$ )	0.121
甲烷( $\text{CH}_4$ )	0.178	水( $\text{H}_2\text{O}$ )	0.125
甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )	0.219	氪(Kr)	0.202
乙炔( $\text{C}_2\text{H}_2$ )	0.220	氨( $\text{NH}_3$ )	0.140
乙烷( $\text{C}_2\text{H}_6$ )	0.230	氮( $\text{N}_2$ )	0.162
丁烷( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )	0.448	氧( $\text{O}_2$ )	0.136
正丁醇( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ )	0.354	氙(Xe)	0.186
吡啶( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ )	0.382	二氧化硫( $\text{SO}_2$ )	0.192
苯( $\text{C}_6\text{H}_6$ )	0.430	一氧化氮(NO)	0.125
环己烷( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )	0.417	一氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}$ )	0.168
正己烷( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ )	0.562	碘( $\text{I}_2$ )	0.237
甲苯( $\text{C}_7\text{H}_8$ )	0.552	二硫化碳( $\text{CS}_2$ )	0.235

注: A. L. McClellan, H. F. Harnsberger, J. Colloid Interface Sci., 23, 577 (1967)。

丁烷和苯适合于表面积测定<sup>[6]</sup>。氙、氧、二氧化碳和低级烃也较常用。水虽然也使用,但由于氢键引起局部吸附和特性吸附,比表面积的测量结果并不好,只用于计算单位比表面积(用氮吸附测得)上单分子层吸附的水分子数。

### 3.2.6 Polanyi 吸附理论

Polanyi 在 1914 年提出了这个理论。虽然这个理论的适应范围只限于物理吸附,但因是热力学理论,不需要吸附层物理模型,与 BET 理论相比也有它的优点。

Polanyi 吸附理论认为,固体表面就像行星的重力场一

样，对附近的吸附质分子有一个引力，吸附质分子被吸引到表面，形成多分子吸附层。在平衡压力  $p$  时，设质量为  $M$  的气体发生吸附，形成多分子吸附层，吸附分子呈液体状态，吸附质在温度  $T$  时的液体密度为  $d_T$ ，则多分子吸附层的体积为：

$$\phi = M/d_T \quad (3-44)$$

假设没有吸附的气体压力为  $p$ ，吸附层也就是以液体状态被吸附的分子的压力等于该气体的饱和蒸气压力  $p_0$ 。根据热力学，把单位质量的吸附质从气相转移到吸附层所做的功  $\epsilon$  由式 (3-45) 表示：

$$\epsilon = RT \ln(p_0/p) \quad (3-45)$$

$\epsilon$  叫做吸附势 (adsorption potential)，是吸附过程中单位摩尔的吉布斯自由能变化。如图 3-6 所示，可以把吸附层分为若干个等势面，这些等势面  $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$ 、 $\epsilon_3$ 、 $\dots$  分别是吸附体积  $\phi_1$ 、 $\phi_2$ 、 $\phi_3$ 、 $\dots$  的吸附层表面。根据吸附等温线 ( $M$  和  $p$  的关系)，使用式 (3-44) 和式 (3-45) 能够求得  $\epsilon$  和  $\phi$

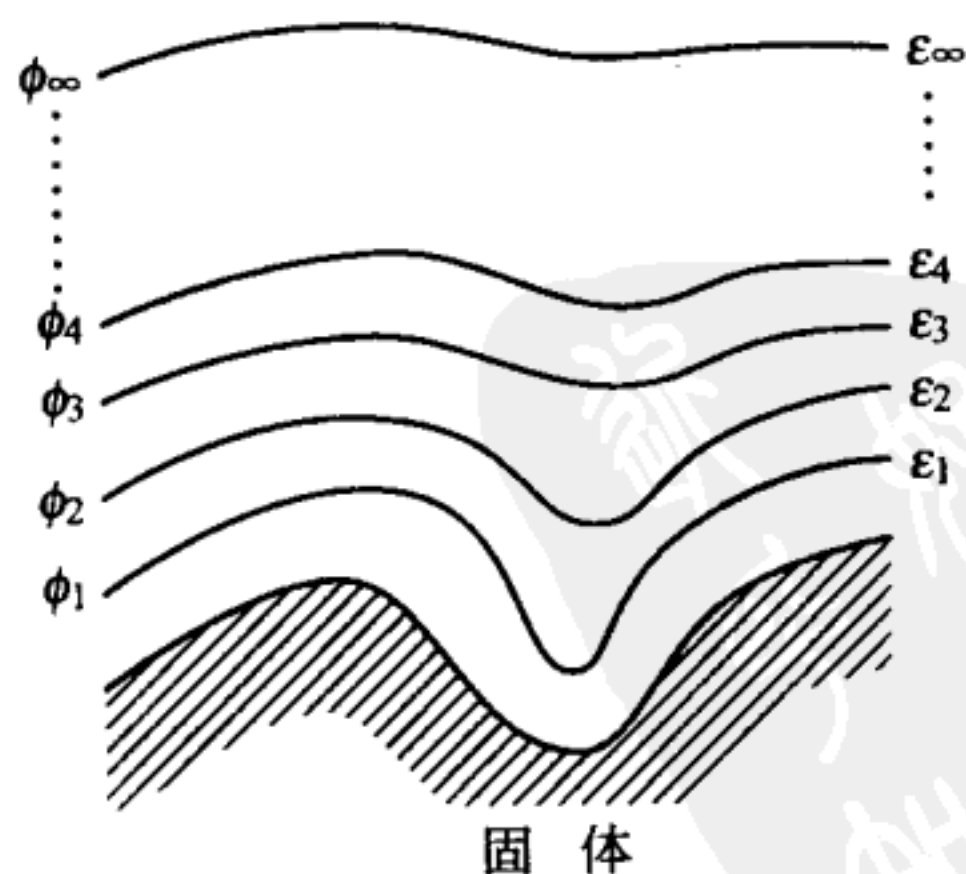


图 3-6 吸附势

的关系，即  $\epsilon = f(\phi)$ 。 $\epsilon-\phi$  图叫做特性曲线 (characteristic curve)。图 3-7 表明，特性曲线与温度无关。因此根据在某个温度测得的等温线能够预测其他任何温度的等温线。当然，这需要知道该温度下吸附质的饱和蒸气压力  $p_0$  和液体的密度  $d_T$ 。Polanyi 吸附理论是 Dubinin 微孔填充理论的基础。

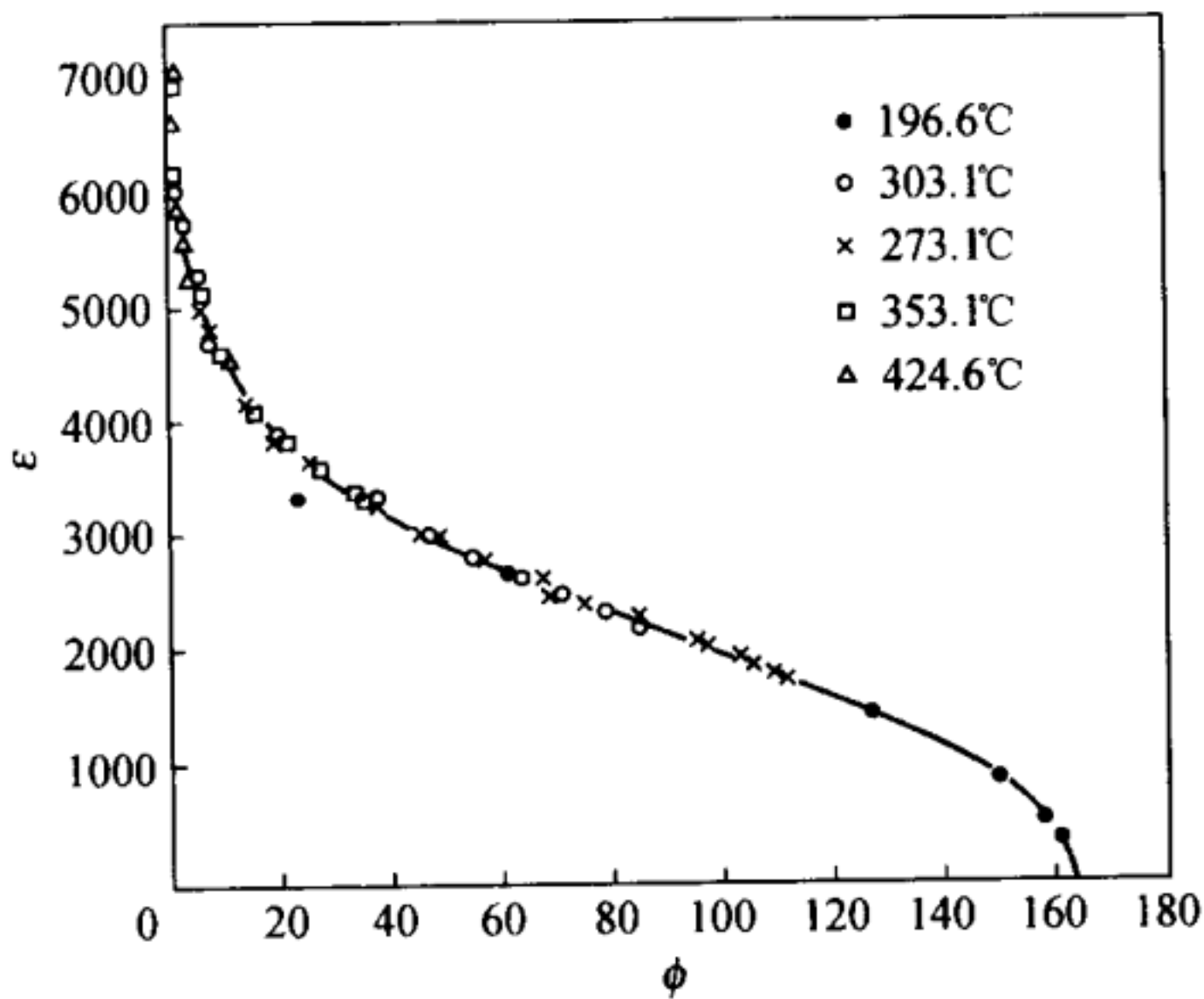


图 3-7 活性炭吸附二氧化碳的特性曲线

[D. M. Young, A. D. Crowell (高石哲男、古山昌三訳),

“ガスの物理吸着”, 産業図書 (1967) p. 186]<sup>[7]</sup>

$\epsilon$ —吸附势;  $\phi$ —在大于  $\epsilon$  的吸附势下吸附的总体积

### 3.2.7 Frenkel-Halsey-Hill (FHH) 吸附理论

吸附层大于 2 时，吸附作用力包括固体表面对吸附分子的引力和吸附分子之间的作用力。固体表面的主要吸附作用力是 van der Waals 力，这种力随着距离的增加而减小。假

定吸附层是厚度均匀的平板状液体，吸附层厚度正比于吸附量  $M$ 。设单分子层吸附量为  $M_m$ ，吸附层数  $\theta$  为  $M/M_m$ ，吸附层厚度即从固体表面到吸附分子的距离依赖于  $\theta$ 。固体与吸附分子的作用能即吸附能  $E_a$ ：

$$E_a = a\theta^{-r} \quad (3-46)$$

$a$  和  $r$  是常数。另一方面，把吸附看作二维凝聚过程，则得到：

$$p/p_0 = \exp(-E_a/RT) \quad (3-47)$$

由式 (3-46) 和式 (3-47) 消去  $E_a$  得如下吸附等温式：

$$p/p_0 = \exp[-a/(RT\theta^r)] \quad (3-48)$$

这就是 Frenkel-Halsey-Hill (FHH) 吸附式。

孤立原子之间的 Lennard-Jones 势能：

$$\epsilon_x = -cx^{-6} + bx^{-12} \quad (3-49)$$

$x$  为原子间距离； $c$ 、 $b$  为常数。吸附主要是近距离相互作用，右边第 2 项可以忽略。只用第 1 项计算  $E_a$ ，FHH 公式成为：

$$p/p_0 = \exp[-a/(RT\theta^3)] \quad (3-50)$$

根据  $\lg[\lg p/p_0] - \lg \theta$  图是否是直线可判断式 (3-48) 的成立与否。直线的斜率为  $-r$ 。

这个公式也适用于多分子层吸附。图 3-8 是氧化钛在 77K 吸附氮的 FHH 图。这时， $r$  为 2.67。完全像式 (3-50) 那样  $r=3$  的情况是少见的。丙醇在锐钛型氧化钛上吸附时  $r=6$ ，在硫酸钡上  $r=15$ 。水在石墨上吸附  $r$  大致等于 1。 $r$  非常大说明固体对吸附质的引力作用距离小；反之， $r$  小则主要是色散力起作用，作用距离大。这样，根据  $r$  值可以定性地知道固体和吸附质之间引力的大小。一般地，在

77K, 氮在非多孔体上吸附  $r$  大致为 2.7, 在多孔体上吸附  $r$  远小于 2.7。

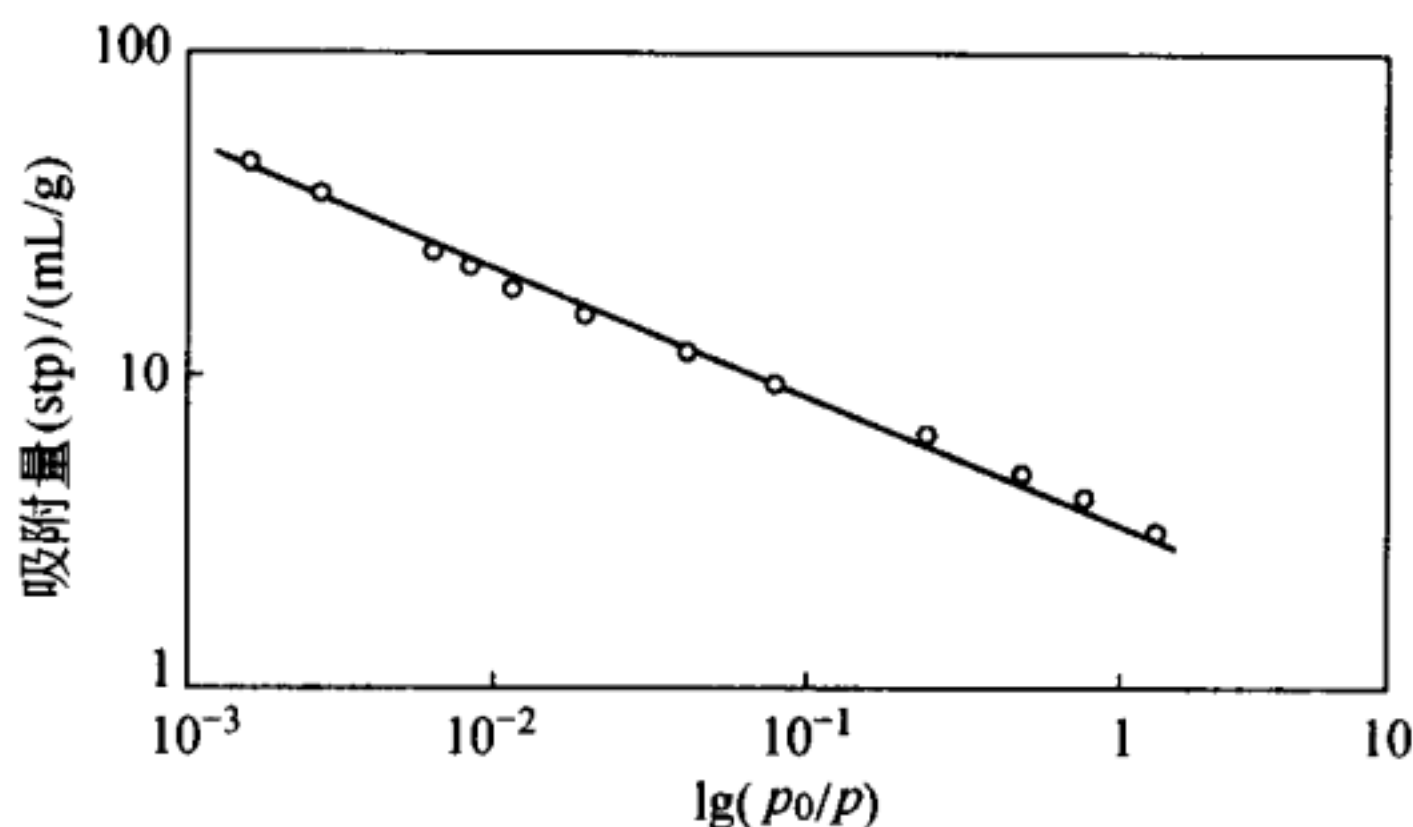


图 3-8 锐钛型氧化钛吸附氮的 FHH

图 (77K)。由直线斜率求得  $r=2.67$

[G. Halsey, J. Chem. Phys., 16, 931 (1948)]<sup>[8]</sup>

### 3.2.8 标准吸附等温线

吸附相互作用依赖于气体和固体的结构及其性质, 吸附等温线的形状也随之变化。对于表面吸附特性很相似的非多孔体, 虽然吸附量随着表面积变化, 但等温线的形状却几乎不变。通过采用单位面积的吸附量  $\nu/A$ , 或吸附层数  $\nu/\nu_m$  ( $\nu_m$  为单分子层吸附量), 或吸附层厚度  $t=(\nu/\nu_m)\sigma$  ( $\sigma$  是单分子吸附层的厚度) 对等温线进行标准化, 就同用相对压力表示平衡吸附压力一样, 可以用 1 根换算等温线表示多根等温线, 这种经标准化的等温线叫做标准等温线 (standard isotherm)。根据标准等温线与试样等温线的比值可求试样表面积。标准等温线还用于分析孔结构。

Shull 首先使用吸附膜厚度  $t$  将 77K 氮在许多代表性固



体上的等温线标准化，并得到 1 根曲线<sup>[9]</sup>。这是标准等温线研究的开始，此后有许多研究者报告了类似的标准等温线。Pierce 比较了在相对压力 0.2~0.9 时各个研究者测定的氮等温线的  $\nu/\nu_m$ ，结果如图 3-9<sup>[10]</sup> 所示。可见各个研究者的测定结果差别较大。

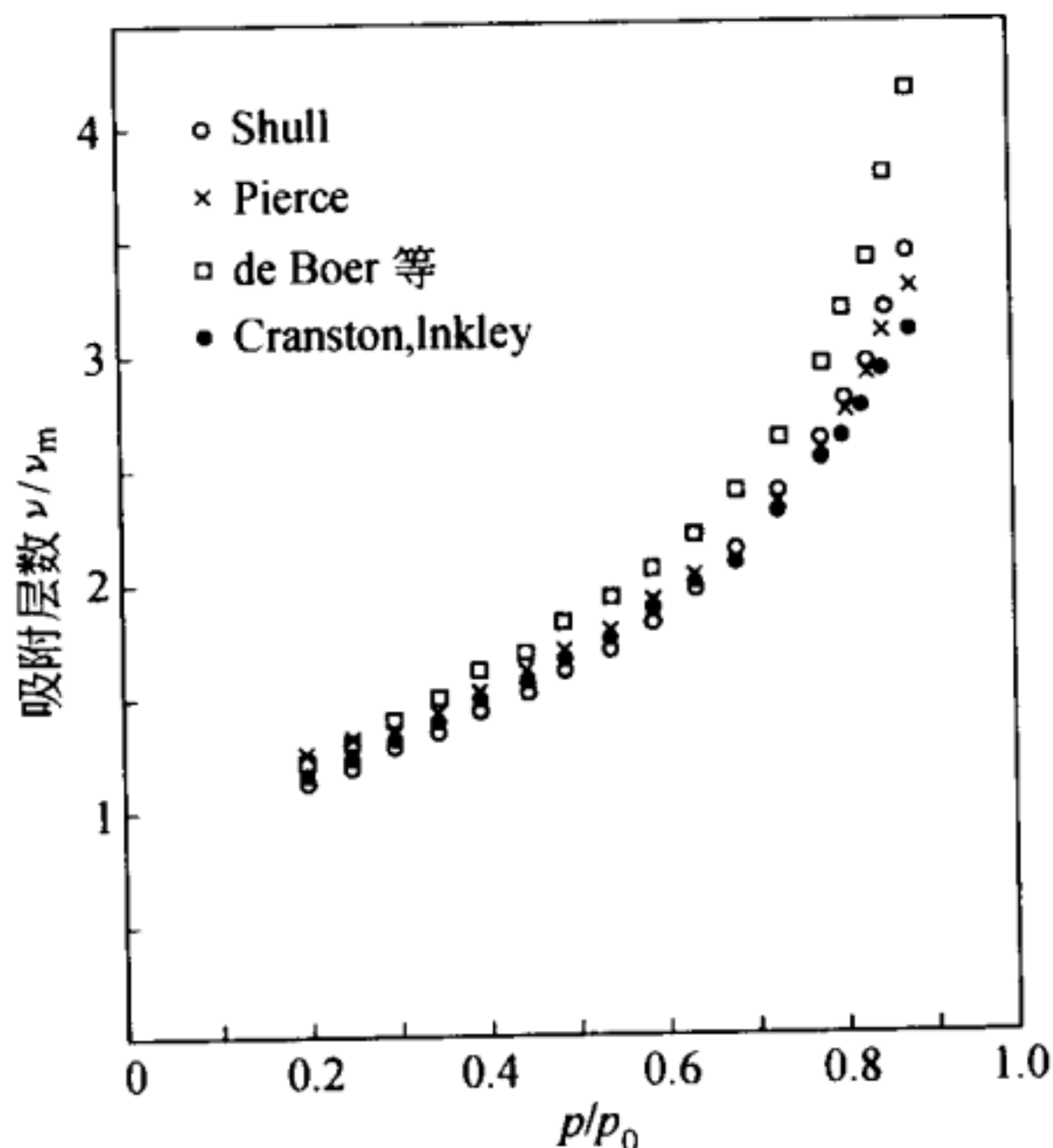


图 3-9 77K 氮吸附的标准等温线

[C. Pierce. J. Phys. Chem., 72, 3673 (1968)]

后来的研究发现，如果要求精度高，只用 1 根标准等温线是不够的。de Boer 认为对每一组表面性质相似的固体需要 1 根标准等温线，如金属氧化物、石墨、金属卤化物和金属分别需要 1 根标准等温线。但即或这样也还是有问题。实际上，每一组表面化学性质相同的固体需要 1 根标准等温线。Sing 对比表面积为  $1\sim 200\text{m}^2/\text{g}$  的各种非多孔二氧化硅

上的氮吸附等温线提出了 1 根标准等温线<sup>[11]</sup>。此外，也有二氧化硅吸附氮的标准等温线。

Brunauer 根据 BET 常数  $c$  的大小将标准等温线分为 5 类<sup>[12]</sup>。Lecloux 和 Pirard 根据 BET 常数  $c$  的大小即  $c \geq 300$ 、 $300 \geq c \geq 100$ 、 $100 \geq c \geq 40$ 、 $40 \geq c \geq 30$ 、 $30 \geq c \geq 20$ ，将氮、氧、氩、一氧化碳和二氧化碳在各种固体上的等温线分为 5 种标准等温线<sup>[13]</sup>。也有人认为无论吸附剂和吸附质怎样组合也只需根据  $c$  值的大小选择标准等温线。表 3-2 是氮吸附的 BET 常数  $c$  与标准等温线的关系。

表 3-2 氮吸附标准等温线随 BET 常数  $c$  的变化 ( $n = \nu/\nu_m$ )

$p/p_0$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	$n_5$
0.02	0.972	0.805	0.593	0.503	0.401
0.03	0.992	0.853	0.669	0.575	0.489
0.04	1.017	0.893	0.718	0.635	0.545
0.05	1.034	0.920	0.763	0.686	0.602
0.06	1.048	0.946	0.802	0.730	0.647
0.07	1.062	0.966	0.839	0.768	0.692
0.08	1.076	0.992	0.870	0.804	0.729
0.09	1.090	1.011	0.901	0.838	0.768
0.10	1.102	1.037	0.929	0.868	0.808
0.12	1.127	1.068	0.983	0.924	0.872
0.14	1.155	1.105	1.028	0.976	0.932
0.16	1.184	1.136	1.071	1.022	0.983
0.18	1.209	1.167	1.113	1.066	1.034
0.20	1.234	1.203	1.153	1.110	1.082
0.22	1.260	1.234	1.192	1.154	1.127

吸附等温线

续表

$p/p_0$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	$n_5$
0.24	1.285	1.263	1.232	1.195	1.175
0.26	1.311	1.297	1.266	1.235	1.218
0.28	1.339	1.325	1.305	1.275	1.257
0.30	1.367	1.356	1.339	1.320	1.299
0.32	1.395	1.384	1.373	1.370	1.342
0.34	1.427	1.415	1.407	1.407	1.384
0.36	1.452	1.452	1.444	1.444	1.424
0.38	1.480	1.480	1.472	1.472	1.460
0.40	1.511	1.511	1.508	1.508	1.497
0.42			1.536		
0.44			1.565		
0.46			1.596		
0.48			1.630		
0.50			1.667		
0.55			1.757		
0.60			1.864		
0.65			1.983		
0.70			2.127		
0.75			2.280		
0.80			2.528		
0.85			2.853		
0.90			3.588		
0.95			5.621		

注: 1.  $n_1: c \geq 300$ ;  $n_2: 300 \geq c \geq 100$ ;  $n_3: 100 \geq c \geq 40$ ;  $n_4: 40 \geq c \geq 30$ ;  $n_5: 30 \geq c \geq 20$ 。

2. A. Lecloux, J. P. Pirard, J. Colloid Interface Sci., 70, 265 (1979)。

### 3.3 气体在中孔和微孔内的吸附

多孔体的吸附等温线是IV或V型。这些等温线的特点是吸附等温线与脱附等温线不一致，存在滞后现象。这种吸附滞后现象与孔的形状及其大小有关，因此通过分析吸脱附等温线能知道孔的大小及其分布。下面介绍求孔径分布的方法并解释吸附滞后现象。讨论中假定表面的化学性质均匀，没有很强的特异吸附位。真实固体表面存在各种化学性质不均匀性，因此，实际中必须通过改变预处理条件或改变吸附质等措施，综合多方面的实验结果分析实验数据。

#### 3.3.1 t 图法

Lippens 和 de Boer 提出的  $t$  图法是研究实测等温线是否符合标准等温线 (3.2.8) 的最简单方法<sup>[14]</sup>。用吸附膜厚度  $t$  对  $p/p_0$  作图得到标准等温线，又叫  $t$  曲线。吸附膜的平均厚度  $t$  是吸附膜的平均吸附层数  $\nu/\nu_m$  乘以单分子层厚度  $\sigma$ ：

$$t = (\nu/\nu_m)\sigma \tag{3-51}$$

对于氮分子，假定在吸附膜中为六方密堆积， $\sigma = 0.354\text{nm}$ 。

用吸附量  $\nu$  对  $t$  作图就是  $t$  图。在将研究试样的吸附等温线转换为  $t$  图时，需要使用合适的标准等温线将相对压力  $p/p_0$  转换为  $t$ 。如果吸附等温线与标准等温线一致，在  $t$  图中，就是过原点的直线，如图 3-10 (b) 所示。根据式 (3-51)，斜率  $s = \nu_m/\sigma$ 。由斜率  $s$  能够求比表面积  $A_s$ 。设  $a_m$  为分子占有面积， $N$  为 Avogadro 常数，则：

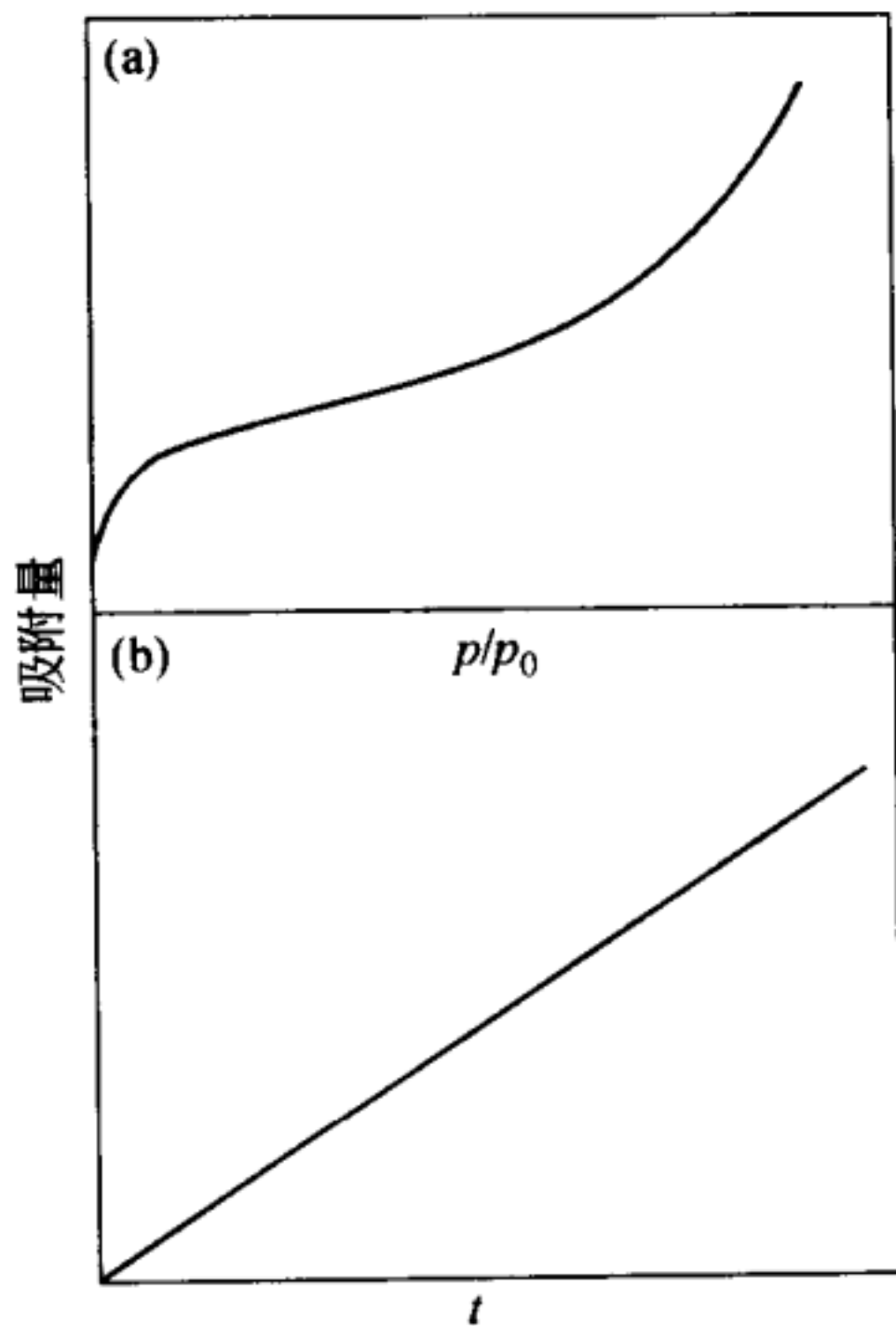


图 3-10 非多孔体的吸附等温线 (a) 和  $t$  图 (b)

$$A_s = a_m \nu_m N \quad (3-52)$$

因为  $s = \nu_m / \sigma$ , 所以,

$$A_s = a_m \sigma s N \quad (3-53)$$

根据  $t$  图法求得的比表面积  $A_s$  与由 BET 图求得的结果一致。

试样含有微孔、中孔或粒子间存在缝隙时,  $t$  图偏离标准等温线。试样含微孔时, 等温线在低压时就急剧上升 [图 3-11 (a)],  $t$  图由过原点的直线  $a$  变为直线  $b$  [图 3-11 (b)]。试样含中孔时, 在与 Kelvin 公式 [式 (3-56)] 中细孔半径对应的相对压力时, 发生毛细管凝聚, 吸附量急剧增加 [图 3-11 (a)],  $t$  图由直线  $b$  变为直线  $c$  [图 3-11 (b)]。

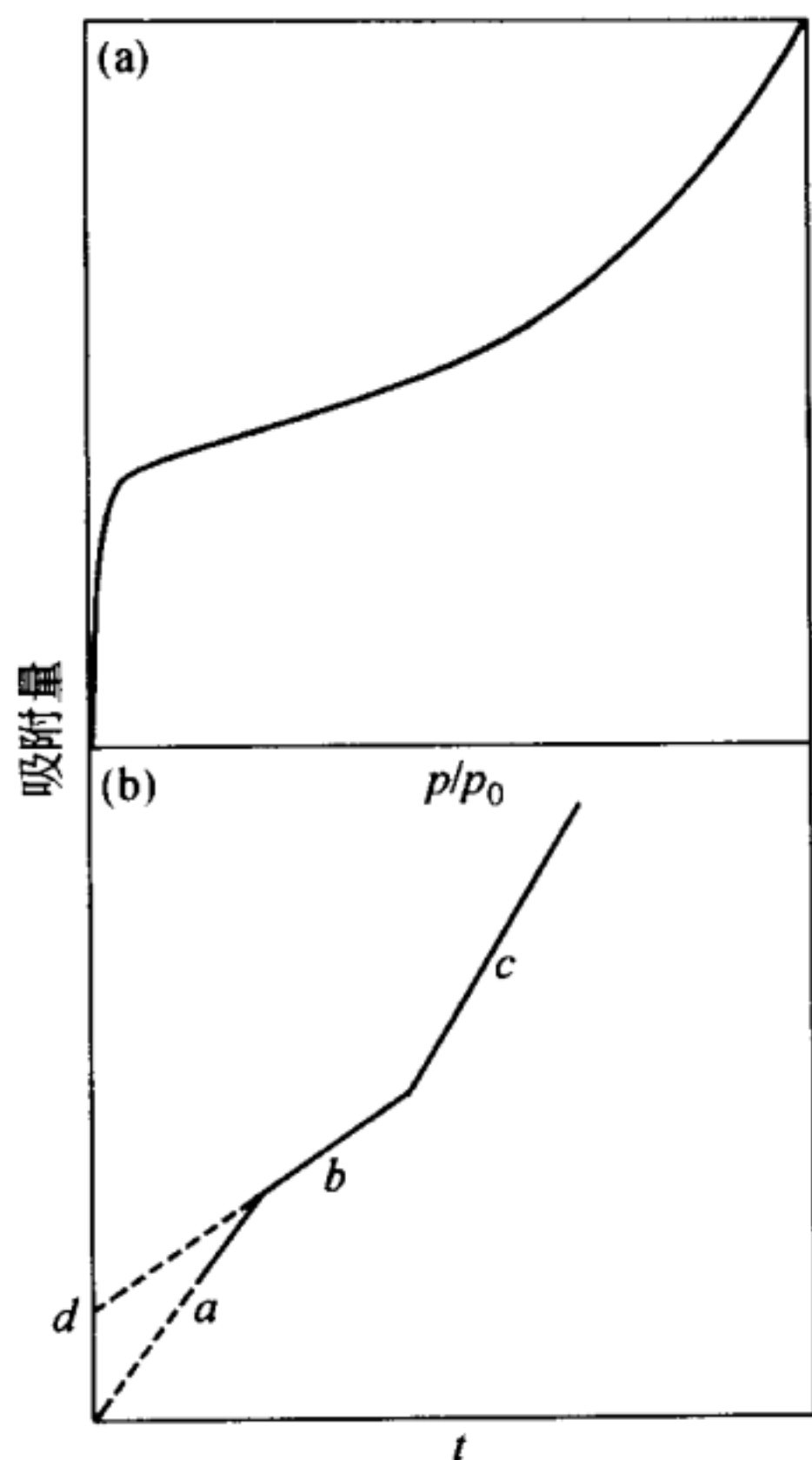


图 3-11 固体含中孔和微孔时的吸附等温线 (a) 和  $t$  图 (b)

因此， $t$  图由三根直线 ( $a$ 、 $b$ 、 $c$ ) 组成，直线  $a$  和直线  $b$  的转折点的  $t$  值对应于微孔半径。一般来说，直线  $a$  的斜率对应于包括了微孔表面在内的试样总表面积。没有中孔时，由直线  $b$  的斜率得外表面积。总表面积与外表面积之差是微孔的表面积。有中孔时得直线  $c$ 、直线  $b$  与直线  $c$  的转折点的  $t$  值对应于中孔半径，由直线  $b$  外推到纵轴，得交点  $d$ ，由  $d$  值求微孔容积。

有时  $t$  图可能不是直线，转折点不明显，原因是存在各种大小的孔。通过对曲线微分能求孔径分布。这种方法将在

3.4.3 节详细介绍。

$t$  图法和下面将要介绍的  $\alpha_s$  图法都是根据通常液体的密度值计算孔径、表面积和孔容积。但是，由于微孔壁和吸附分子之间存在很强的相互作用势，微孔内的吸附质分子与通常的液体有很大的不同，因此，在解释由  $t$  图法和  $\alpha_s$  图法得到的孔径、表面积和孔容积的时候，必须始终记住这只是表观结果。

### 3.3.2 $\alpha_s$ 图法

$t$  曲线和  $t$  图原本是根据 VI 型等温线计算孔径分布时为了估算孔壁上吸附层厚度提出的，如果只是研究与标准等温线的偏离情况，则不需要吸附层厚度  $t$  和吸附层数  $\nu/\nu_m$ 。此外，在 BET 公式不成立时也不能计算单分子层吸附量  $\nu_m$ 。因此，Sing 提出用某个相对压力  $(p/p_0)_s$  的吸附量  $\nu_s$  代替单分子层吸附量  $\nu_m$ ，实际中采用  $(p/p_0)_s = 0.4$  时的吸附量  $\nu_{0.4}$  [15]。把吸附量  $\nu/\nu_{0.4}$  叫做  $\alpha_s$ ，根据标准试样的吸附等温线求得  $\alpha_s$  值，作  $\alpha_s-p/p_0$  图，即得标准  $\alpha_s$  曲线。与  $t$  图法一样，根据标准  $\alpha_s$  曲线就可以绘制待测固体的  $\alpha_s$  图，即吸附量  $\nu-\alpha_s$  图。如果  $\alpha_s$  图是过原点的直线，说明待测固体的等温线与标准等温线一致。这时直线的斜率等于  $\nu_{0.4}$ 。 $\alpha_s$  图法的优点是即或不知道吸附层厚度也能使用，同时还适合于氮以外的吸附质。

对于没有细孔的固体， $\alpha_s$  图与  $t$  图一样是过原点的直线，其斜率为  $s$ 。固体中存在中孔和微孔， $\alpha_s$  图就偏离直线。设标准试样的比表面积为  $A$  (standard)，由  $\alpha_s$  图的斜率  $s$  能够计算试样的比表面积  $A_s$ ，因为：

$$s(\text{试样})/s(\text{标准}) = \nu_{0.4}(\text{试样})/\nu_{0.4}(\text{标准}) = A_s/A(\text{标准}) \quad (3-54)$$

所以,

$$A_s = [s(\text{试样})/s(\text{标准})] \times A(\text{标准}) \quad (3-55)$$

如果已知标准试样的比表面积  $A(\text{标准})$ , 由式 (3-55) 可求得试样的比表面积  $A_s$ 。这种方法不需要单分子层吸附量  $\nu_m$  或吸附质分子的占有面积  $a_m$ , 当 BET 图的直线性差或 B 点不明显或不知道正确的  $a_m$  值时就可以采用  $\alpha_s$  图测量比表面积。经常采用氮吸附测量比表面积和孔结构, 表 3-3 是二氧化硅吸附氮的标准  $\alpha_s$  曲线的数据。

表 3-3 二氧化硅吸附氮的标准  $\alpha_s$  曲线数据

$p/p_0$	吸附量/ $(\times 10^{-6} \text{ mol/m}^2)$	$\alpha_s = \nu/\nu_{0.4}$
0.001	4.0	0.26
0.005	5.4	0.35
0.01	6.2	0.40
0.02	7.7	0.50
0.03	8.5	0.55
0.04	9.0	0.58
0.05	9.3	0.60
0.06	9.4	0.61
0.07	9.7	0.63
0.08	10.0	0.65
0.09	10.2	0.66
0.10	10.5	0.68
0.12	10.8	0.70
0.14	11.3	0.73
0.16	11.6	0.75
0.18	11.9	0.77



续表

$p/p_0$	吸附量/ $(\times 10^{-6} \text{ mol/m}^2)$	$\alpha_s = v/v_{0.4}$
0.20	12.4	0.80
0.22	12.7	0.82
0.24	13.0	0.84
0.26	13.3	0.86
0.28	13.6	0.88
0.30	13.9	0.90
0.32	14.2	0.92
0.34	14.5	0.94
0.36	14.8	0.96
0.38	15.1	0.98
0.40	15.5	1.00
0.42	15.6	1.01
0.44	16.1	1.04
0.46	16.4	1.06
0.50	17.0	1.10
0.55	17.8	1.14
0.60	18.9	1.22
0.65	19.9	1.29
0.70	21.3	1.38
0.75	22.7	1.47
0.80	25.0	1.62
0.85	28.0	1.81
0.90	37.0	2.40

注：J. D. Carruthers, P. A. Cutting, R. E. Day, M. R. Harris, S. A. Mitchell, K. S. W. Sing, Chem. Ind., 1772 (1968); K. S. W. Sing, D. H. Turk, J. Colloid Interface Sci., 38, 109 (1972)。

固体中含有中孔和微孔时， $\alpha_s$  图与  $t$  图一样出现直线弯折，其解释也类似。由于采用大型计算机进行吸附模拟需要

图 2-10

许多假定和参数，分子模拟法还存在许多问题，因此  $t$  图法、 $\alpha_s$  图法以及 Duninin 方法、分子探针法等作为微孔解析方法更接近于实际，目前仍是最好的方法。

### 3.3.3 毛细管凝聚

Kelvin (开尔文) 认为液体的饱和蒸气压与弯液面的曲率有关。Kelvin 公式表示半径为  $\rho$  的液滴的饱和蒸气压  $p$  与平液面的饱和蒸气压  $p_0$  的关系：

$$\ln(p/p_0) = 2V_m\gamma/RT\rho \quad (3-56)$$

$V_m$  是液体的摩尔体积 (molar volume);  $\gamma$  是液体的表面张力 (surface tension);  $R$  是气体常数;  $T$  是绝对温度。

毛细管内或细孔内的液体表面为曲面 (图 3-12)，曲面的平衡蒸气压与平液面的蒸气压不同。设毛细管的半径为

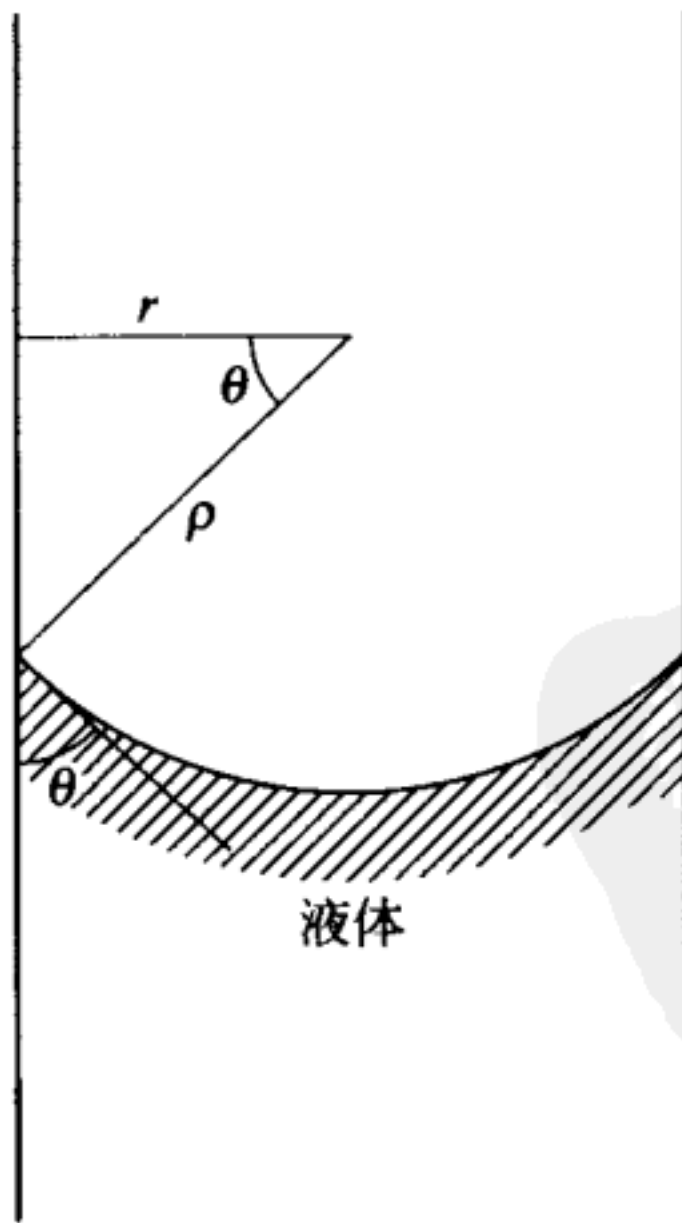


图 3-12 毛细管内的弯月形液面

$r$ ，液体与毛细管壁的接触角为  $\theta$ ，弯月液面的曲率半径  $\rho = r/\cos\theta$ ，把该式代入到式 (3-56) 得：

$$\ln(p/p_0) = -(2\gamma V_m/rRT)\cos\theta \quad (3-57)$$

$p$  是细孔内液体的饱和蒸气压； $p_0$  是液面为平面时的饱和蒸气压。弯月液面的曲率半径与式 (3-56) 相反，故取负号。

根据式 (3-57)，毛细管内液体的饱和蒸气压比平液面小，于是毛细管内的液面上升，蒸气发生凝聚，这就是毛细管凝聚 (capillary condensation)。如果固体含中孔和大孔，固体表面就一定会发生毛细管凝聚现象。

在孔径接近分子大小的微孔内，Kelvin 公式不成立。因为微孔内的吸附势远大于平面的 van der Waals 势，微孔内凝聚液体的结构和密度都不同于通常的液体，经典的

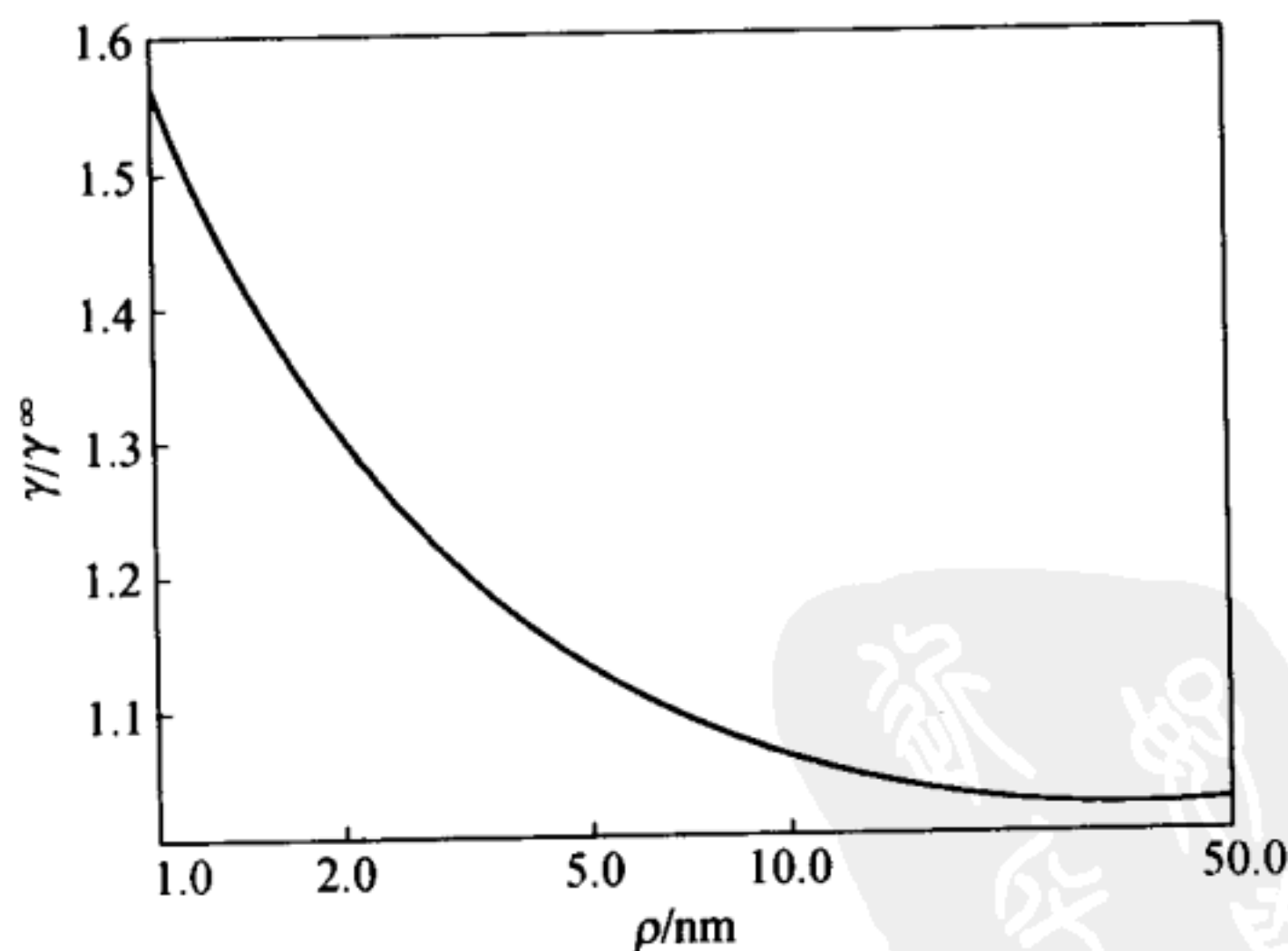


图 3-13 液面曲率半径对表面张力的影响

[J. C. Melrose, Amer. Inst. Chem.

Eng. J., 12, 986 (1966)]

Kelvin 公式不适用。Melrose 根据热力学求得了表面张力与液体表面曲率半径的关系<sup>[16]</sup>。如图 3-13 所示，纵轴  $\gamma/\gamma^\infty$  是曲率半径  $\rho$  的液面的表面张力  $\gamma$  和平液面的表面张力  $\gamma^\infty$  的比值。 $\rho$  大， $\gamma/\gamma^\infty$  接近于 1，曲率的影响小； $\rho$  小， $\gamma/\gamma^\infty$  大于 1，弯月液面的表面张力变大。例如， $\rho=10\text{nm}$  的弯月液面的表面张力比平面约大 10%。在式 (3-57) 中，当接触角为 0，表面张力增加 10% 时，孔半径也大约增加 10%； $\rho=2\text{nm}$  时，表面张力增加约 30%。

### 3.3.4 中孔和大孔的吸附滞后

固体含中孔时得到 IV 型、V 型等温线。这些等温线在低压时类似于非多孔体的 II 型、III 型。但是，在饱和蒸气压 ( $p/p_0=1$ ) 附近，大孔内发生毛细管凝聚，吸附等温线或者是渐渐接近饱和蒸气压 (图 3-14 的  $d-g$ )，或者沿图 3-14  $d-e$  接近饱和蒸气压。对  $d-e$ ，一般认为这是由于孔中的凝聚液体不能完全润湿吸附膜的缘故，因为孔内吸附势的影响

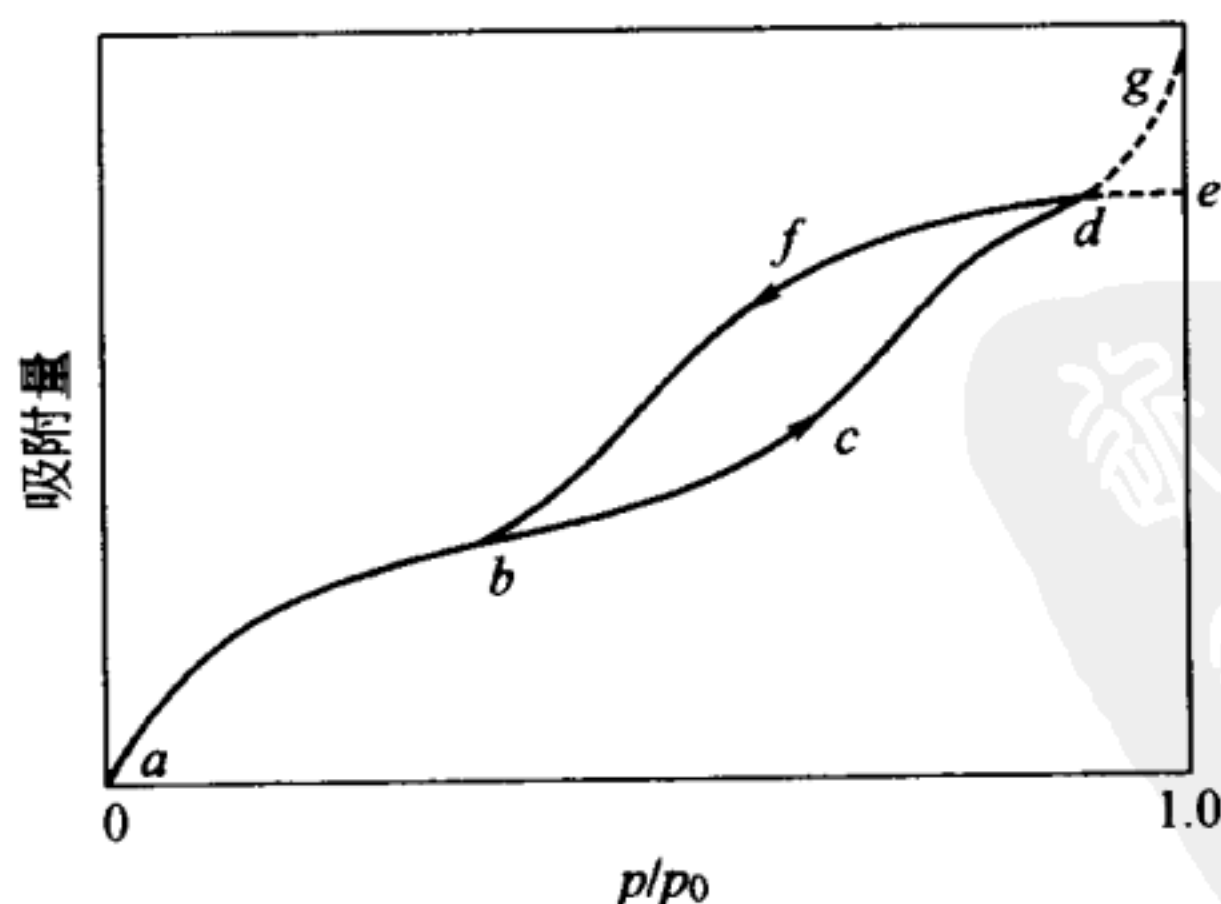


图 3-14 含滞后环的 IV 型吸脱附等温线

使吸附膜的结构不同于液体结构。另一方面，如同Ⅱ型、Ⅲ型一样，对等温线渐渐接近饱和蒸气压的情况 ( $d-g$ )，因为孔内吸附膜被吸附质液体润湿，可以认为式 (3-57) 中的接触角为 0。如图 3-14 所示，当相对压力增大时，吸附量按  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e$  或  $g$  增加，从而得到吸附等温线；反之，当相对压力减小时，吸附量按  $g$  或  $e \rightarrow d \rightarrow f \rightarrow b \rightarrow a$  减少，得到脱附等温线。

吸附等温线与脱附等温线分离的部分“ $b-d$ ”称为吸附滞后环 (hysteresis loop)。在  $b-d$  之间，一个吸附量对应两个平衡相对压力，脱附等温线总是位于吸附等温线的上方。

现在还不明确应该采用哪一条等温线计算孔径分布。但是根据下述理由，有人认为最好是采用脱附等温线。吸附引起的摩尔自由能变化等于气体凝聚在孔内的自由能变化，设与平液面平衡的气体压力为  $p_0$  (饱和蒸气压)，孔内凝聚液体的平衡压力为  $p_{ads}$ ：

$$\Delta G_{ads} = RT(\ln p_{ads} - \ln p_0) \quad (3-58)$$

同理，脱附引起的摩尔自由能变化：

$$\Delta G_{des} = RT(\ln p_{des} - \ln p_0) \quad (3-59)$$

因为  $p_{des} < p_{ads}$ ，则  $\Delta G_{des} < \Delta G_{ads}$ 。因此，在脱附等温线的相对压力下，对应的吸附状态更稳定，因此最好采用脱附等温线计算孔半径。实际上，由汞孔度计 (3.3.8 节) 测得的孔径分布往往与由脱附等温线求得的孔径分布相同。

对于吸附滞后的原因有多种解释。Zigmondy 认为在细孔内吸附时，吸附是润湿固体表面的过程，接触角是前进角；脱附是液体从已润湿的固体表面后退的过程，接触角是后退角。前进角一般大于后退角，根据式 (3-57)，脱附时

的平衡相对压力比吸附时小，出现吸附滞后。但是，也有人认为接触角的变化并不太影响吸附滞后。

Kramer 和 McBain 假设细孔是一个口小腔大的墨水瓶 (ink bottle or bottle-neck)，如图 3-17 (d) 所示。吸附从孔内半径大的位置开始，逐步充满细孔。脱附首先从已充满的、半径小的孔口开始。根据 Kelvin 公式 (3-57)，脱附时的平衡压力小于吸附时的平衡压力。此外，孔口处的吸附量比孔内的吸附量小，尽管吸附量几乎不变，却产生平衡压力差，出现吸附滞后。

Foster 和 Cohan 提出了一个关于吸附滞后更一般的解释。他们假设细孔是一个两端开口的圆筒，吸附时弯月形液面的形成过程和脱附时弯月形液面的消失过程不同。如图 3-15 所示，吸附时首先在孔壁上形成很薄的吸附膜，弯月形液面形状和圆筒内侧形状相同 [图 3-15 (a)]。设孔半径为  $r$ ，这个弯月形液面的曲率半径  $\rho_1 = r$  和  $\rho_2 = \infty$ 。这时吸附膜非常薄，弯月形液面曲率半径的平均值  $\rho_m$ ：

$$2/\rho_m = (1/\rho_1) + (1/\rho_2) \quad (3-60)$$

所以  $\rho_m = 2r$ 。随着吸附量增加，吸附膜按图 3-15 (a) → 图 3-15 (b) → 图 3-15 (c) 的顺序变厚，最后形成很厚的凹透镜状的液相 [图 3-15 (d)]。这时液相两端的弯月液面半径在接触角为 0 时就等于孔半径  $r$ 。脱附时，凹透镜状的液相逐渐变薄，形成两个隔着薄液膜的弯月液面，这种弯月液面在吸附时并不能形成。可见，吸附弯月液面和脱附弯月液面的形成方式不同，于是产生吸附滞后。吸附时，在对应于 Kelvin 公式 (3-57) 中的  $\rho = 2r$  的相对压力时开始发生孔内凝聚。脱附时，在  $\rho = r$  对应的相对压力以上，孔内的液相不

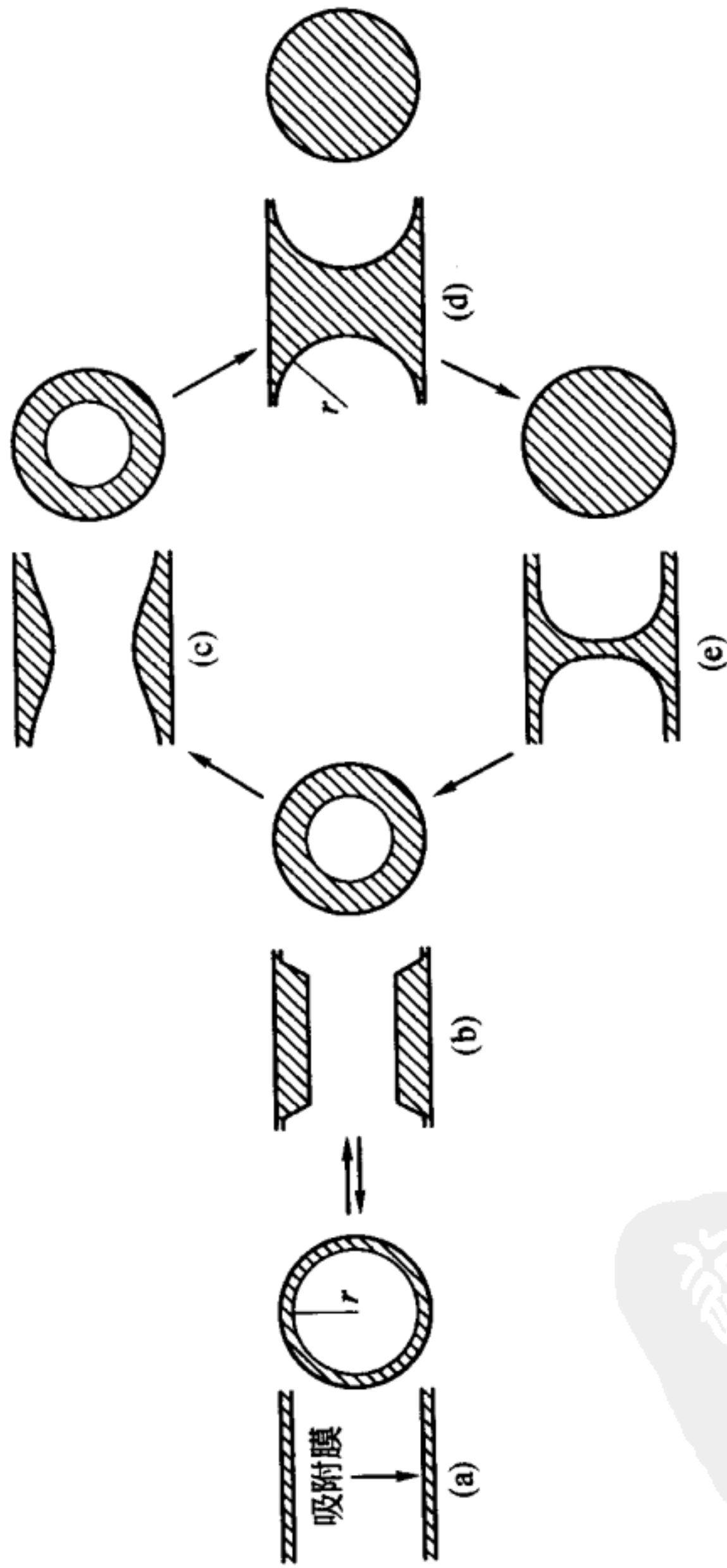


图 3-15 Foster 和 Cohan 说明吸附滞后机理的圆筒形孔

能消除。这种情况在图 3-17 (d) 的墨水瓶口处也能发生，但圆锥形孔和一端封闭的圆筒形孔一般不发生。根据脱附等温线的孔径分布可以求得墨水瓶形孔的孔径。

其他理论也同样能解释特定体系的吸附滞后，但还没有一个理论能解释所有的吸附滞后现象。

### 3.3.5 中孔和大孔吸附滞后的类型

一般地，在相对压力约 0.3 以下，中孔和大孔并不出现滞后环。根据 Kelvin 公式，相对压力 0.3 对应的孔半径小于 1.5nm。一般在相对压力接近 0.3 时形成单分子吸附层，因此，发生凝聚的有效孔半径比实际孔半径减小一个单分子

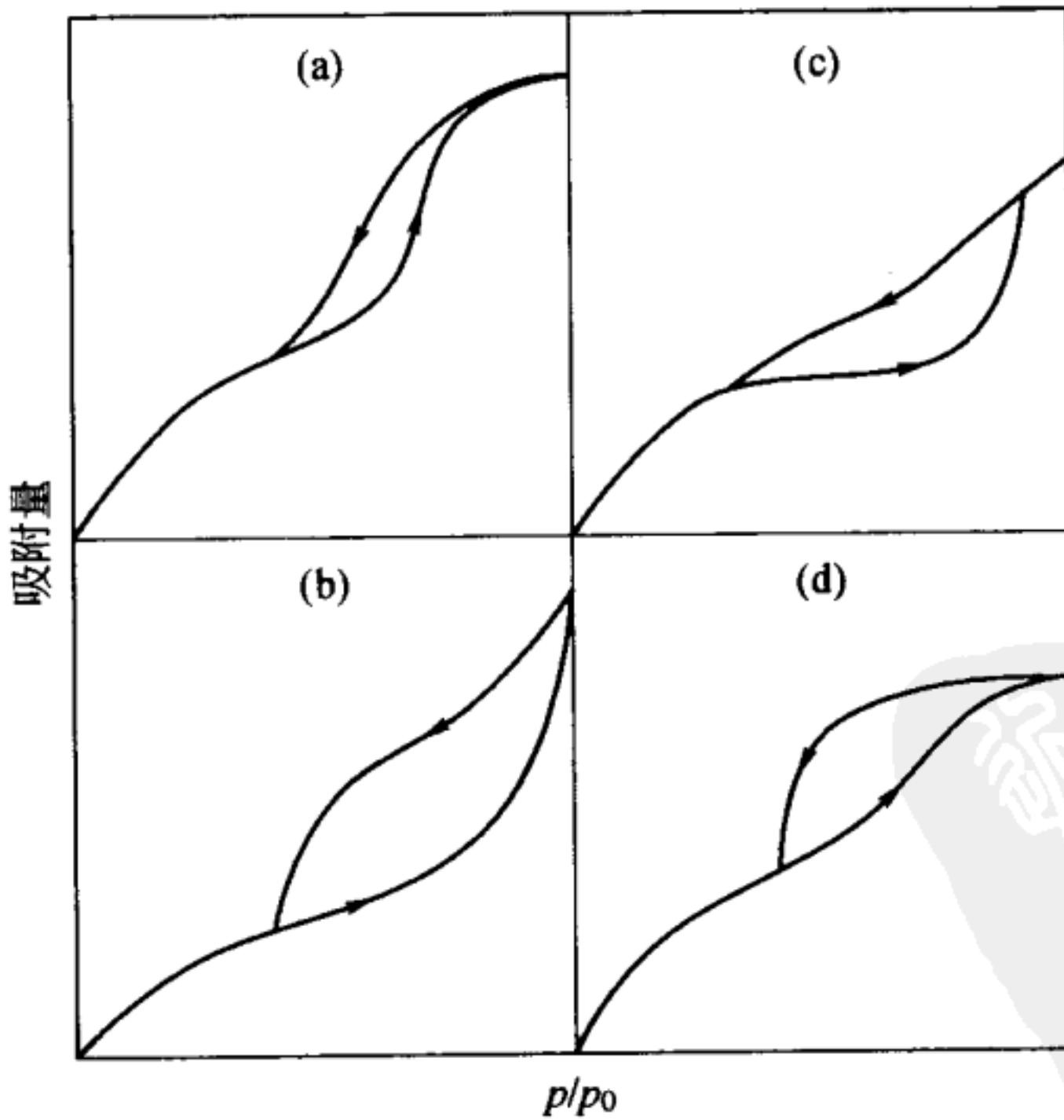


图 3-16 吸附滞后环的类型



吸附层的厚度。若吸附质分子直径是 0.3nm，那么有效孔半径约为 4 个分子大小。在这么小的孔中，Kelvin 公式描述的毛细管凝聚现象不能发生，吸脱附等温线重合，吸附滞后消失。

de Boer 根据孔的不同形状将滞后环分为 4 类，如图 3-16 所示。图 3-16 (a) 发生在两端开口的圆筒形孔中，如图 3-17 (a) 所示。Foster 和 Cohan 解释了发生这种滞后环的弯月液面。图 3-16 (b) 发生在狭缝形孔中和两平行板之间的缝隙中 [图 3-17 (b)]；图 3-16 (c) 发生在两端开口的楔形孔 [图 3-17 (c)] 中；图 3-16 (d) 发生在 McBain 提出的墨水瓶形孔中 [图 3-17 (d)]。微孔吸附或化学吸附在相对压力低时也发生吸附滞后，详细情况将在 3.4.4 节介绍。

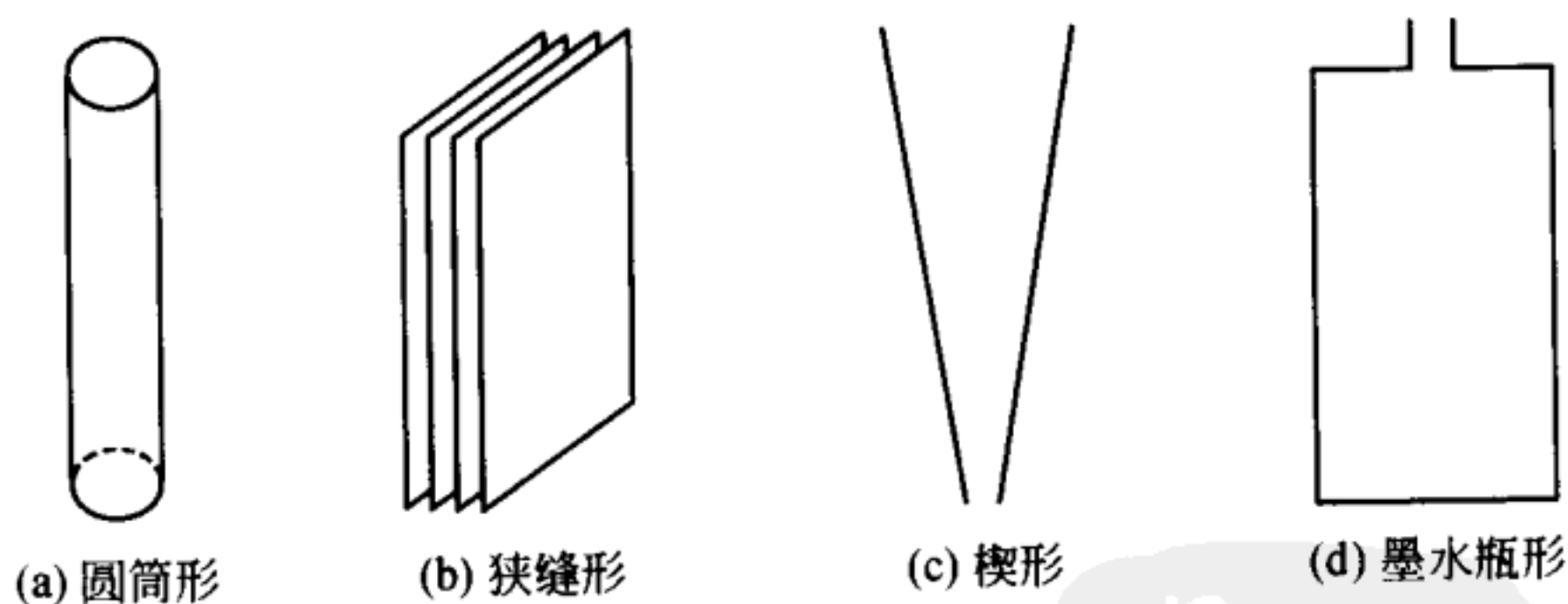


图 3-17 细孔的形状

### 3.3.6 总孔容积

对含细孔很多的固体，所有孔的内表面积之和比孔的外表面积大，所有孔的容积之和即总孔容积 (total pore volume) 也就大。总孔容积和比表面积都是多孔性吸附剂的重

要物理性质。

设相对压力  $p/p_0=1$  时的吸附量 (质量) 为  $M_p$ , 吸附分子以液体状态存在, 吸附量的体积为  $V_p$ 。

$$V_p = M_p / d \quad (3-61)$$

$d$  是吸附质液体的密度。对于某种多孔体, 求得各种吸附质在饱和蒸气压时的  $V_p$ , 见表 3-4。虽然  $M_p$  随着吸附质变化很大, 但  $V_p$  几乎一定<sup>[17]</sup>。这说明在饱和蒸气压时, 吸附质是以液体状态填满中孔和大孔, 这就是 Gurvitsch 定律, 也是孔内发生毛细管凝聚的有力证据。

表 3-4 硅胶对各种吸附质在饱和蒸气压时的吸附量 ( $M_p$ ) 以及换算为液体后的体积 ( $V_p$ )

吸 附 质	$M_p / (\text{g/g})$	$V_p / (\text{cm}^3 / \text{g})$
正己烷	0.283	0.431
2,3-二甲基丁烷	0.283	0.429
2-甲基戊烷	0.283	0.431
正庚烷	0.292	0.431
2,2,3-三甲基丁烷	0.288	0.420
正辛烷	0.304	0.434
2,2,4-三甲基戊烷	0.300	0.439
2,3,4-三甲基戊烷	0.304	0.425
环己烷	0.327	0.421
甲基环己烷	0.326	0.425
乙基环己烷	0.335	0.426
苯	0.335	0.440
硝基甲烷	0.508	0.449
硝基乙烷	0.453	0.434
四氯化碳	0.661	0.421

注: D. W. McKee, J. Phys. Chem., 63, 1256 (1959)。

求总孔容积时需要使用相对压力  $p/p_0 \approx 1$  时的吸附量。由于测定饱和蒸气压时的吸附量需要很长时间，通常根据饱和蒸气压附近的等温线外推求得。但如果等温线在饱和蒸气压附近急剧上升，就不能正确求得饱和蒸气压时的吸附量。另一方面，如果固体内中孔很多、大孔很少，在  $p/p_0 = 1$  附近，吸附量的增加就少，等温线接近水平，则容易求得饱和蒸气压时的吸附量。

采用上面求得的总孔容积能够计算平均孔半径的近似值。假定细孔是圆筒状，对细孔很多的固体，整个表面可以看成是由细孔壁组成，根据总孔容积  $V_p$  和比表面积  $A_s$  计算平均孔半径  $r_p$ 。

$$r_p = 2V_p / A_s \quad (3-62)$$

### 3.3.7 孔径分布的分析方法

除了沸石这一小部分固体具有大小均匀的细孔外，几乎其他所有的多孔体都含有各种大小的细孔，具有孔径分布。对于多孔性吸附剂和催化剂，知道固体的孔径分布 (pore size distribution) 是很重要的。求孔径分布的主要方法有气体吸附法、汞孔度法，X 射线和中子射线的衍射法和散射法。本书介绍前两种方法。

#### (1) DH 法

利用 Kelvin 公式，由 IV 和 V 型等温线上发生毛细管凝聚的那一段等温线能够计算孔径分布。一般地，往往根据液氮温度 (77K) 下的氮吸附等温线求孔径分布。假设液氮完全润湿细孔表面，把各个常数代入 Kelvin 公式，得：

$$r_k (\text{nm}) = 0.414 / \lg(p_0/p) \quad (3-63)$$

$r_k$  是在相对压力  $p/p_0$  时发生毛细管凝聚的孔半径，叫 Kelvin 半径或临界半径。由于凝聚前细孔表面已经有吸附层，Kelvin 半径比真实孔半径小。此外，一般认为脱附也就是蒸发不可能很完全，在孔壁上会残留有吸附层。设发生凝聚或蒸发时的吸附膜厚度为  $t$ ，真实孔半径  $r_p$  由式 (3-64) 给出。

$$r_p = r_k + t \quad (3-64)$$

由式 (3-64) 可求得  $r_k$ 。因此，要求孔半径  $r_p$ ，必须先求  $t$ 。

假定孔内吸附膜厚度在任何相对压力下都等于平面上吸附膜的厚度。吸附膜厚度  $t$  可以用 3.3.1 的  $t$  图法求得：

$$t = (\nu/\nu_m)\sigma \quad (3-51)$$

设氮分子在表面以单分子层铺开，根据 1mol 液体氮在表面所占的体积  $V$  和面积  $A$ ，能够计算吸附层厚度  $\sigma$ ：

$$A = 0.162 \times 6.02 \times 10^{23} = 97.5 \times 10^{21} \text{ nm}^2$$

$$V = 34.5 \times 10^{21} \text{ nm}^3$$

$\sigma = V/A = 0.354 \text{ nm}$ 。于是，式 (3-51) 变为：

$$t(\text{nm}) = (\nu/\nu_m) \times 0.354 \quad (3-65)$$

对不含细孔的固体，以  $\nu/\nu_m$  对  $p/p_0$  作图，在相对压力约 0.3 以上时得近似于 II 型的标准等温线（图 3-9）。在氮吸附时，用 FHH 式 (3-50) 表示这种标准等温线：

$$t(\text{nm}) = 0.326 \times [5/\lg(p_0/p)]^{1/3} \quad (3-66)$$

有许多计算孔径分布的方法，本书只介绍其中有代表性的比较常用的 Dollimore-Heal 方法<sup>[18]</sup>。这种方法假定全部细孔都是两端开口的圆筒形，细孔不相互交叉。下面根据脱附过程计算孔径分布。

设脱附过程由几个步骤组成，某个步骤的序号为  $n$ 。在发生步骤  $n$  后，能够发生脱附的细孔（半径小于  $r_{pn}$ ）的容积  $V[<r_{pn}]$  为：

$$V[<r_{pn}] = \int_0^{r_{pn}} \pi r_p^2 L(r_p) dr_p \quad (3-67)$$

到步骤  $n$  时已经脱附的细孔表面积  $A[>r_{pn}]$  和长度  $L[>r_{pn}]$  为：

$$A[>r_{pn}] = \int_{r_{pn}}^{\infty} 2\pi r_p L(r_p) dr_p \quad (3-68)$$

$$L[>r_{pn}] = \int_{r_{pn}}^{\infty} L(r_p) dr_p \quad (3-69)$$

$r_{pn}$  是到步骤  $n$  时已发生脱附的孔半径的最小值， $L(r_p)$  表示孔的长度，是  $r_p$  的函数。脱附时，即或毛细管凝聚下来的液体消失，孔壁上也会残留下多分子层。因此，细孔上的脱附量包括从毛细管凝聚部分产生的脱附量加上从多分子层吸附部分产生的脱附量，在步骤  $n$  时，由毛细管凝聚部分产生的脱附量  $\Delta V_c$ ：

$$\Delta V_c = \Delta V_n - \Delta V_m \quad (3-70)$$

$\Delta V_n$  是步骤  $n$  的总脱附量； $\Delta V_m$  是从多分子层吸附部分产生的脱附量。

在细孔半径  $r_p$  比  $r_{pn}$  大的孔中，吸附在孔壁上的吸附质分子体积为：

$$\pi[r_p^2 - (r_p - t_n)^2]L(r_p) = \pi(2r_p t_n - t_n^2)L(r_p) \quad (3-71)$$

$t_n$  是步骤  $n$  的吸附层的厚度。

在细孔半径从  $r_{pn}$  到无穷大的细孔壁上的总吸附量为：

$$V_m = \int_{r_{pn}}^{\infty} \pi(2r_p t_n - t_n^2)L(r_p) dr_p$$

$$\begin{aligned}
 &= t_n \int_{r_{pn}}^{\infty} 2\pi r_p L(r_p) dr_p - \pi t_n^2 \int_{r_{pn}}^{\infty} L(r_p) dr_p \\
 &= t_n A[>r_{pn}] - \pi t_n^2 L[>r_{pn}] \quad (3-72)
 \end{aligned}$$

在步骤  $n$ ，由孔壁上多分子吸附层产生的脱附量  $\Delta V_m$  为：

$$\Delta V_m = \Delta t_n A[>r_{pn}] - 2\pi t_n \Delta t_n L[>r_{pn}] \quad (3-73)$$

式中  $A[>r_{pn}]$  和  $L[>r_{pn}]$  是步骤  $n$  开始前的细孔总面积和细孔总长度，分别记作  $\Sigma A_p$  和  $\Sigma L_p$ ，得：

$$\Delta V_m = \Delta t_n \Sigma A_p - 2\pi t_n \Delta t_n \Sigma L_p \quad (3-74)$$

由式 (3-70) 和式 (3-74) 得到由毛细管凝聚部分产生的脱附量  $\Delta V_c$  为：

$$\Delta V_c = \Delta V_n - \Delta t_n \Sigma A_p + 2\pi t_n \Delta t_n \Sigma L_p \quad (3-75)$$

真实孔半径  $r_p$  是由 Kelvin 公式求得的毛细管凝聚部分的半径  $r_k$  加上多分子层吸附部分的厚度  $t$ 。因此，在步骤  $n$  时，由毛细管凝聚部分产生的脱附量  $\Delta V_c$  和与此相对应的真实孔容积  $\Delta V_p$  的关系为：

$$\Delta V_p = [r_p / (\bar{r}_k + \Delta t)]^2 \Delta V_c \quad (3-76)$$

取  $[r_p / (\bar{r}_k + \Delta t)]^2 = R_n$ ，得：

$$\Delta V_p = R_n \Delta V_c \quad (3-77)$$

把式 (3-75) 代入到上式，得：

$$\Delta V_p = R_n (\Delta V_n - \Delta t_n \Sigma A_p + 2\pi t_n \Delta t_n \Sigma L_p) \quad (3-78)$$

在步骤  $n$  发生脱附的细孔面积  $A_p$  为：

$$A_p = 2\Delta V_p / r_p \quad (3-79)$$

这时的细孔长度  $L_p$  为：

$$L_p = A_p / 2\pi r_p \quad (3-80)$$

$A_p$  和  $L_p$  都可以累加。在实际计算时，并不要求  $L_p$ 。由

式 (3-80) 得:

$$2\pi L_p = A_p / r_p \quad (3-81)$$

所以  $2\pi L_p$  可以用  $A_p / r_p$  代替。

根据上述原理能够计算孔径分布。这种方法既不需要像 Barrett 方法那样假定多分子层上的脱附, 也不需要像 Cranston-Inkley 法那样的复杂计算。

下面根据在液氮温度时的氮脱附等温线说明计算孔径分布的具体方法。表 3-5 是根据 Kelvin 公式和式 (3-66) 求得的各种参数<sup>[18]</sup>。这些参数对于各种固体都是通用的。 $r$  是各个步骤的细孔半径,  $r_k$  是相对压力  $p/p_0$  时的细孔半径,  $r_k = r - t$ 。  $\Delta t$  是各步骤之间的  $t$  的变化量,  $r_p$  是各步骤间的  $r$  的平均值。氮的吸附量可以根据标准状态下的体积  $V_a$  (mL/g) 或质量  $M_a$  (mg/g) 换算为液态时的体积  $V_L$ :

$$V_L (\text{mL}) = V_a \times 0.001555 = M_a \times 0.001244 \quad (3-82)$$

表 3-5 Dollimore-Heal 法计算孔径分布的参数 (77.4K, 氮吸附)

$p/p_0$	$t/\text{nm}$	$r_k/\text{nm}$	$r/\text{nm}$	$\Delta t/\text{nm}$	$r_p/\text{nm}$
0.894	1.523	8.477	10.0	—	—
0.881	1.465	7.535	9.0	0.058	9.5
0.866	1.401	6.599	8.0	0.064	8.5
0.854	1.332	5.668	7.0	0.069	7.5
0.818	1.256	4.744	6.0	0.076	6.5
0.780	1.169	3.831	5.0	0.087	5.5
0.754	1.121	3.379	4.5	0.048	4.75
0.722	1.069	2.931	4.0	0.052	4.25
0.682	1.012	2.488	3.5	0.057	3.75
0.628	0.949	2.051	3.0	0.063	3.25
0.556	0.878	1.622	2.5	0.071	2.75

续表

$p/p_0$	$t/\text{nm}$	$r_k/\text{nm}$	$r/\text{nm}$	$\Delta t/\text{nm}$	$r_p/\text{nm}$
0.538	0.862	1.538	2.4	0.016	2.45
0.519	0.846	1.454	2.3	0.016	2.35
0.499	0.830	1.370	2.2	0.016	2.25
0.477	0.813	1.287	2.1	0.017	2.15
0.453	0.795	1.205	2.0	0.018	2.05
0.428	0.777	1.123	1.9	0.018	1.95
0.401	0.758	1.041	1.8	0.019	1.85
0.371	0.738	0.962	1.7	0.020	1.75
0.340	0.717	0.883	1.6	0.021	1.65
0.306	0.695	0.805	1.5	0.022	1.55
0.270	0.672	0.728	1.4	0.023	1.45
0.232	0.648	0.652	1.3	0.024	1.35
0.192	0.622	0.578	1.2	0.026	1.25
0.152	0.595	0.505	1.1	0.027	1.15
0.111	0.566	0.434	1.0	0.029	1.05
0.074	0.534	0.366	0.9	0.032	0.95
0.042	0.500	0.300	0.8	0.034	0.85
0.018	0.462	0.238	0.7	0.038	0.75

注：1.  $t=0.43[5/\ln(p_0/p)]^{1/3}$ ,  $r_k=0.953/\ln(p_0/p)$ 。

2. D. Dollimore, G. R. Heal, J. Appl. Chem., 14, 109 (1964)。

表 3-6 是根据氮吸附等温线计算硅胶孔径分布的例子。除了孔半径和吸附层厚度外，表 3-6 中的其他数值都是 1g 试样上的结果。最后的  $\Sigma\Delta V_p$  就等于总孔容积。因为不是等间隔取  $r$  值，所以必须求  $\Delta V_p/\Delta r$ 。图 3-18 是求得的硅胶的孔径分布曲线。

Pierce 法<sup>[19]</sup>与 Dollimore-Heal 法类似，两者的结果非常相同。因为两种方法都采用了圆筒形细孔模型，只是计算方法不同。



表 3-6 Dollimore-Heal 法计算孔径分布的实例 (硅胶)

$p/p_0$	吸附量 $V$		$\Delta V$ $/\times 10^{-2}$ mL	$\Delta t$ $/\times 10^{-2}$ nm	$\Delta V_p$ $/\times 10^{-2}$ mL	$S_p$ $/m^2$	$2\pi l_p$ $/\times 10^{12}$ cm	$r_p$ $/nm$	$\Delta V_p/\Delta\tau$ $/(\times 10^{-3}$ mL/nm)
	(stp) $/mL$	(液体) $/mL$							
0.894	337	0.5240	0	—	—	—	—	—	—
0.881	337	0.5240	0	5.8	0	—	—	9.5	—
0.866	337	0.5240	0	6.4	0	—	—	8.5	—
0.854	337	0.5240	0	6.9	0	—	—	7.5	—
0.818	336	0.5225	0.15	7.6	0.23	0.71	0.011	6.5	0.02
0.780	335	0.5209	0.16	8.7	0.23	0.71	0.011	5.5	0.05
0.754	334.5	0.5201	0.08	4.8	0.12	0.51	0.011	4.75	0.12
0.722	334	0.5194	0.07	5.2	0.10	0.47	0.011	4.25	0.14
0.682	332	0.5163	0.31	5.7	0.55	2.93	0.078	3.75	0.25
0.628	328	0.5100	0.63	6.3	1.66	10.22	0.314	3.25	0.58
0.556	314	0.4883	2.17	7.1	4.43	31.56	0.147	2.75	0.87
0.538	310	0.4821	0.62	1.6	1.34	10.94	0.447	2.45	1.34
0.519	304	0.4727	0.94	1.6	2.10	17.87	0.760	2.35	2.10
0.499	298	0.4634	0.93	1.6	2.11	18.76	0.834	2.25	2.11
0.477	290	0.4510	1.24	1.7	2.88	26.71	1.246	2.15	2.88

续表

$P/P_0$	吸附量 V		$\Delta V$ $/\times 10^{-2}$ mL	$\Delta t$ $/\times 10^{-2}$ nm	$\Delta V_p$ $/\times 10^{-2}$ mL	$S_p$ $/m^2$	$2\pi l_p$ $/\times 10^{12}$ cm	$r_p$ $/nm$	$\Delta V_p/\Delta r$ $/(\times 10^{-3}$ mL/nm)
	(stp) $/mL$	(液体) $/mL$							
0.453	274	0.4323	1.87	1.8	4.52	44.10	2.151	2.05	5.42
0.428	264	0.4105	2.18	1.8	5.39	55.28	2.835	1.95	5.39
0.401	242	0.3763	3.42	1.9	8.85	95.68	5.172	1.85	8.85
0.371	231	0.3592	1.71	2.0	3.81	43.54	2.488	1.75	3.81
0.340	225	0.3499	0.93	2.1	1.34	19.24	0.984	1.65	1.34
0.306	218	0.3390	1.09	2.2	1.76	22.71	1.465	1.55	1.76
0.270	208	0.3234	1.56	2.3	3.25	44.55	3.072	1.45	3.23
0.232	198	0.3079	1.55	2.4	3.04	45.05	3.336	1.35	3.04
0.192	189	0.2939	1.40	2.6	2.13	34.08	2.726	1.25	2.13
0.152	179	0.2783	1.56	2.7	2.67	46.43	—	1.15	2.67
0.111	166	0.2581	2.02	2.9	—	—	—	1.05	—
0.074	154	0.2395	1.86	3.2	—	—	—	0.95	—
0.042	—	—	—	3.4	—	—	—	0.85	—
0.018	—	—	—	3.8	—	—	—	0.75	—

注: D. Dollimore, G. R. Heal, J. Appl. Chem., 14, 109 (1964)。

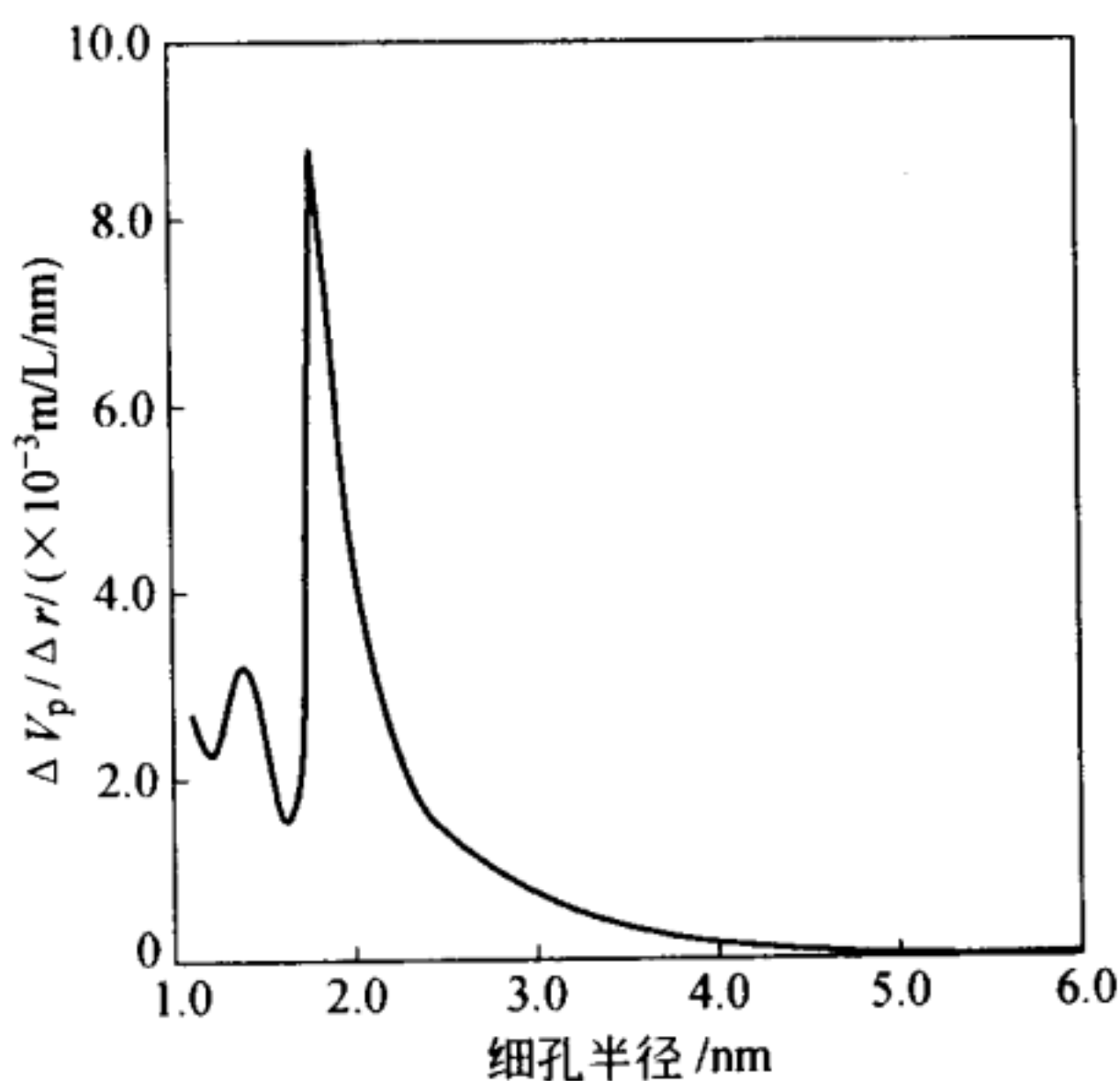


图 3-18 根据表 3-6 绘制的硅胶孔径分布曲线  
 [D. Dollimore, G. R. Heal, J. Appl. Chem., 14, 109 (1964)]

(2) BJH 法<sup>[20]</sup>

Barrett、Joyner 和 Halenda 指出，许多吸附剂的孔径分布并不是 Wheeler 认为的简单 Gauss（高斯）分布或 Maxwell（麦克斯维）分布，而且关于物理吸附层的厚度就等于由 BET 理论计算的平均厚度的假定也不适合于孔径 5nm 以上的细孔。Barrett、Joyner 和 Halenda 把 Wheeler 理论同物理吸附和毛细管凝聚相结合，不需要假定分布曲线，直接由氮脱附等温线计算孔径分布。这种方法也采用了圆筒形孔模型。

c. CI 法<sup>[21]</sup>

Cranston 和 Inkley 改进了 BJH 法，他们认为吸附等温

线和脱附等温线都可以用于计算孔径分布，CI法不需要采用BET法就能计算比表面积。CI法比BJH法更能正确计算孔径分布。此外，通过比较由CI法和BET法求得的比表面积还能够验证CI法是否正确。

### 3.3.8 大孔解析法

汞孔度计是除气体吸附外广泛使用的测量大孔径分布的方法（汞压入法，mercury porosimetry），其原理如下。

(1) 根据 Washburn 公式计算孔半径

把毛细管插入到液体中（图 3-19），毛细管内的液面高于（或者低于）管外液面，这个高度与液体在毛细管表面的接触角  $\theta$  有关。

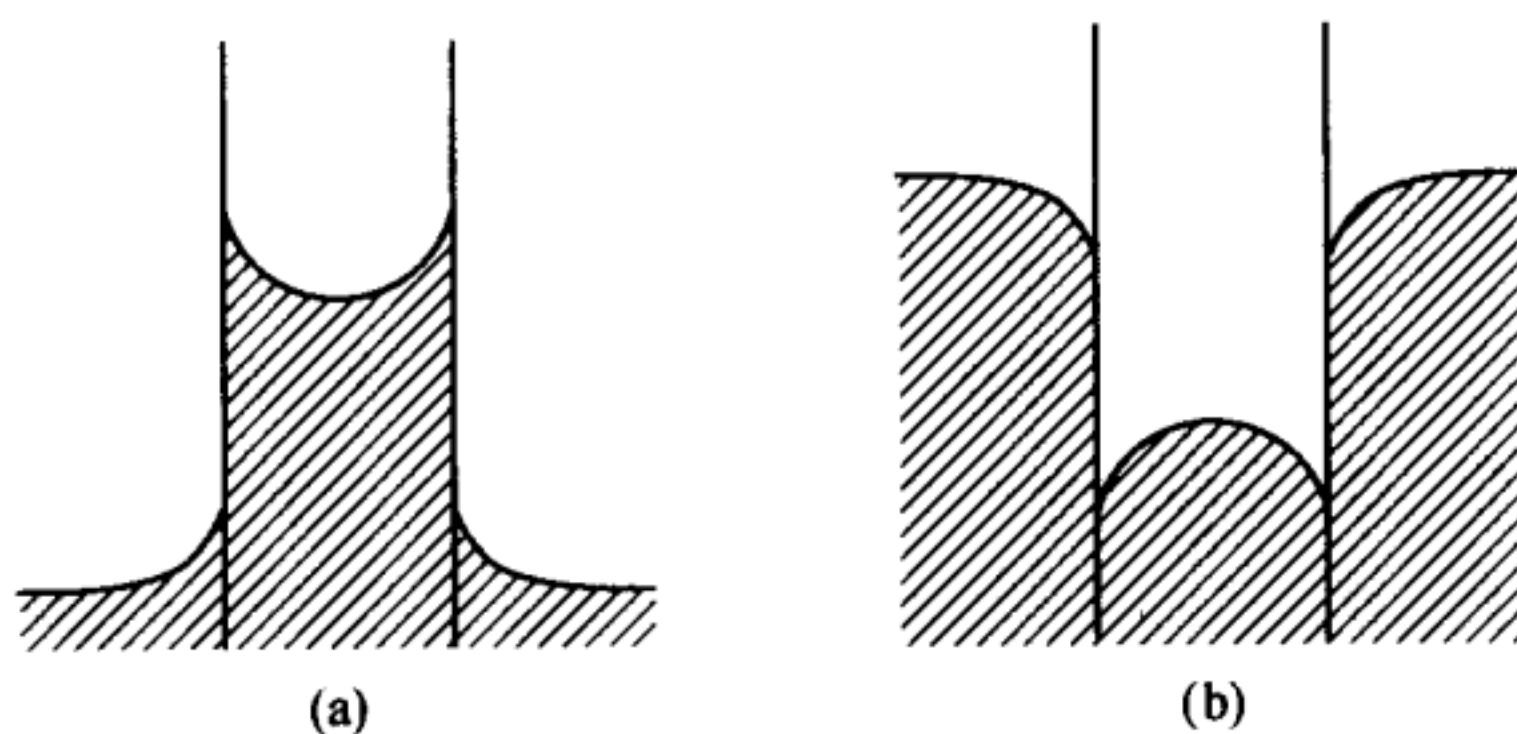


图 3-19 毛细管中液体的上升 (a) 和下降 (b)

在各种液体中，汞的表面张力最大，几乎不能润湿所有的固体。因此，需要施加外力才能把汞压入到毛细管内。设在半径  $r$  的圆筒形孔中压入长度为  $l$  的汞所做的功  $W_1$  为：

$$W_1 = 2\pi r l \gamma \quad (3-83)$$

由于汞的接触角大于  $90^\circ$  又小于  $180^\circ$ ，式 (3-83) 变为：

$$W_1 = 2\pi r l \cos\theta \quad (3-84)$$

另一方面，外压  $P$  把体积  $\Delta V$  的汞压入孔内所做的功  $W_2$ ：

$$W_2 = -P\Delta V = -P\pi r^2 l \quad (3-85)$$

由式 (3-83) 和式 (3-84) 得：

$$Pr = -2\gamma\cos\theta \quad (3-86)$$

这就是 Washburn 公式。如果  $\gamma$  和  $\theta$  一定，式 (3-86) 的左边就一定， $Pr$  也就一定。因此，随着  $P$  增加，汞就进入到半径更小的细孔中。Ritter 和 Drake 认为汞在各种固体上的接触角平均为  $140^\circ$ 。取  $\theta = 140^\circ$ 、 $\gamma = 484\text{erg/cm}^2$  ( $1\text{erg} = 10^{-7}\text{J}$ )、 $P$  的单位取  $\text{kgf/cm}^2$  ( $1\text{kgf/cm}^2 = 98.0665\text{kPa}$ )，细孔半径和外加压力的关系为：

$$r(\mu\text{m}) = 757/P \quad (3-87)$$

## (2) 孔径分布的求法

设细孔半径在  $r$  和  $r+dr$  之间的孔容积为  $dV$ ，

$$dV = -D_V(r)dr \quad (3-88)$$

$D_V(r)$  是用单位孔半径的孔容积表示的孔径分布函数。设  $\gamma$  和  $\theta$  不变，对 Washburn 公式 (3-86) 微分，得，

$$Pdr + rdP = 0 \quad (3-89)$$

根据式 (3-88) 和式 (3-89) 得孔径分布函数如下。

$$D_V(r) = P(dV/dP)/r \quad (3-90)$$

用汞孔度计测量压入到细孔中和粒子间空隙中的汞总体积和外加压力的关系（累计容积曲线），根据式 (3-90) 就能计算孔径分布曲线。利用累计容积曲线求得在一定压力间隔时的  $\Delta V/\Delta P$ ，乘以间隔中的高压值，再除以相应于该压力的孔半径，就得  $D_V(r)$ 。 $D_V(r)$  与  $r$  的关系就是孔径分布曲线。

### (3) 孔度计

计算孔径分布需要测量压入到孔内的汞体积和外加压力的关系。设汞的体积不随压力变化。图 3-20 是测量装置的简图。把试样装在试样池中，抽真空，注入汞。用氮气瓶加压到 2atm ( $1\text{atm}=101325\text{Pa}$ )，根据电容的变化测定试样池中汞液面的降低就能得到压入到孔中的汞体积。使用油压活塞可以加压到更高压力 ( $1\sim 4000\text{atm}$ ,  $1\text{atm}=101325\text{Pa}$ )。商品仪器的最高压力可达 4000atm ( $1\text{atm}=101325\text{Pa}$ )，但在高压时，汞的表面张力与接触角的关系不清楚，孔径测量的结果可靠性差。同时，高压会破坏强度不高的试样的孔结构。

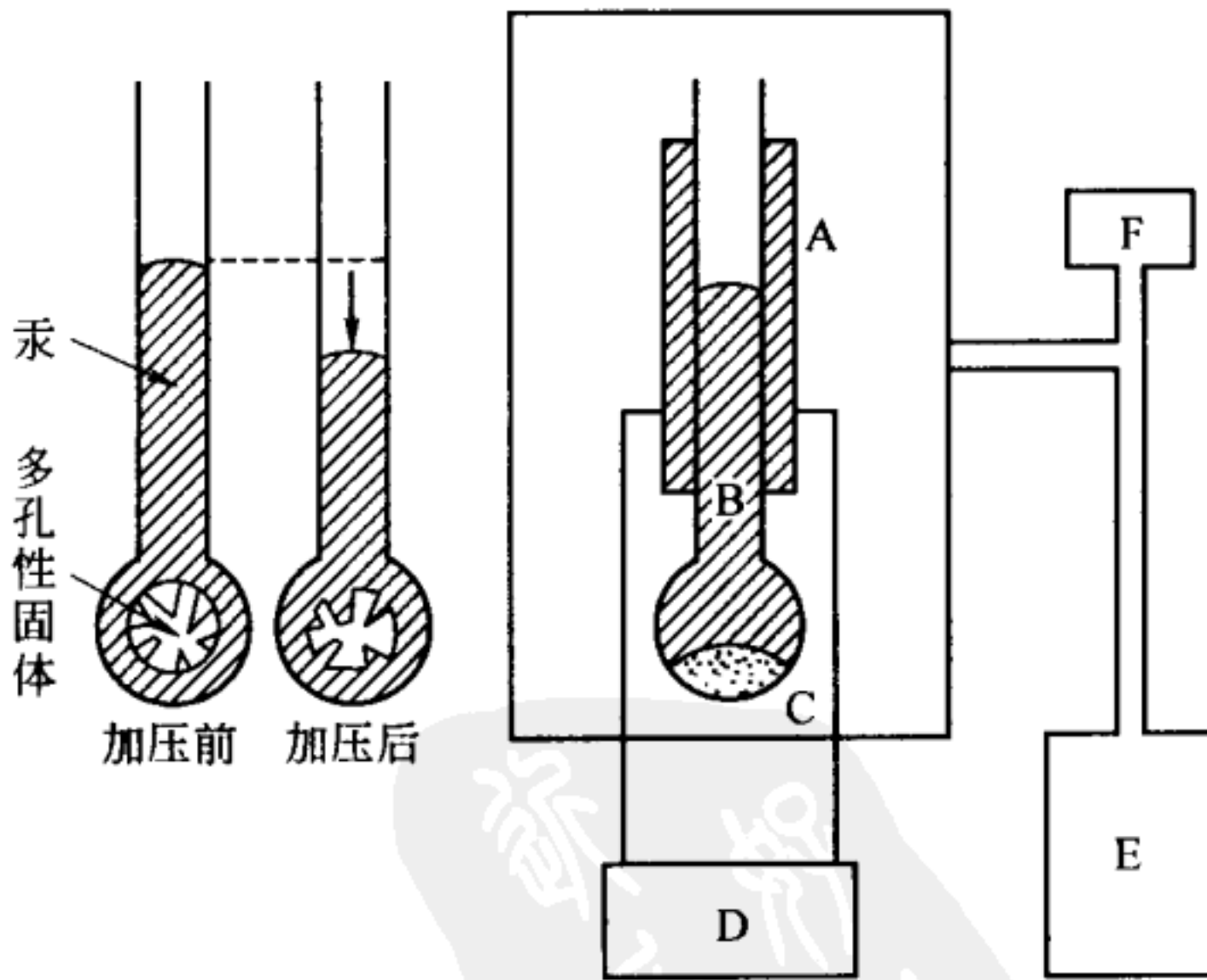


图 3-20 汞孔度计

- A—测定汞液面位置的电极；B—汞；C—试样；
- D—电容测量仪；E—加压装置（活塞或高压气体）；
- F—压力测量仪

#### (4) 两种孔径分布测量方法的比较

由于 Kelvin 公式理论上不能求微孔半径, 而且在相对压力接近 1 时需要精密控制蒸气压力, 所以孔径分布的测定范围在 2~50nm 左右。孔度计能够测量半径 50nm 以上的孔, 例如, 加压 0.068atm (1atm=101325Pa) 就能测定半径为 107 $\mu\text{m}$  的孔。

#### (5) 孔度计和吸附滞后

由增加压力 (汞进入孔内) 测量得到的累计容积曲线与降低压力 (汞流出孔内) 测量得到的累计容积曲线往往并不相同。与吸附滞后一样, 减压曲线位于加压曲线的上方, 滞后环常常不闭合。这说明即使压力降到 0, 细孔内也残留有汞。一般认为这种滞后现象与固体中存在墨水瓶形细孔有关, 因为汞进入细孔的接触角 (前进接触角) 和从细孔流出来的接触角 (后退接触角) 差别很大。此外, 压力有时会破坏孔的结构, 孔结构的变化引起两种曲线的差别。

### 3.4 微孔填充

在细孔直径接近吸附分子直径的微孔中, 相对的两个孔壁对吸附分子的作用势场发生重叠, 使气体分子的吸附能很大。因此, 在低压时吸附量就很大, 等温线在低相对压力  $p/p_0$  时就急剧上升, 呈 I 型等温线。Dubinin 为了与通常的吸附区分, 称之为微孔填充 (micropore filling)。

设微孔表面的化学性质均匀, 只有 van der Waals 相互作用。由于微孔表面也存在具有电子转移型相互作用的强吸附位, 如酸性位和官能团, 吸附势比平坦表面大得多, 吸附

速度非常小。最近发现具有  $\pi$  轨道的氮分子能强烈地吸附在活性炭和沸石的微孔表面<sup>[22]</sup>，氮也能被吸附<sup>[23]</sup>，因此，对微孔实验数据的处理和解释必须特别慎重。由于在压力很低时就发生微孔吸附，微孔内分子扩散速度又慢，因此在测量时必须确保微孔内达到高真空，确保达到吸附平衡。为了克服这些困难，最近正在积极采用二氧化碳等临界温度高的气体作吸附质，在室温以上的温度时，测量从低压到很高压力时的吸附等温线，根据这种吸附等温线研究微孔<sup>[24]</sup>。此外，由于微孔内的空间狭小，微孔内的分子行为不同于通常状态，人们对微孔内分子的特异行为也很感兴趣。

### 3.4.1 微孔和 I-B 型等温线

如 3.1 所述（参照图 3-1），I-B 型等温线在低压区吸附量就急剧增加，此后即使相对压力再增加，吸附量的增加也很小、几乎不变。这种等温线在许多含有微孔的固体如沸石、分子筛炭、活性炭或二氧化硅、氧化铝、二氧化钛等金属氧化物的凝胶上很常见。

由于在微孔固体上得到的 I 型等温线符合 Langmuir 直线，因此过去认为 Langmuir 单分子层吸附模型对微孔固体也成立，即在微孔壁上不发生多分子层吸附，能够应用单分子层吸附理论。但是，近年来发现这种观点是错误的。采用 BET 公式计算微孔固体的比表面积时，有时计算结果特别大。如活性碳纤维的氮吸附等温线是 I-B 型，用 BET 公式求得的比表面积有时竟高达  $5000\text{m}^2/\text{g}$ 。假设一个二维石墨层，它的厚度为 1 个碳原子的厚度，石墨层的两个面全部吸附分子，这样计算得到的比表面积也只是  $2630\text{m}^2/\text{g}$ ，超过



这个值是不可思议的。微孔固体的 BET 常数  $c$  也特别大，超过 1000，和采用 Langmuir 公式计算的结果相同。这就表明 BET 和 Langmuir 模型对微孔吸附不成立。

Pierce 发现对于用水蒸气活化的活性炭，即使孔径比吸附质分子直径大 2 倍也能得到 I-B 型等温线<sup>[25]</sup>。此外，在 Gurvitsch 定律成立时即吸附质以液体状态存在于孔中时也能得到 I 型等温线<sup>[26]</sup>。

### 3.4.2 微孔内的势场

在微孔内，相对的两个孔壁距离很近，孔壁产生的 van der Waals 势重叠，对吸附质分子的作用力比中孔和大孔大。Everett 和 Powl 计算了微孔内固体和吸附质的相互作用势<sup>[27]</sup>。图 3-21 是两个孔壁互相平行的狭缝形细孔的垂直截面。纵轴表示孔内的相互作用势。狭缝之间的距离大时，作用势（带符号）<sup>●</sup> 出现两个极小；随着狭缝之间的距离变小，只出现一个极小，且作用势的值也变小。对圆筒形孔也有类似的结果。这说明随着孔变小，吸附质和固体表面的相互作用势（绝对值）变大，吸附质被更强地吸附。图 3-22 是微孔内的吸附分子示意。细孔内的黑阴影部分表示相互作用势大。与中孔吸附不同，微孔吸附时，分子首先集聚在容易接近的微孔入口处，孔径越小，向孔内扩散的速度就越慢。在这种只有分子大小的狭窄空间内，凝聚的吸附质就如微乳状液内的液滴一样，受界面的影响很大，凝聚的吸附质的结构完全不同于通常的液体结构。在界面相互作用弱（如

● 在图 3-21 中，作用势为负值。——译者注

憎液性相互作用) 的情况下, 凝聚体分子间的相互作用显著, 这时凝聚分子像水一样具有很强的方向性, 凝聚体的密度比通常液体的小。反之, 在亲液性界面相互作用中, 吸附质分子间的作用相对较弱 (结构破坏), 水的密度增加。可以采用中子散射 (第 6 章) 等方法根据微孔内吸附质的熔点和热量变化研究凝聚水的结构。在最近, 利用这种狭小 (纳米) 空间研究催化剂、化学反应和制备纳米粒子也引人注目。

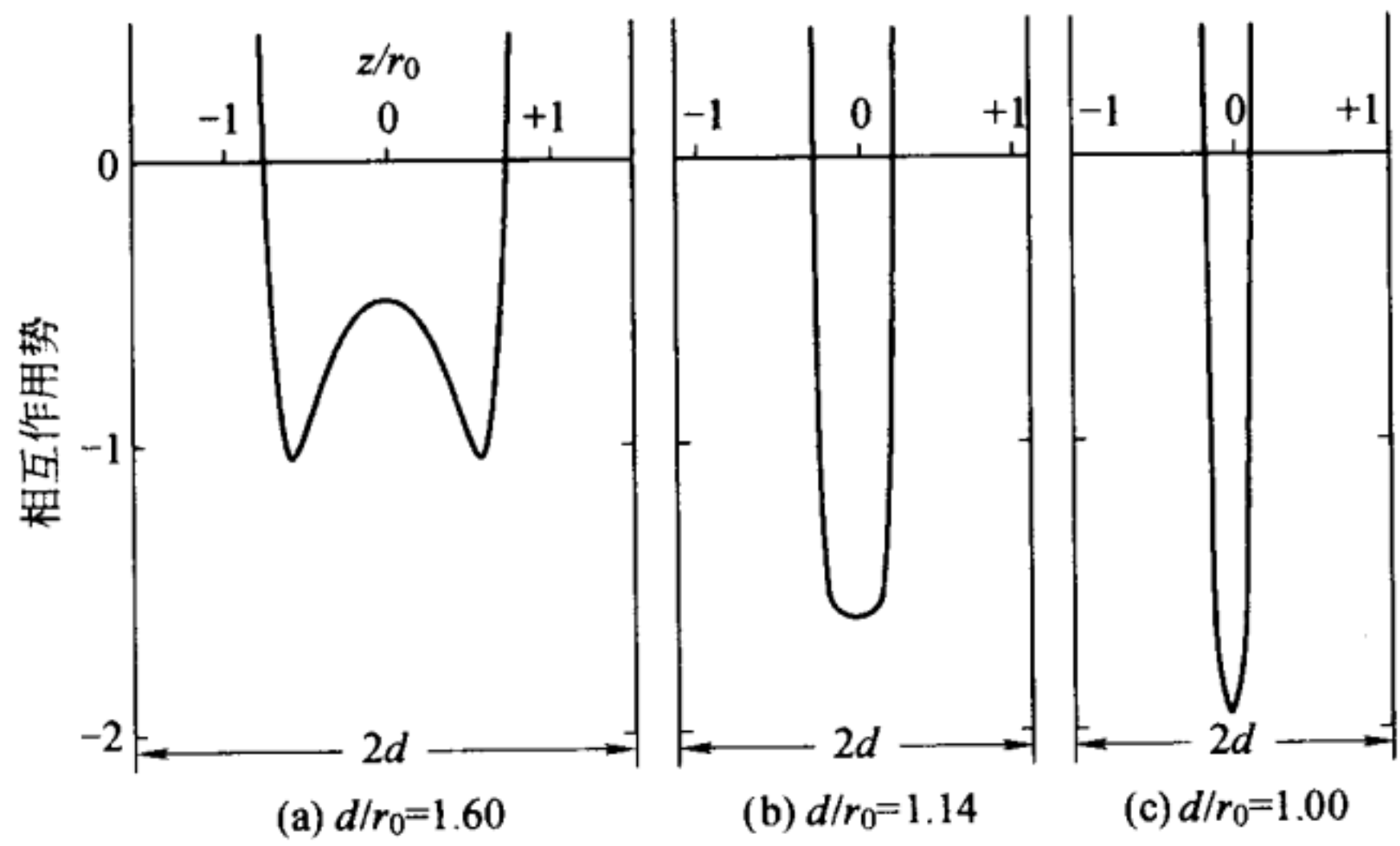


图 3-21 微孔内的势场 (狭缝形细孔)

[D. H. Everett, J. C. Powl, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 72, 619 (1976)]

$r_0$  是吸附质分子的有效碰撞半径;  $z$  是离狭缝中心的距离 (狭缝中心为零点);  $d$  是狭缝半宽;

### 3.4.3 微孔解析

如上所述, 微孔内的吸附不同于中孔、大孔内的毛细管

吸附等温线

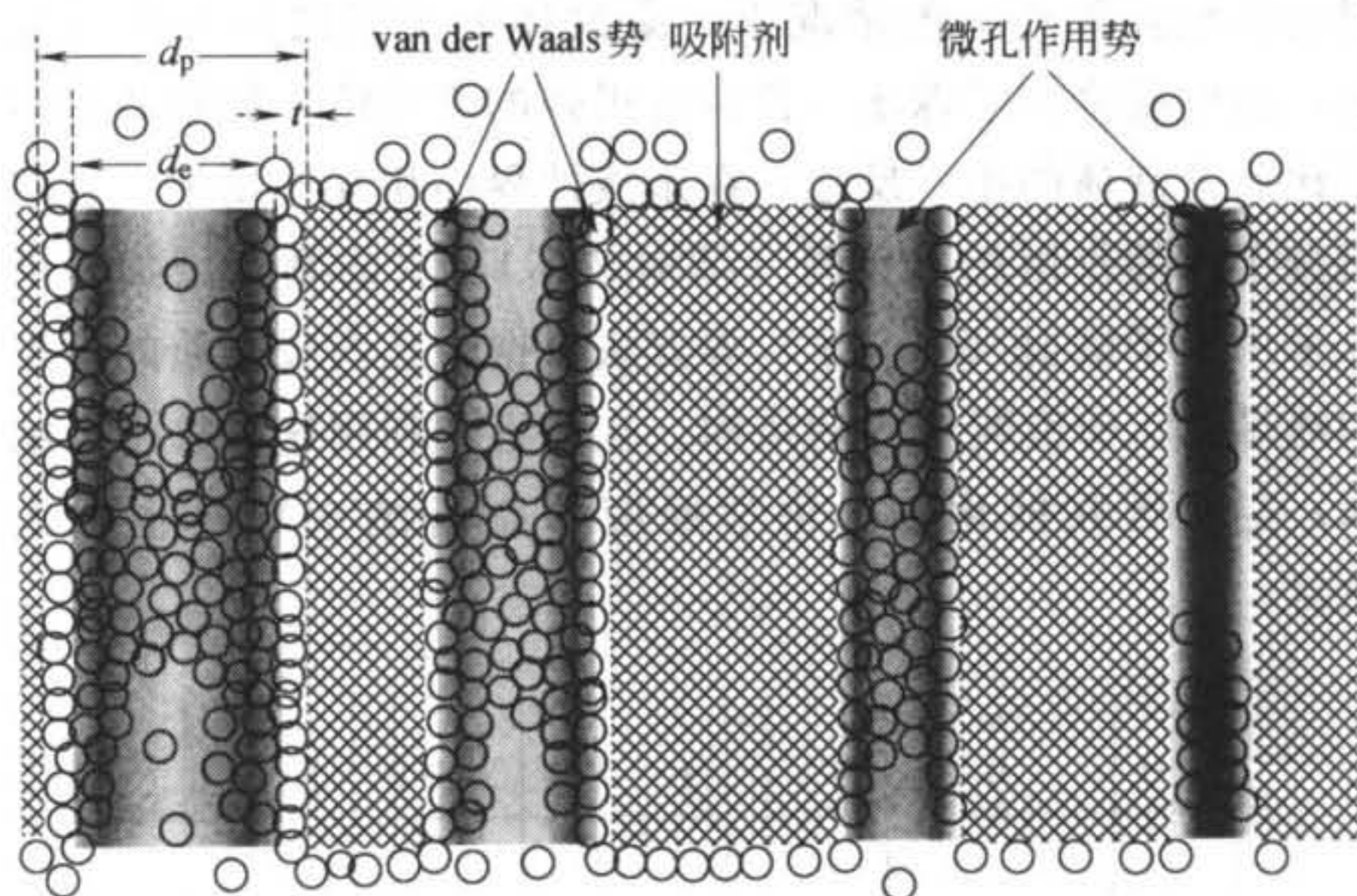


图 3-22 微孔内的分子吸附

凝聚和多分子层吸附。可以采用各种方法研究微孔，这里介绍其中的代表性方法。

#### (1) $t$ 图法和 $\alpha_s$ 图法

这些方法已经在 3.3 节介绍过，下面进一步详细讨论。这些方法与后面的 (2)、(3) 法一样，假定条件比较少，与实际比较接近。

在微孔中， $t$  图中的直线  $a$  与微孔有关，如图 3-11 (b) 所示，直线  $a$  与  $b$  线的交点对应于微孔半径。因为存在微孔径分布，这个交点大多是曲线。Mikhail、Brunauer 和 Bodor 提出了采用  $t$  图计算微孔径分布、微孔容积和微孔面积的方法<sup>[28]</sup>。

如图 3-23 所示，微孔硅胶的氮吸附等温线是 I-B 型。选择一根标准等温线（要求与试样的 BET 常数  $c$  接近），将

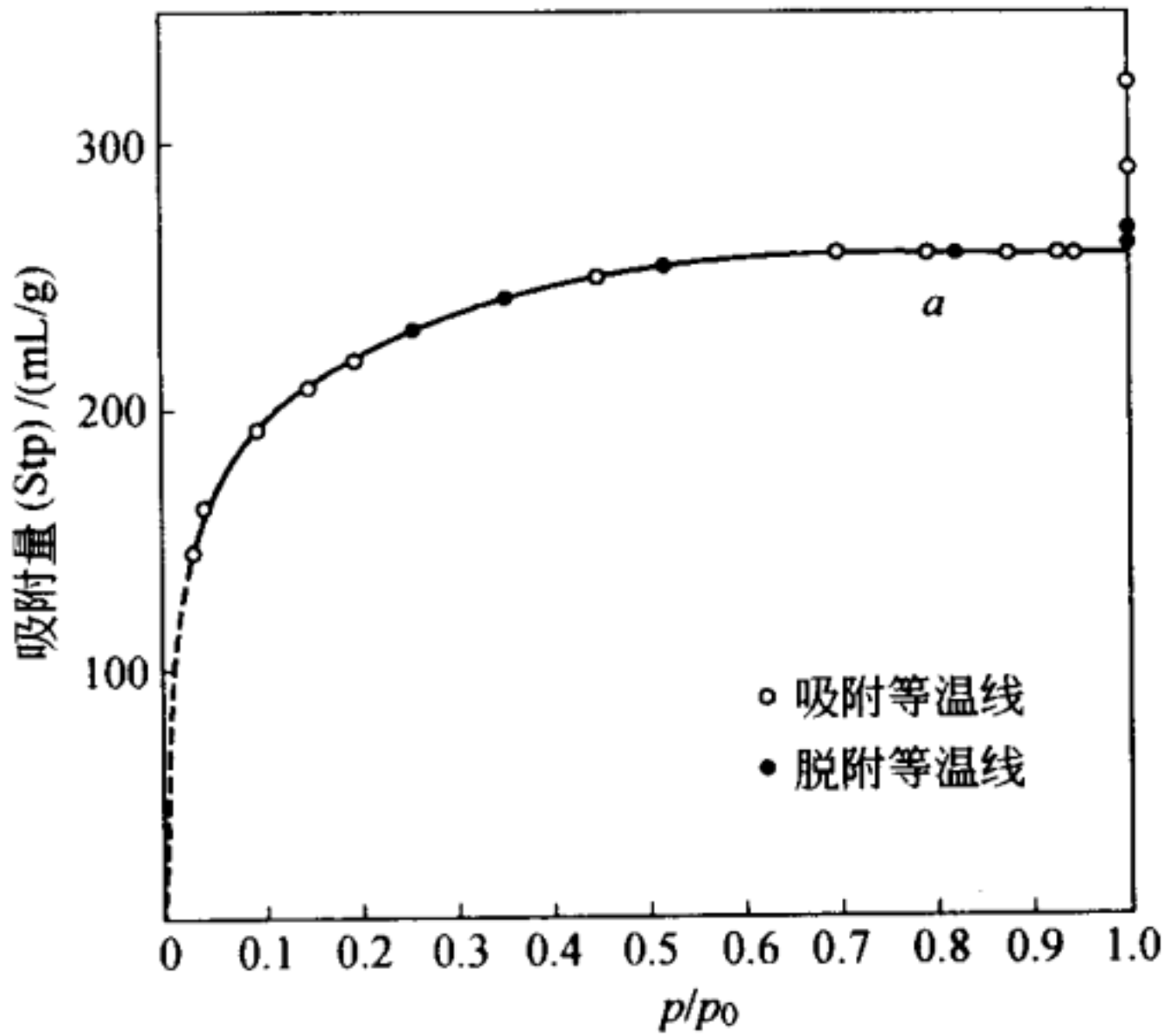


图 3-23 在 77.3K 含微孔微孔硅胶 (Davison 03) 的氮吸脱附等温线 [R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968)] a 是等温线与纵轴的交点

这根等温线换算为  $t$  图，如图 3-24 所示。连接  $t$  图中开始的几个点，得到过原点的直线 1。由直线 1 的斜率得比表面积 =  $792\text{m}^2/\text{g}$ 。由  $t$  图的曲线部分可以求微孔径分布。在图 3-24 中，吸附层厚度  $0.4\sim 0.45\text{nm}$  之间的直线 2 的斜率比直线 1 小。由于这些孔已被吸附质充满，这些孔的内表面积  $A_2$  是由直线 1 的斜率求得的总表面积与由直线 2 的斜率求得的外表面积之差，即  $792 - 520 = 272\text{m}^2/\text{g}$ 。假定细孔壁由两块平行板构成，这时的微孔容积  $V_1$  等于吸附膜的平均厚度乘以孔表面积。具体计算如下：

$$V_1 = 10^{-3} \times (792 - 520) \times (0.40 + 0.45) / 2 \quad [\text{mL/g}] \quad (3-91)$$

吸附等温线

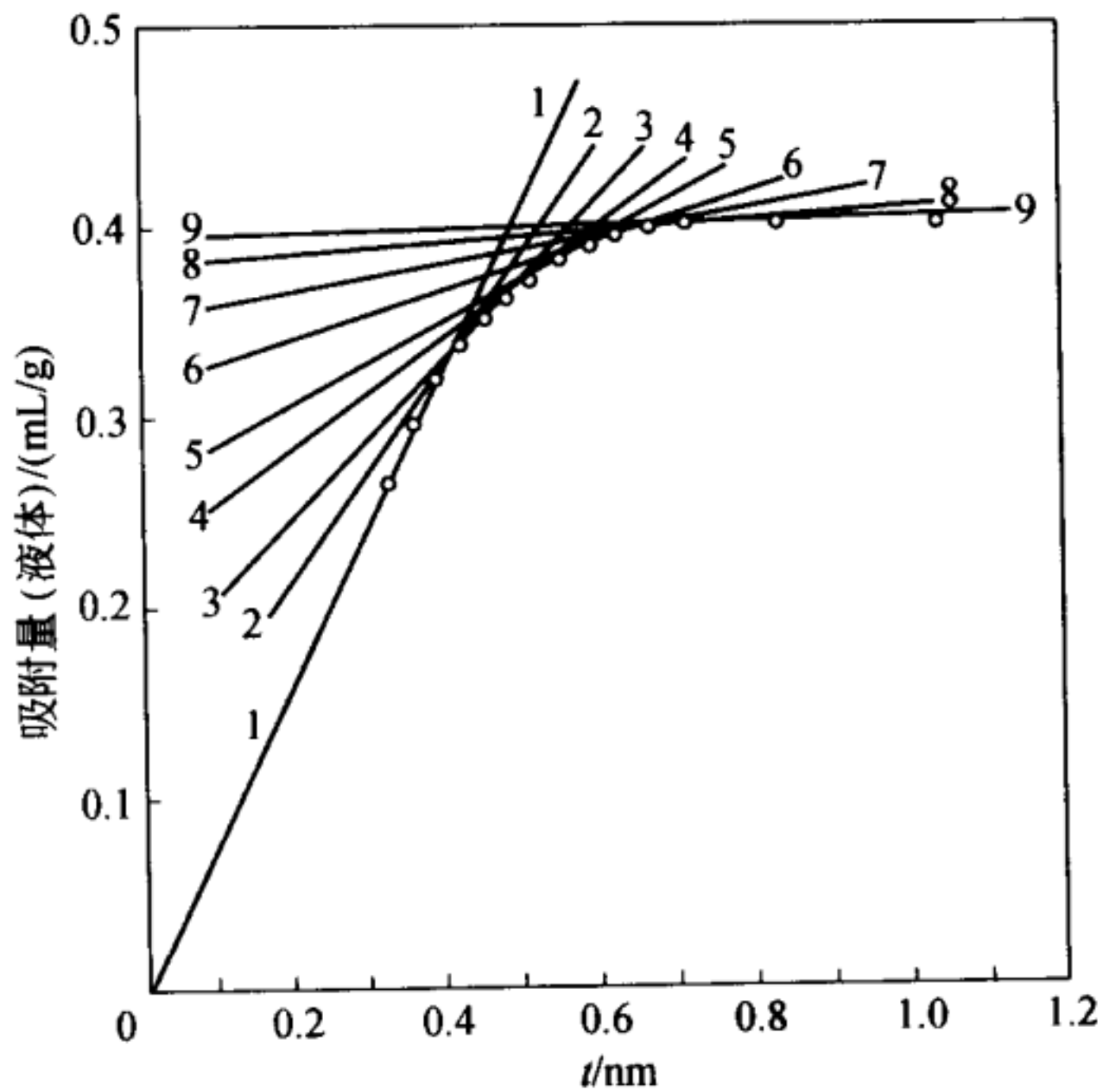


图 3-24 由图 3-23 的吸附等温线求得的  $t$  图 (被分成 9 根直线) [R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968)]

由吸附层厚度  $0.45 \sim 0.50 \text{ nm}$  之间的直线 3 的斜率求得这个范围的孔的表面积  $A_3 = 520 - 360 = 160 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这时的微孔容积  $V_2$  也同样可以求得。依次计算, 直至直线斜率不再减小为止, 这时微孔被完全充满。结果见表 3-7。

BET 比表面积和累计表面积分别为  $793 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $782 \text{ m}^2/\text{g}$ , 大致吻合。将图 3-23 的吸附等温线外推到  $p/p_0 = 1$ , 由交点的吸附量求得的孔总容积和累计孔容积分别为  $0.4034 \text{ mL/g}$  和  $0.4088 \text{ mL/g}$ , 也相当一致。这种方法虽然应用了狭缝模型, 但对圆筒形细孔, 只需改变吸附膜体积的

表 3-7 根据图 3-24 的  $t$  图计算微孔径分布

$t$ 图中的 直线序号	孔表面积 $A_{i+1}/(\text{m}^2/\text{g})$	$A_i - A_{i+1}$ $/(\text{m}^2/\text{g})$	平均孔半径 $r$ $/\text{nm}$	孔容积 $V_i$ $/(\text{mL}/\text{g})$
1	520	272	0.425	0.1156
2	360	160	0.475	0.0760
3	280	80	0.525	0.0420
4	200	80	0.575	0.0460
5	140	60	0.625	0.0375
6	80	60	0.675	0.0405
7	20	60	0.725	0.0435
8	10	10	0.775	0.0077

注: R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968)。

计算公式即可应用。这种方法也适用于计算由 Kelvin 公式和孔度计不能测量的细孔孔径分布。

### (2) 预吸附法

Gregg 让微孔首先吸附某种物质并使之充满微孔, 但保持中孔、大孔和外表面不吸附, 然后在这种状态下再测定氮吸附等温线, 将这种氮吸附等温线与通常的氮吸附等温线(微孔没有吸附) 比较计算微孔容积<sup>[29]</sup>。这种预吸附(preadsorption) 的物质必须满足如下条件: 吸附在微孔中后即使除气也不脱附, 在微孔以外的表面吸附部分能完全脱附。正壬烷适合作这种预吸附质。

### (3) Dubinin-Radushkevich (DR) 理论<sup>[30]</sup>

因为微孔内的吸附发生在低压部分, Dubinin 和 Radushkevich 提出了一个根据低压区的吸附等温线求微孔容积的方法。方法的基础是 Polanyi 吸附势理论(3.2.6 节)。

Polanyi 吸附势  $\epsilon$  可以用吸附的微分摩尔功即吸附的微分自由能  $\Delta G$  代替。

$$\epsilon = -\Delta G = RT \ln(p_0/p) \quad (3-92)$$

微孔内的吸附不是一层一层地吸附在孔壁上，而是在微孔内发生体积填充 (volume filling)。表示微孔填充程度的参数  $\theta$  定义为：

$$\theta = W/W_0 \quad (3-93)$$

$W$  是在相对压力  $p/p_0$  时填充的微孔容积； $W_0$  是微孔总容积。因为  $\theta$  是  $p/p_0$  的函数，由式 (3-92) 可知也是  $\epsilon$  的函数。因此  $\theta$  为：

$$\theta = f(\epsilon/\beta) \quad (3-94)$$

$\beta$  叫做亲和系数 (affinity coefficient)，等于吸附质的吸附势  $\epsilon$  和标准吸附质的吸附势  $\epsilon_0$  之比。

$$\beta = \epsilon/\epsilon_0 \quad (3-95)$$

可以由两根特性曲线计算  $\beta$  值 (图 3-25)。Dubinin 采

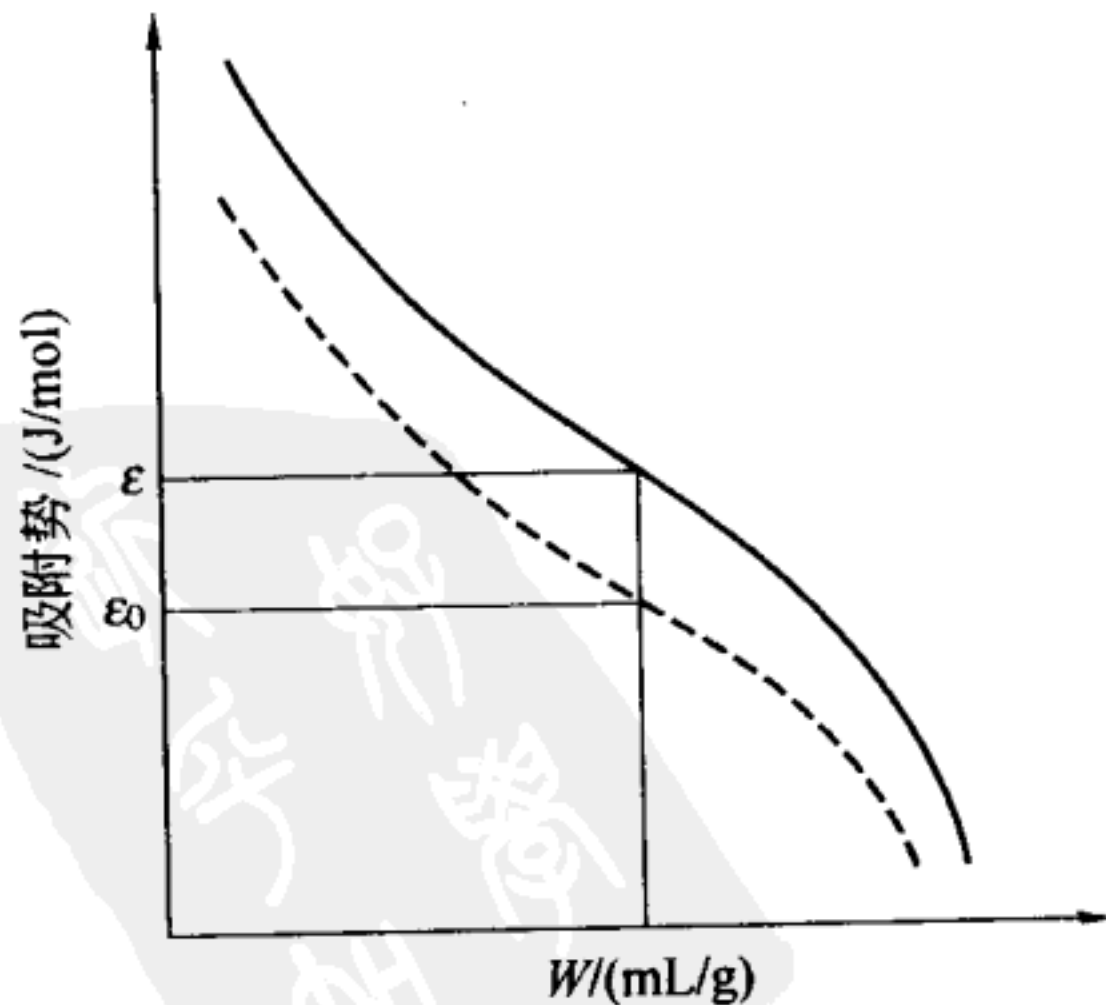


图 3-25 特性曲线 (虚线表示标准特性曲线)

用苯作标准吸附质。假定孔径分布符合 Gauss 函数, 可得:

$$\theta = \exp[-k(\epsilon/\beta)^2] \quad (3-96)$$

$k$  是与孔径分布曲线的形状即孔结构有关的常数。根据式 (3-92)、式 (3-93) 和式 (3-96) 得:

$$W = W_0 \exp[(-k/\beta^2)(RT \ln p_0/p)^2] \quad (3-97)$$

或

$$W/W_0 = \exp\{-k(RT/\beta)^2 [2.303 \lg(p_0/p)]^2\} \quad (3-98)$$

取  $2.303k(RT/\beta)^2 = D$ , 式 (3-98) 变为 Dubinin-Radushkevich 公式:

$$\lg W = \lg W_0 - D \lg^2(p_0/p) \quad (3-99)$$

以  $\lg W$  对  $\lg^2(p_0/p)$  作图得 DR 图, DR 图为直线。与纵轴的截距为  $\lg W_0$ , 由  $W_0$  计算微孔总容积。图 3-26 是活性炭吸附氮和苯的 DR 图<sup>[31]</sup>。在相对压力  $10^{-5} \sim 10^{-1}$  内,

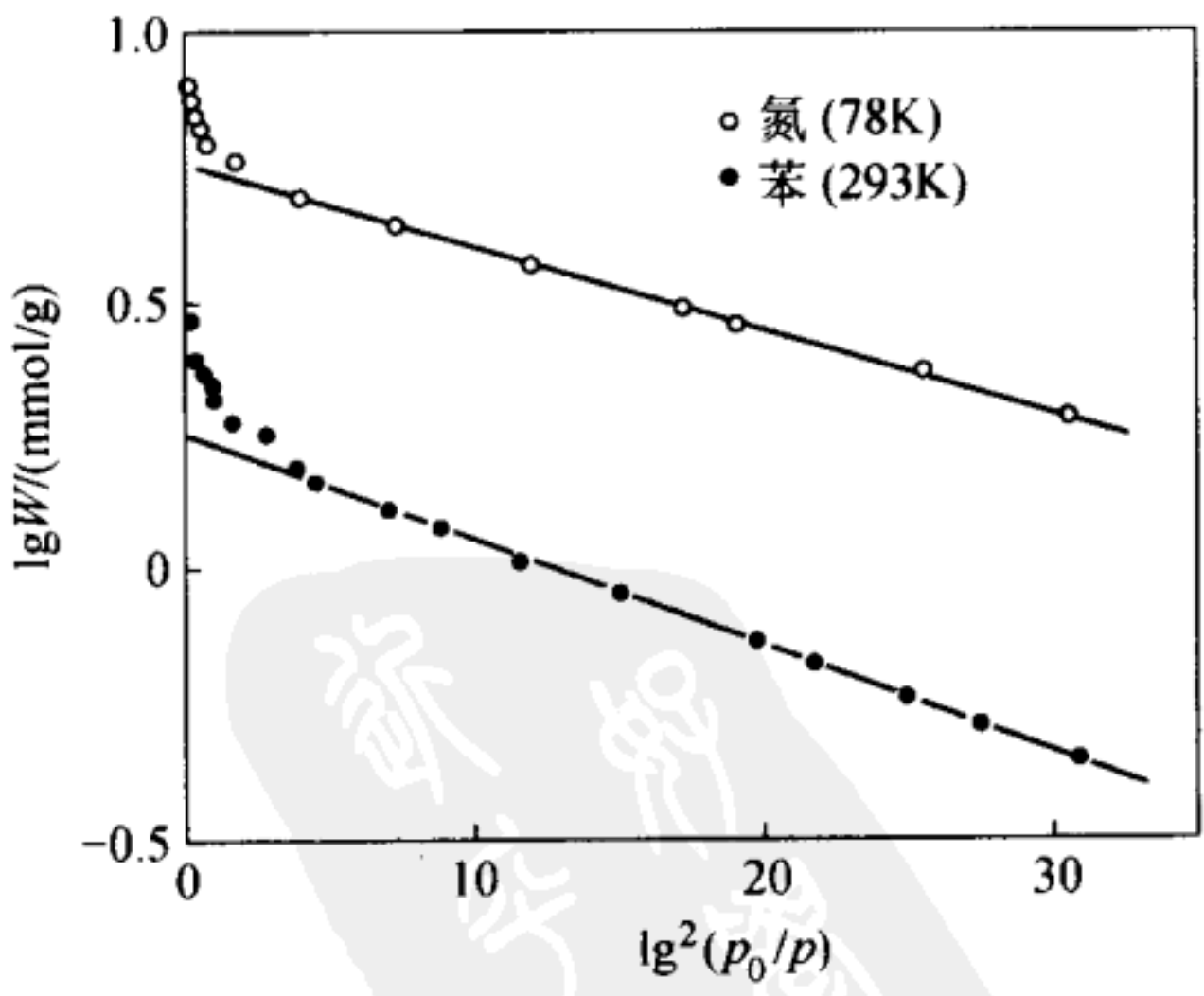


图 3-26 活性炭吸附氮和苯的 DR 图 [S. J. Gergg, K. S. W. Sing. "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd ed., Academic Press (1982) p. 224]

吸附等温线



DR 图为直线，超过这个压力就发生毛细管凝聚，往上偏离直线。但有时即使相对压力很低，DR 图也偏离直线，如活性炭吸附一氧化氮就朝下弯曲，吸附二氧化硫则朝上弯曲。此外，沸石吸附二氧化碳，在 DR 图中间出现转折，形成两根直线。在饱和蒸气压附近，由于中孔和大孔内发生多分子层吸附和毛细管凝聚，DR 图上升。因此，在不是一根直线时，很难确定该用哪一根直线计算微孔容积。

#### (4) Dubinin-Astakhov 理论<sup>[32]</sup>

Dubinin 和 Astakhov 提出了一个适用范围比 DR 式 (3-99) 更宽的理论：

$$\theta = \exp[-(\epsilon/E)^m] \quad (3-100)$$

$m$  为常数，通常  $m=2\sim 6$ 。 $E$  是特征吸附能，与  $\theta=1/e=0.368$  的  $\epsilon$  值相等。因此，式 (3-100) 变为：

$$\theta = \exp[-(RT/E)^m \ln^m(p_0/p)] \quad (3-101)$$

或者，

$$\lg W = \ln W_0 - D' \lg^m(p_0/p) \quad (3-102)$$

$D' = 2.303^{m-1} (RT/E)^m$ 。当  $m=2$  时，式 (3-102) 与 DR 式 (3-99) 相同。

#### (5) Dubinin-Stoeckli 理论<sup>[33]</sup>

Stoeckli 认为 DR 式只适合于孔径分布均匀并且分布范围窄的微孔性活性炭，他导出了一个能应用于不均匀细孔的一般等温式。Stoeckli 认为每个孔都参加吸附，总吸附等温线为：

$$W = \sum_j W_{0,j} \exp[-B_j (T/E)^2 \lg^2(p_0/p)] \quad (3-103)$$

$W_{0,j}$  是第  $j$  个细孔组的容积。在孔径分布连续时，式 (3-103) 变为如下积分式：

$$W(y) = \int_0^{\infty} f(B) \exp(-By) dB \quad (3-104)$$

$f(B)$  是微孔径分布函数,  $y = (T/E)^2 \lg^2(p_0/p)$ 。假定孔径符合 Gauss 分布就可求得等温线。这个公式要求各个孔都适用 DR 式, 且可以忽略表面的不均匀性。

#### (6) 计算机模拟法

最近, 计算机的计算能力显著提高, 已经发展到能计算各种分子的吸附反应和催化反应, 计算机软件也很多。人们正在努力研究将计算机应用于微孔解析。这种方法是假定表面和吸附分子之间的作用势、吸附分子之间的作用势是各向同性或各向异性, 改变作用势公式或改变公式中的各种参数, 使计算得到的吸附等温线尽可能接近实测等温线。为了提高模拟精度, 现在采用了很复杂的函数, 参数的种类也更多。如果采用蒙特卡罗 (Monte Carlo) 方法模拟还需要使用大型计算机。不过, 虽然做了很大努力, 但取得的成果并不令人满意。

#### ① Horvath-Kawazoe 方法<sup>[34]</sup> 和 Saito-Foley 方法<sup>[35]</sup>

这两种方法假设条件比较少, Horvath 和 Kawazoe 假定细孔是狭缝形, Saito 和 Foley 假定细孔是圆筒形, 利用个人计算机就能进行计算。但由于忽略了吸附分子间的相互作用, 所得孔径并不可靠。

② 密度函数理论<sup>[36]</sup> 这种方法是采用密度函数 (density functional theory, DFT) 和各种各向同性的相互作用势函数, 在大型计算机上进行蒙特卡罗模拟。关于微孔解析还没有取得好的成果。虽然对中孔的计算精度较高, 但原来的中孔解析方法完全能够满足要求。

### 3.4.4 低压区的吸附滞后

吸脱附等温线中的滞后环如果是由于毛细管凝聚引起的话，在相对压力 0.3 以下就闭合，但有时即使在更低压力下也不闭合。如甲醇、氨、吡啶和水在天然蒙脱石 (montmorillonite) 上的吸脱附等温线就是这样。极性分子在其他黏土矿物、石墨等层状化合物和高分子纤维上吸附也常出现这种情况。吸附还导致层状化合物的层间距离扩大，原来吸附质不能进入的细孔现在也能发生吸附了。这种现象叫做插层 (intercalation)，是一种固体膨润 (swelling) 现象。层间距离约为分子直径的几倍，与微孔接近，进入到层间的吸附质很难脱离，即使相对压力很低，滞后环也不闭合。在高于吸附温度的情况下，如果不除气有时也不能完全脱除。

对于非多孔体，即使在吸附温度下进行真空除气，吸附量有时也不能变为 0。这是由于在固体表面发生了化学反应。虽然一般只在高温下发生这种化学反应，但是，像二氧化硫、氨和一氧化氮等反应活性高的分子在金属氧化物表面即使在室温附近也发生化学吸附。

### 3.5 混合气体吸附

活性炭在室温附近吸附空气中包含的溶剂蒸气时，空气的吸附量与溶剂蒸气的吸附量相比很小，可以忽略，实际上可以当作单组分气体吸附处理。但对双组分混合气体吸附，在双组分吸附量接近时，会发生竞争吸附 (competitive adsorption)，吸附量随着混合气体的组成变化。

第 5 章将介绍混合气体中双组分的分子量不相等时，能够通过容量法和重量法同时测定混合气体中双组分的吸附等温线，这里介绍由已知的单一组分吸附等温线计算混合气体中各组分吸附等温线的方法。

Markham 和 Benton 将单组分气体的 Langmuir 公式扩展到双组分气体<sup>[37]</sup>。考虑由组分 1 和 2 组成的混合气体的吸附平衡。设表面覆盖率分别为  $\theta_1$  和  $\theta_2$ ，组分 1 的吸附速度  $u_1$  为：

$$u_1 = k_1 p_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) \quad (3-105)$$

$k_1$  是特性常数； $p_1$  是分压。设组分 1 覆盖固体全部表面时的脱附速度为  $k'_1$ ，则组分 1 的脱附速度为  $k'_1 \theta_1$ 。平衡时吸附速度和脱附速度相等，

$$k_1 p_1 (1 - \theta_1 - \theta_2) = k'_1 \theta_1 \quad (3-106)$$

同样，对组分 2：

$$k_2 p_2 (1 - \theta_1 - \theta_2) = k'_2 \theta_2 \quad (3-107)$$

将  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  当作未知数，解式 (3-106)、式 (3-107)，得：

$$\theta_1 = K_1 p_1 / (1 + K_1 p_1 + K_2 p_2) \quad (3-108)$$

$$\theta_2 = K_2 p_2 / (1 + K_1 p_1 + K_2 p_2) \quad (3-109)$$

式中， $K_1 = k_1 / k'_1$ ； $K_2 = k_2 / k'_2$ 。设组分 1、2 的吸附量分别为  $v_1$ 、 $v_2$ ，用  $v_s$  表示全部吸附位被组分 1 或 2 覆盖时的吸附量，则：

$$v_1 = \theta_1 v_s = v_s K_1 p_1 / (1 + K_1 p_1 + K_2 p_2) \quad (3-110)$$

$$v_2 = \theta_2 v_s = v_s K_2 p_2 / (1 + K_1 p_1 + K_2 p_2) \quad (3-111)$$

通过实验测定各个单一组分的吸附等温线求得 Langmuir 常数，由式 (3-110) 和式 (3-111) 可求混合气体中双组分气体的吸附等温线。公式成立的条件和单组分体系的

Langmuir 公式一样，如吸附分子之间没有相互作用等。不过，即或不满足这些条件，对于许多吸附体系，在形式上这两个公式也成立。在式 (3-110) 和式 (3-111) 中，假定  $v_s$  的值都相同，与组分无关，但实际上  $v_s$  随着组分变化，还受温度的强烈影响。不过，即使  $v_s$  随组分变化，如果各个组分的性质相似，都适用 Langmuir 公式，则采用各自的饱和吸附量  $v_{s1}$ 、 $v_{s2}$  计算，误差也不大。

设组分 1 在气相和吸附相的摩尔分数为  $x_1$  和  $y_1$ ，

$$x_1 = p_1 / (p_1 + p_2) \quad (3-112)$$

$$y_1 = \theta_1 / (\theta_1 + \theta_2) \quad (3-113)$$

根据式 (3-110)~式 (3-113)，得：

$$1/y_1 = 1 - K + K/x_1 \quad (3-114)$$

其中， $K = K_2/K_1$ 。作  $1/y_1 - 1/x_1$  图得直线。图 3-27 是

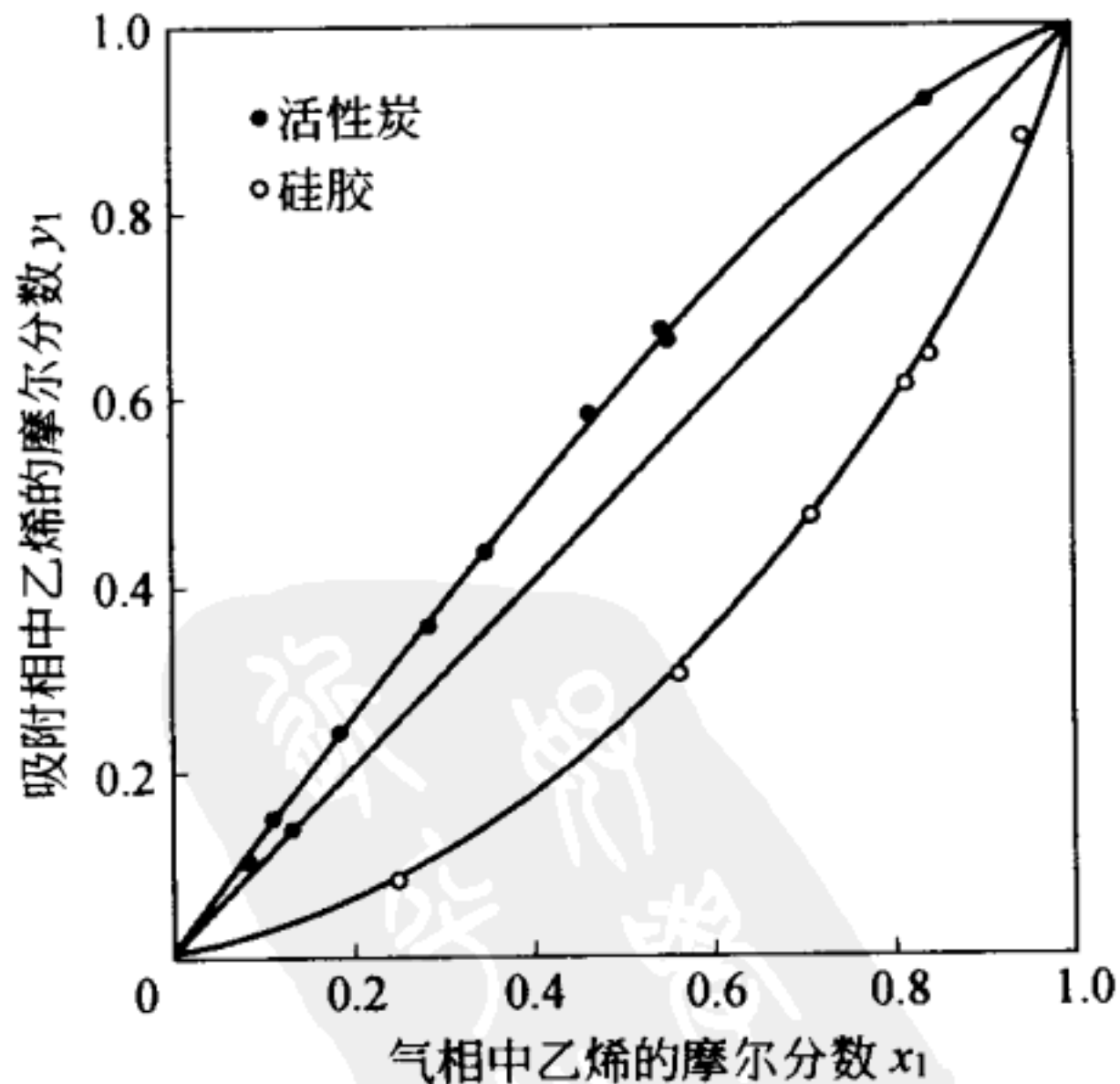


图 3-27 乙烯-乙炔混合气体的  
吸附平衡 [25°C、1atm (101325Pa)]

25℃、1atm (1atm = 101325Pa)、乙烯-乙炔混合气体在活性炭和硅胶上的吸附平衡关系<sup>[38]</sup>。横轴和纵轴分别是乙烯在气相中和吸附相中的摩尔分数  $x_1$  和  $y_1$ 。组分 1 和 2 的吸附性质相同时,  $K=1$ , 在  $x-y$  图上为对角线。硅胶的  $K>1$ , 选择性吸附乙炔, 曲线位于对角线下方。活性炭的  $K<1$ , 选择性吸附乙烯, 曲线位于对角线上方。

比蒸发率  $\alpha^{\bullet}$  (relative volatility) 能定量表示混合气体中的选择吸附, 其定义为:

$$\begin{aligned}\alpha &= (p_2/v_2)/(p_1v_1) \\ &= (x_2/y_2)/(x_1/y_1) \\ &= [y_1(1-x_1)]/[x_1(1-y_1)]\end{aligned}\quad (3-115)$$

在 Markham-Benton 公式成立时, 将式 (3-110) 和式 (3-111) 代入到式 (3-115) 中, 得  $\alpha=K_1/K_2$ , 这个公式表明  $\alpha$  是常数, 与气体组成无关。实验表明, 在许多低级烃的混合吸附中,  $\alpha$  值确实不随着气体组成变化, 保持恒定值。这也说明对低级烃的混合吸附至少表观上符合 Markham-Benton 公式。

Lewis<sup>[39]</sup>发现在温度和总压一定时, 对于双组分烃吸附,

$$v_1/v'_1 + v_2/v'_2 = 1 \quad (3-116)$$

$v_1$  和  $v_2$  是组分 1 和 2 的吸附量;  $v'_1$  和  $v'_2$  是各个组分在压力等于双组分的总压时单独存在时的吸附量。对于超过双组分的体系, 式 (3-117) 成立。

① 气液平衡中采用的比蒸发率  $\alpha=(x_2/y_2)/(x_1/y_1)$ ,  $x$ 、 $y$  分别表示气相中和液相中的摩尔分数。混合气体吸附的比蒸发率有相同形式。最近叫相对蒸发率, 也叫做分离系数。

$$\sum(v_n/v'_n) = 1 \quad (3-117)$$

图 3-28 表明式 (3-116) 对于各种烃都成立。

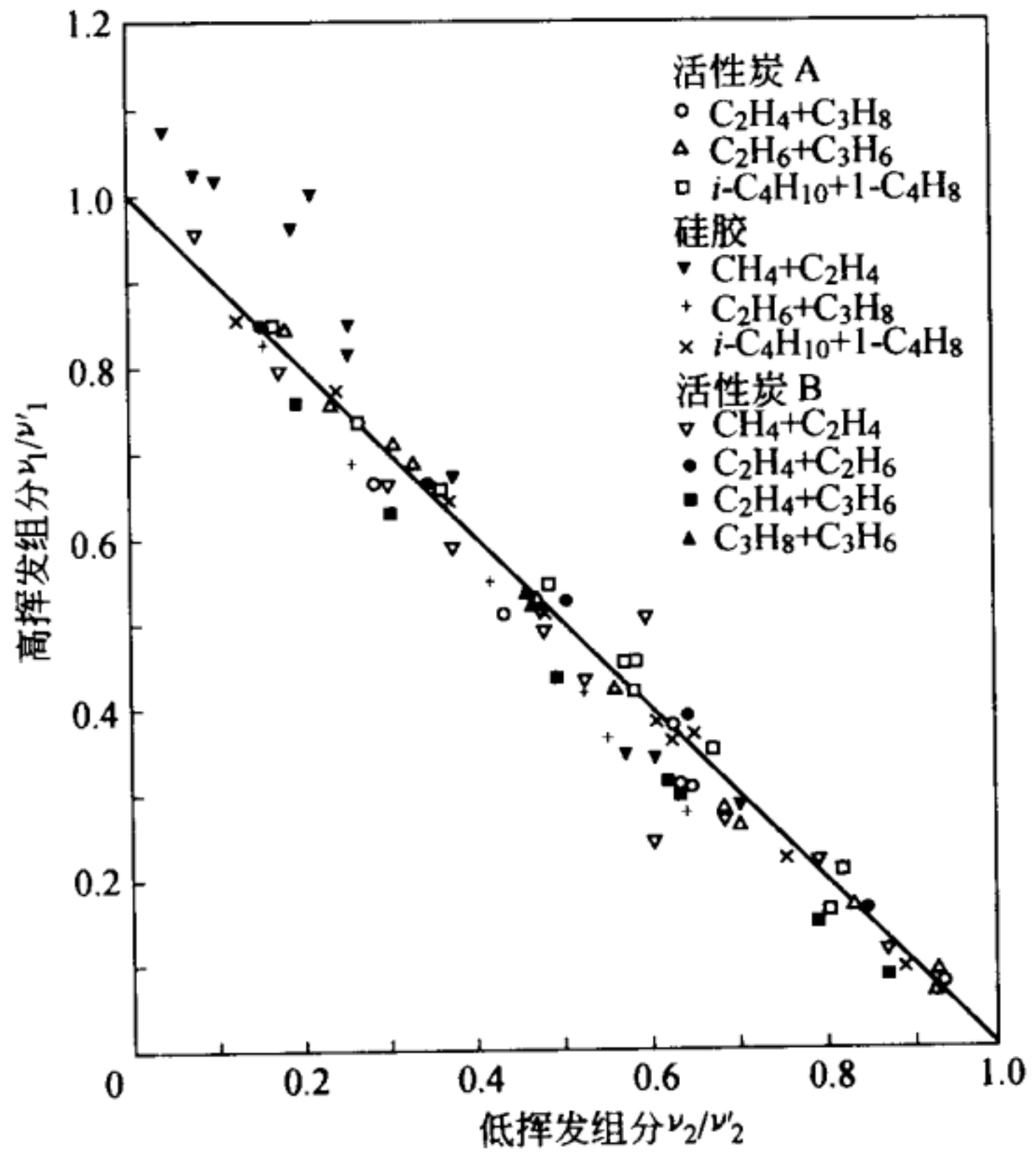


图 3-28 烃混合气体在硅胶和活性炭上吸附平衡的 Lewis 图  
 [W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertow, W. P. Cadogan, Ind. Eng. Chem., 42, 1319 (1950)]

以热力学为基础的理想吸附溶液理论 (ideal adsorption solution) 假定吸附分子相为理想溶液，根据单一组分吸附等温线计算双组分混合体系的吸附等温线<sup>[40]</sup>。计算精度达到饱和吸附量的 50%，也适用于水溶液中的吸附 (见 4.6.2)。空位溶液理论 (vacancy solution) 考虑了吸附相的非

理想性<sup>[41]</sup>，在沸石吸附平衡的应用中取得了良好的结果。

上面讨论了在临界温度以下时从低压到饱和蒸气压范围内的普通气相吸附。在临界温度以上（例如室温）时，气体的吸附量或吸附速度也随着压力变化，吸附量随着吸附质种类变化。因此，将混合气体加压，使某种特定气体的吸附量增加，然后降低到常压，使吸附量减少。如此反复操作就可以从混合气体中分离出特定气体。变压吸附法（pressure swing adsorption, PSA）就是利用这个原理在室温下分离混合气体的（见 7.1）。

## 3.6 吸附速度

前面根据平衡观点讨论了吸附等温线，因此是静吸附。计算吸附质在特定温度和压力或浓度条件下在吸附剂上的平衡吸附量对认识吸附的本质和利用吸附是很重要的。另一方面，研究动吸附即研究需要多长时间才能达到吸附平衡也很重要，特别在实际情况中，例如，为了除去溶剂，必须让含溶剂蒸气的空气流过吸附塔（填充了吸附剂）时，研究动吸附就很有意义。

### 3.6.1 吸附速度公式

表示吸附量和时间关系的吸附速度公式有很多<sup>[42]</sup>，本书介绍其中有代表性的吸附速度公式。Langmuir 首先从理论上研究了吸附速度，导出了恒压下的吸附速度公式。

$$dv/dt = k_1(v_s - v) - k_2v = (k_1 + k_2)(v_e - v) \quad (3-118)$$

式中， $t$  是时间； $v$  是吸附量； $v_s$  是饱和吸附量； $v_e$  是



平衡吸附量； $k_1$  和  $k_2$  是吸附速度和脱附速度常数。

取  $\psi = k_1 + k_2$ ，对式 (3-118) 积分，得：

$$v/v_e = 1 - e^{-\psi t} \quad (3-119)$$

这个公式成立的条件是吸附质分子能不受阻碍地直接碰撞到吸附位上，如各种气体在平滑表面（主要是金属表面）上的物理吸附和活化吸附就满足这个条件。在这种吸附中，达到吸附平衡的时间约为  $10^{-10} \sim 10^{-5}$  s，实际上可以认为吸附是在瞬间发生的。气体在活性炭等多孔吸附剂上的物理吸附有时也近似用这个公式表示，但只是作为经验公式使用。

Bangham 也提出了一个恒压下的速度公式<sup>[43]</sup>：

$$dv/dt = v/mt \quad (3-120)$$

积分，得：

$$v = kt^{1/m} \quad (3-121)$$

$m(>1)$  和  $k$  是吸附常数。氯气在活性炭上的吸附适用本公式。

对于活性炭和硅胶等多孔吸附剂，往往半径大的孔的深处存在有半径小的孔。因此，开始时，吸附发生在半径大的孔中，吸附速度快，然后吸附在半径小的孔中，吸附速度慢。鮫岛把吸附分为初期和后期两个阶段，提出了如下的速度公式<sup>[44]</sup>。对在低压时的吸附初期，

$$v_1 \ln[v_1/(v_1 - v)] - v = mt \quad (3-122)$$

对吸附后期，

$$v = n \ln t + k \quad (3-123)$$

$v_1$  是吸附初期的最终吸附量； $m$ 、 $n$  和  $k$  是常数。这个公式适合于活性炭和硅胶吸附氨，硅胶吸附正己烷、丙酮、四氯

化碳和苯。

恒压下，氢在镍丝、ZnO、 $2\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  的化学吸附符合 Zeldovich-Roginsky 公式<sup>[45]</sup>：

$$dv/dt = me^{-m} \quad (3-124)$$

积分，得：

$$v = A \ln(t + t_0) + B \quad (3-125)$$

A、B 和  $t_0$  是常数； $m = A \exp(B/A)$ ； $n = 1/A$ 。

### 3.6.2 吸附速度和扩散

前面在讨论吸附速度公式时把吸附看作一个反应，概括为一个总速度。但多孔吸附剂的吸附过程很复杂，包含了多个基本过程。为了设计吸附装置和确定装置的运行条件，必须对吸附的各个基本过程进行分析。

吸附装置主要分为三种。固定床 (fixed bed) 吸附装置是把粒状吸附剂填充到容器中，让气体或液体流过填充层进行吸附；移动床 (moving bed) 是从塔上面加入粒状吸附剂，粒状吸附剂在重力作用下向下落，这些吸附剂粒子与逆流或顺流的气体或液体接触进行吸附；流动床 (fluidized bed) 是把粒径较小的吸附剂填充在塔中，从塔的下方导入高速气体或液体，吸附剂粒子在高速流体的作用下也像液体一样不停地运动，与流体接触进行吸附。计算吸附剂的吸附容量和吸附速度对于正确设计吸附装置是很重要的。下面重点介绍这些结论，省略化学工程中的计算公式和详细推导过程，读者可参阅相关文献 [46]。

等温条件下，多孔吸附剂的吸附可以分为三个基本过程 (图 3-29)。过程 (a) 是吸附质分子在粒子表面的薄液层

(称为流体界面膜, fluid film) 中扩散; 过程 (b) 又分为细孔扩散和表面扩散, 细孔扩散是吸附质分子在细孔内的气相中扩散, 表面扩散是已经吸附在孔壁上的分子在不离开孔壁的状态下转移到相邻的吸附位上; 过程 (c) 是吸附质分子吸附在细孔内的吸附位上。

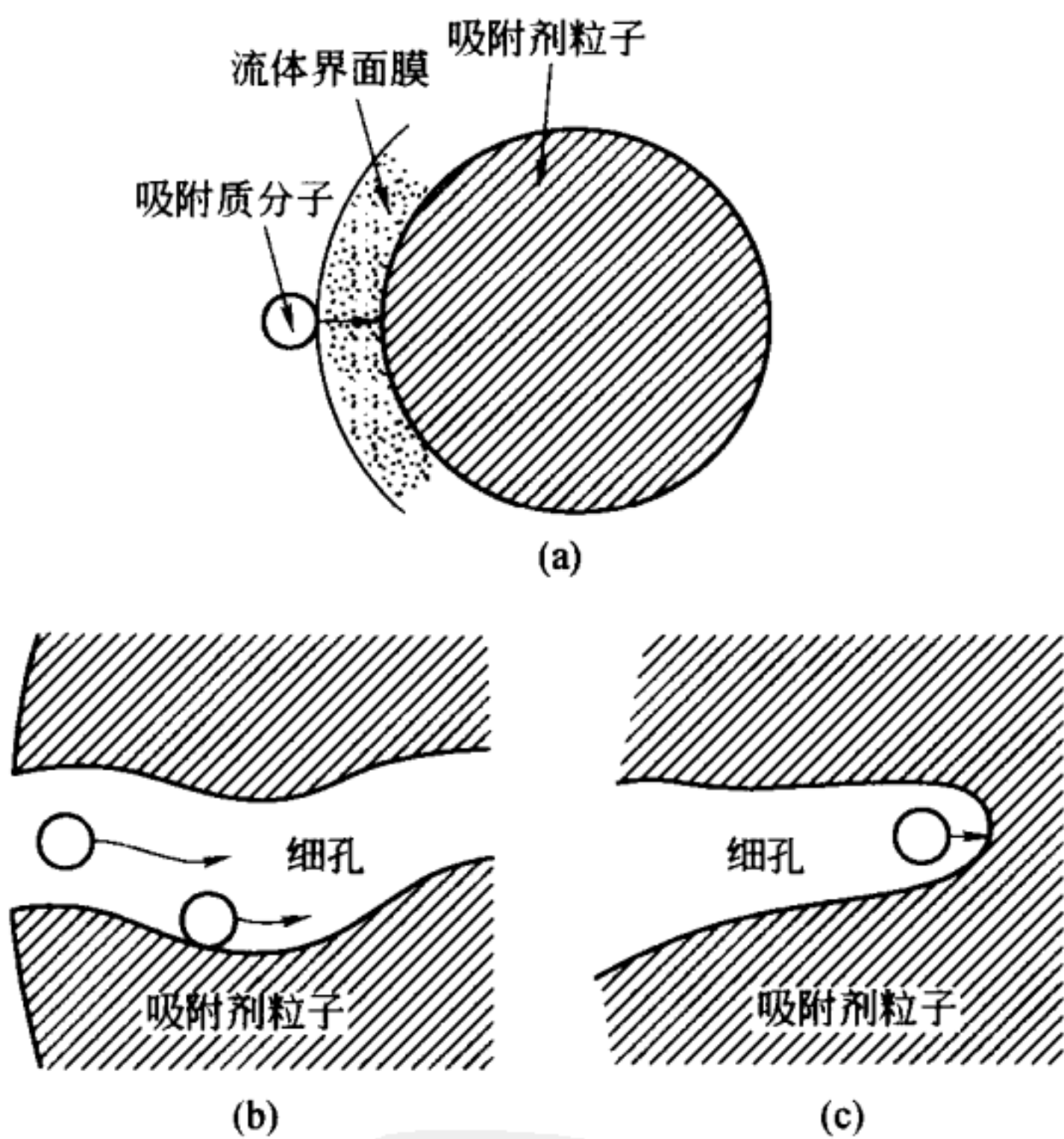


图 3-29 多孔吸附剂吸附的三个基本过程

(a) 分子在吸附剂粒子的流体界面膜内移动; (b) 分子在粒子内扩散; (c) 分子吸附在细孔表面

吸附速度由这三个基本过程的速度控制: ①吸附质分子在吸附剂粒子表面液膜中的移动速度; ②粒子内的扩散速度; ③粒子内细孔表面的吸附速度。

在通常的物理吸附中，过程③的吸附速度很快，可以认为在细孔表面的各个吸附位上吸附质浓度和吸附量平衡，因此总吸附速度取决于过程①和②。

#### (1) 流体界面膜内的物质移动

吸附质分子在流体界面膜内的移动速度  $N(\text{g/s})$  为：

$$N = k_f A (C - C_1) \quad (3-126)$$

$k_f$  是物质移动系数， $\text{cm/s}$ ； $A$  是粒子的外表面积， $\text{cm}^2$ ； $C$  是流体中吸附质浓度， $\text{g/cm}^3$ ； $C_1$  是粒子表面的吸附质浓度， $\text{g/cm}^3$ 。

估算物质移动系数  $k_f$  的方法很多，下面仅介绍代表性的方法。Yoshida 提出了一个最符合气体吸附的公式<sup>[47]</sup>：

对  $Re/6(1-\epsilon) < 50$ ,

$$(k_f/u)(Sc)^{2/3} = 0.91\phi [Re/6(1-\epsilon)]^{-0.51} \quad (3-127)$$

对  $Re/6(1-\epsilon) > 50$ ,

$$(k_f/u)(Sc)^{2/3} = 0.61\phi [Re/6(1-\epsilon)]^{-0.41} \quad (3-128)$$

$Sc$ (Schmidt 数) =  $\mu/\rho D_{AB}$ ,  $Re$ (Reynolds 数) =  $d_p u \rho/\mu$ ,  $u$  是流体空塔速度<sup>①</sup>,  $\text{m/s}$ ； $\epsilon$  是填充层的空隙率<sup>②</sup>； $\mu$  是流体黏度， $\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$ ； $\rho$  是流体密度， $\text{g/cm}^3$ ； $D_{AB}$  是吸附质分子在流体中的扩散系数<sup>③</sup>,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ； $d_p$  是吸附剂的粒径， $\text{cm}$ ； $\phi$  是形状系数，球形为 1.00，圆筒形为 0.91，破碎粒

① 空塔速度是指流体流过没有吸附剂的填充塔时的表观平均流速，等于流量除以填充塔的截面积。

② 空隙率是粒状吸附剂的空间容积与表观总容积之比。空隙率中通常不包括吸附剂内部的细孔容积。

③ 分子扩散是指由于热运动，分子从高浓度处向低浓度处移动的现象。

子为 0.86。

Chu 公式<sup>[48]</sup>为：

当  $Re/(1-\epsilon) > 30$ ,

$$(k_f/u)(Sc)^{2/3} = 1.77[Re/(1-\epsilon)]^{-0.44} \quad (3-129)$$

对  $Re/(1-\epsilon) < 30$ ,

$$(k_f/u)(Sc)^{2/3} = 5.7[Re/(1-\epsilon)]^{-0.78} \quad (3-130)$$

对液相吸附, Carberry 提出了如下公式<sup>[49]</sup>：

$$(k_f\epsilon/u)(Sc)^{2/3} = 1.15(Re/\epsilon)^{-0.5} \quad (3-131)$$

Carberry 公式在  $0.1 < Re/\epsilon < 1000$  时与实验值很一致。

Wilson 公式为<sup>[50]</sup>：

对  $0.0016 < Re < 55$ ,

$$(k_f\epsilon/u)(Sc)^{2/3} = 1.09(Re)^{-2/3} \quad (3-132)$$

对  $55 < Re < 1500$ ,

$$(k_f\epsilon/u)(Sc)^{2/3} = 0.25(Re)^{-0.31} \quad (3-133)$$

## (2) 细孔扩散

① 毛细管扩散 在讨论实际的多孔吸附剂之前, 先介绍毛细管扩散的理想模型。当毛细管直径比扩散分子的平均自由程 (mean free path) 大很多时, 发生通常的分子扩散; 毛细管直径比扩散分子的平均自由程很小时, 则主要是 Knudsen 扩散<sup>●</sup>; 毛细管直径与扩散分子的平均自由程接近时, 分子扩散和 Knudsen 扩散都发生, 为过渡区。

在 Knudsen 扩散区, 单位毛细管截面积上的扩散速度

● Knudsen 扩散是指在高真空下, 气体分子由于平均自由程很长, 接近容器的大小, 在与其他气体分子碰撞前就跟容器壁发生碰撞, 分子从容器壁弹回而发生移动的现象。这时可以忽略分子相互间的碰撞。

$N_A$  ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) 与浓度梯度成正比:

$$N_A = -D_{KA} (dC_A/dx) \quad (3-134)$$

$C_A$  是吸附质浓度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $x$  是扩散距离,  $\text{cm}$ ;  $D_{KA}$  是 Knudsen 扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ 。设毛细管半径为  $r$  ( $\text{cm}$ ), 温度为  $T$  ( $\text{K}$ ), 吸附质分子量为  $M_A$ , 则  $D_{KA}$  可以表示为:

$$D_{KA} = 9700r(T/M_A)^{0.5} \quad (3-135)$$

在分子扩散区, 扩散速度为:

$$N_A = -D_{AB} (dC_A/dx) \quad (3-136)$$

$D_{AB}$  是分子扩散系数, 对 A、B 双组分体系, 由 Chapman-Enskog 公式估算  $D_{AB}$ :

$$D_{AB} = [0.001858T^{3/2}(1/M_A + 1/M_B)^{1/2}] / P(\sigma_{AB})^2 \Omega \quad (3-137)$$

$P$  是总压,  $\text{atm}$  ( $1\text{atm} = 101325\text{Pa}$ );  $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$ , 是分子碰撞直径,  $\text{\AA}$  ( $1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$ );  $\Omega$  为两个分子间相互作用能的函数<sup>①</sup>。

过渡区的扩散系数  $D_N$  由 Bosanquit 公式计算:

$$1/D_N = 1/D_{KA} + 1/D_{KB} \quad (3-138)$$

这个公式不仅适用于过渡区, 而且可作为计算所有区域的扩散系数的通式。

② 多孔吸附剂粒子内的细孔扩散 实际吸附剂的细孔并不是均匀毛细管的有序排列, 而是具有各种形状和各种孔径。根据与真实孔接近的细孔模型可以估算粒子内的有效扩散系数, 代表性的细孔模型有平行孔模型和随机孔模型。

<sup>①</sup>  $\sigma$  和  $\Omega$  的计算可参照龟井三郎编, “化学機械の理論と計算”, 第 2 版, 産業図書 (1975) p. 128。

平行孔模型假定毛细管平行排列，并且具有相同的毛细管半径  $r$ ，毛细管在分子扩散方向有弯曲，分子扩散路程  $L_e$  比直线距离  $L$  大很多。用以下公式表示表观扩散速度  $N_{AP}$  和粒子内有效扩散系数  $D_P$ 。这里的“有效”是指单位吸附剂粒子截面积上开孔的面积，因为只有开孔才发生扩散，吸附剂中的固体部分不发生扩散。

$$N_{AP} = -D_P(dC_A/dx) \quad (3-139)$$

$$D_P = (\epsilon/k^2)D_N = (\epsilon/k^2)[1/(1/D_{KA} + 1/D_{AB})] \quad (3-140)$$

$k^2 = (L_e/L)^2$ ，叫做弯曲系数 (tortuosity factor)，表示孔的弯曲程度； $\epsilon$  是孔隙率，是吸附剂粒子的细孔容积与包括细孔容积在内的总体积之比。如果多孔吸附剂中只有微孔和大孔，则：

$$D_P = (\epsilon_a/k^2)[1/(1/D_{KAa} + 1/D_{AB})] + (\epsilon_i/k^2)[1/(1/D_{KAi} + 1/D_{AB})] \quad (3-141)$$

下标  $a$  和  $i$  表示大孔和微孔。

表 3-8 是几种吸附剂的  $\epsilon$ 、 $r$  和  $k^2$  值<sup>[51]</sup>，活性炭的  $k^2$  可以取 4。

表 3-8 吸附剂的孔隙率 ( $\epsilon$ )、平均孔半径 ( $r$ ) 和弯曲系数 ( $k^2$ ) 的实验值

吸附剂	大孔		微孔		$k^2$
	$\epsilon_a$	$r/\mu\text{m}$	$\epsilon_i$	$r/\text{nm}$	
活性炭 A	0.29	1.16	0.33	0.6	3.9
活性炭 B	0.17	0.54	0.49	1.1	4.2
氧化铝凝胶	—	—	0.69	4.9	5.9
分子筛 A	0.32	0.17	0.24	0.45	3.4
分子筛 B	0.30	0.47	0.26	0.25	3.4

随机孔模型假定粒子含有微孔，粒子随机聚集，粉末的间隙构成大孔。因此，孔的排列方式有大孔和大孔串联排列、微孔和微孔串联排列、大孔和微孔串联排列。扩散按这三种方式同时进行。有效扩散系数可表示为：

$$D_P = [\epsilon_a^2 / (1/D_{KAa} + 1/D_{AB})] + [\epsilon_i^2 (1 + 3\epsilon_a) / (1 - \epsilon_a)] \times [1 / (D_{KAi} + 1/D_{AB})] \quad (3-142)$$

商品吸附剂符合平行孔模型。许多情况下，气体分子从吸附剂表面进入到大孔中并在其中扩散，再吸附在微孔中。一般来说，微孔内吸附速度很快，吸附速度由大孔扩散控制。因此，对于活性炭，可以忽略微孔对吸附速度的影响，采用大孔的平均孔径和孔隙率估算有效扩散系数。

### (3) 表面扩散

物理吸附的分子与细孔表面的作用力不是很强，可以朝浓度降低的方向发生表面移动。若吸附量梯度是表面扩散 (surface diffusion) 的推动力，则表面扩散量为：

$$N_{AS} = -D_S \rho_S (dv/dx) \quad (3-143)$$

$N_{AS}$  是表面扩散速度， $g/(cm^2 \cdot s)$ ； $D_S$  是表面扩散系数， $cm^2/s$ ； $\rho_S$  是粒子的表观密度， $g/cm^3$ ； $v$  是吸附量， $g/g$  粒子； $x$  是扩散距离， $cm$ 。可以采用下式估算  $D_S$  的值<sup>[52]</sup>。

$$D_S = 1.6 \times 10^{-2} \exp(-0.45Q/mRT) \quad (3-144)$$

$Q$  是微分吸附热， $m$  是  $D_S$  和  $Q$  之间的相关系数，如表 3-9 所示，根据吸附力的类型可取 1、2、3。图 3-30 表示包括化学吸附在内的各种吸附体系的  $D_S$  和  $Q/mRT$  的关系。

### (4) 粒子内有效扩散系数

设细孔内吸附质浓度为  $C$  和吸附量为  $v$ ，达到吸附平衡，细孔扩散和表面扩散同时发生。粒子内的扩散速度为：



表 3-9 根据固体表面和吸附质分子间的  
吸附结合方式确定的  $m$  值

吸附力类型	固体的导电性	$m$ 值	吸附例
van der Waals 力 极性吸附质分子	导体	2	二氧化硫-炭黑
	绝缘体	1	二氧化硫、氨-多孔玻璃
非极性吸附质分子	导体	1	氩-钨, 氮-炭黑
	绝缘体	1	氮、乙烯-多孔玻璃
离子键	导体	2	铯、钡-钨
	绝缘体	1	—
共价键	导体	3	氢-金属, 氧-钨
	绝缘体	1	—

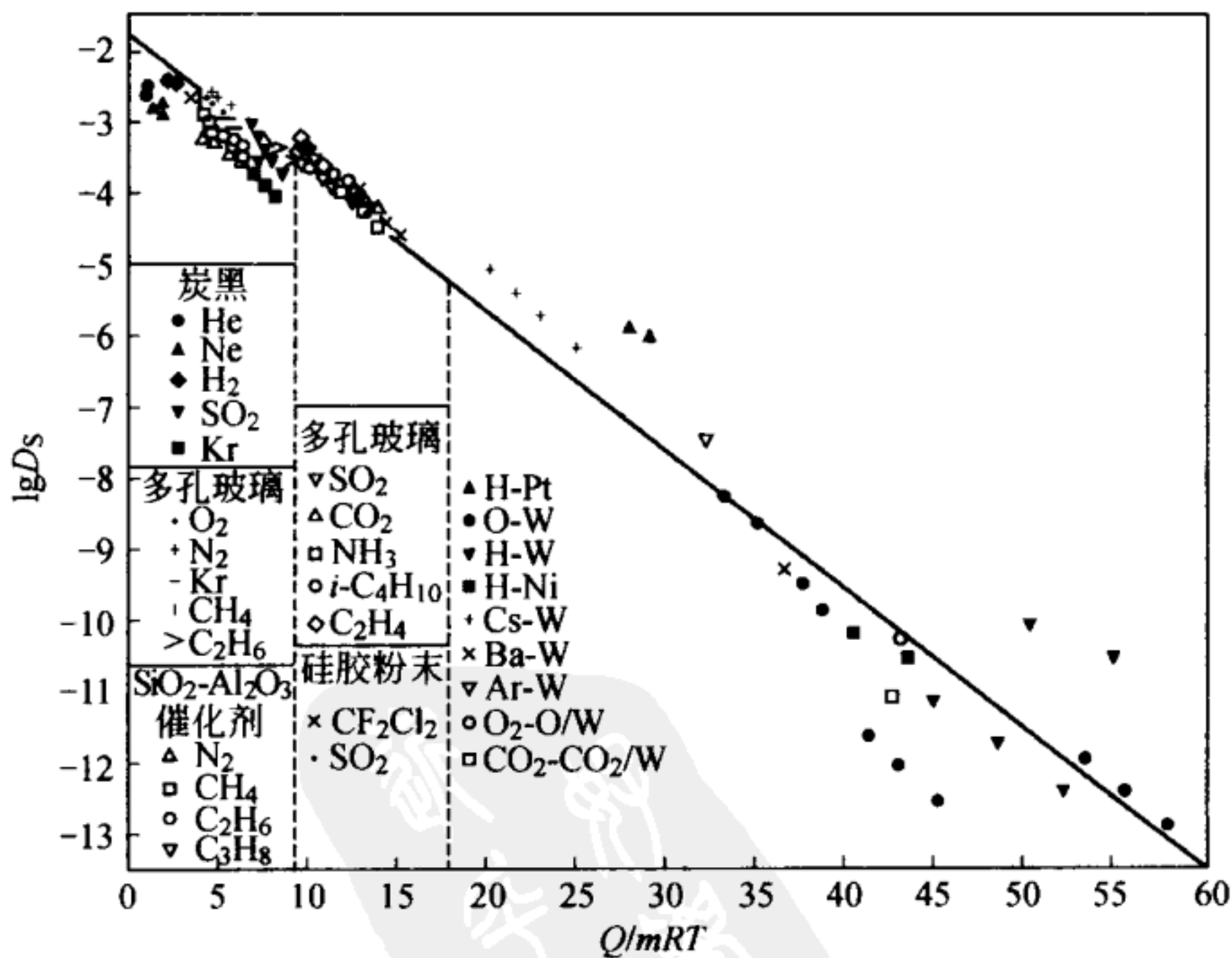


图 3-30 表面扩散系数  $\lg D_s$  和  $Q/mRT$  的关系  
[K. J. Sladek, E. R. Gilliland, R. F. Baddour,  
Ind. Eng. Chem., Fundam., 13, 100 (1974)]

$$\begin{aligned}
 N_{AT} &= N_{AP} + N_{AS} = -[D_P + D_S \rho_S (dv/dC_A)](dC_A/dx) \\
 &= -D_i (dC_A/dx) \quad (3-145)
 \end{aligned}$$

因此，基于细孔内浓度梯度  $dC_A/dx$ （即浓度基准）的粒子内有效扩散系数  $D_i$  为：

$$D_i = D_P + D_S \rho_S (dv/dC_A) \quad (3-146)$$

如果把  $dv/dx$  看作表观推动力，则式（3-145）和式（3-146）变为：

$$\begin{aligned}
 N_{AT} &= -[D_P/(dv/dC_A) + D_S \rho_S](dv/dx) \\
 &= -D_i' \rho_S (dv/dx) \quad (3-147)
 \end{aligned}$$

$$D_i' = D_P/[\rho_S (dv/dC_A)] + D_S \quad (3-148)$$

其中， $D_i'$  是把  $dv/dx$  看作推动力（即吸附量基准）时的粒子内有效扩散系数。 $D_i$  和  $D_i'$  的关系为：

$$D_i = D_i' \rho_S (dv/dC_A) \quad (3-149)$$

气相吸附中，粒子内扩散受细孔扩散控制，即使有表面扩散也可以采用粒子内扩散系数  $D_i$ 。

## 参考文献

- 1) S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
- 2) S.J. Gregg, K.S. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, (1982) p. 4.
- 3) I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
- 4) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- 5) P.H. Emmett, S. Brunauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **39**, 1553 (1937).
- 6) A.L. McClellan, H.F. Hansberger, *J. Colloid Interface Sci.*, **23**, 577 (1967).
- 7) D.M. Young, A.D. Crowell (高石哲男, 古山昌三訳, "ガスの物理吸着", 産業図書(1967) p. 186.
- 8) G. Halsey, *J. Chem. Phys.*, **16**, 931 (1948).
- 9) C.G. Shull, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1405 (1948).
- 10) C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3673 (1968).

- 11) J.D. Carruthers, P.A. Cutting, R.E. Day, M.R. Harris, S.A. Mitchell, K.S.W. Sing, *Chem. Ind.*, 1772 (1968) ; K.S.W. Sing, D.H. Turk, *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 109 (1972).
- 12) K.M. Hanna, I. Older, S. Brunauer, J. Hagymassy, E.E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **45**, 27 (1973).
- 13) A. Lecloux, J.P. Pirard, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 265 (1979).
- 14) B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catalysis*, **4**, 319 (1965).
- 15) K.S.W. Sing, "Surface Area Determination", D.H. Everett, R.H. Ottewill, Ed., Butterworth (1970) p. 25.
- 16) J.C. Melrose, *Amer. Inst. Chem. Eng. J.*, **12**, 986 (1966).
- 17) D.W. McKee, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1256 (1959).
- 18) D. Dollimore, G.R. Heal, *J. Appl. Chem.*, **14**, 109 (1964).
- 19) C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, **57**, 149 (1953).
- 20) E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
- 21) R.W. Cranston, F.A. Inkley, *Advances in Catalysis*, **9**, 143 (1957).
- 22) D.R. Brown, A.J. Groszek, *Langmuir*, **16**, 4207 (2000).
- 23) R. Staudt, S. Bohn, F. Dreisbach, J.U. Keller, "Characterization of Porous Solids IV", B. McEnaney, T.J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Ed., The Royal Society of Chemistry (1997) p. 261.
- 24) Inres-Solano *et al*, *炭素*, **185**, 316(1998).
- 25) C. Pierce, J.W. Wiley, R.N. Smith, *J. Phys. Chem.*, **53**, 669 (1949).
- 26) S.J. Gregg, R. Stock, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1355 (1957).
- 27) D.H. Everett, J.C. Powl, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 619 (1976).
- 28) R.S. Mikhail, S. Brunauer, E.E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 45 (1968).
- 29) S.J. Gregg, J.F. Langford, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1394 (1969).
- 30) M.M. Dubinin, *Chem. Rev.*, **60**, 235 (1960).
- 31) S.J. Gergg, K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2 nd ed., Academic Press (1982) p. 224.
- 32) M.M. Dubinin, V.A. Astakhov, *Adv. Chem. Series*, **102**, 69 (1970).
- 33) H.F. Stoeckli, *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 184 (1977).
- 34) G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 470 (1983).
- 35) A. Saito, H.C. Foley, *AIChE J.*, **37**, 429 (1991).
- 36) F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, "Adsorption by Powders and Porous Solids", Academic Press (1999) p. 23.
- 37) E.C. Markham, A.F. Benton, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 497 (1931).
- 38) W.K. Lewis, E.R. Gilliland, B. Chertow, W. Milliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1157 (1950).
- 39) W.K. Lewis, E.R. Gilliland, B. Chertow, W.P. Cadogen, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1319 (1950).
- 40) A.L. Myers, J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, **11**, 121 (1965).
- 41) S. Suwanayuen, R.P. Danner, *AIChE J.*, **26**, 68 (1980).
- 42) 慶伊富長, "共立全書 157 吸着", 共立出版(1965).
- 43) D.H. Bangham, F.P. Burt, *Proc. Roy. Soc.*, **A105**, 481 (1924).
- 44) 鮫島実三郎, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **5**, 173 (1930) ; **7**, 177 (1932).
- 45) S. Roginsky, Ya Zeldovich, *Acta Physicochim.*, **1**, 554, 595 (1934).
- 46) M. Suzuki, "Adsorption Engineering", Kodansha, Elsevier (1990).
- 47) F. Yoshida, D. Ramaswani, O.A. Hougen, *AIChE J.*, **8**, 5 (1962).

- 48) J.C. Chu, J. Kalil, W.A. Watteroth, *Chem. Eng. Progr.*, **49**, 141 (1953).
- 49) J.J. Carberry, *AIChE J.*, **6**, 460 (1960).
- 50) E.J. Wilson, C.J. Geankoplis, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, 9 (1966).
- 51) 河添邦太郎, 杉山衣世子, 福田義民, *化学工学*, **30**, 1007 (1966).
- 52) K.J. Sladek, E.R. Gilliland, R.F. Baddour, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, 100 (1974)





## 第 4 章

---

# 液相吸附

---

液相吸附在化学工业和食品工业中被广泛应用于药品和食品的脱色和精制，在电子工业等各种制造业中用于制备工业用水，在家庭用于制备纯净水。另外，随着近年来环境问题的日益突出，液相吸附在工厂废水的精处理中也发挥了很重要的作用。本章介绍有机化合物的化学结构和吸附性质的关系、吸附剂的结构和吸附性质的关系、液相吸附等温线的表示方法和液相吸附速度，这些知识对于认识和理解液相吸附是很重要的。

### 4.1 液相吸附作用和吸附等温线

#### 4.1.1 液相吸附作用

气相吸附中只有吸附剂和气体两种组分，比较容易处

理。液相吸附增加了溶剂这种组分，处理很复杂。如图 4-1 所示，在研究液相吸附时，除了考虑吸附剂-溶质之间的相互作用外，还必须考虑溶质-溶剂之间和吸附剂-溶剂之间的相互作用。在吸附剂-溶质之间存在 van der Waals 力、静电引力和氢键力。溶质是非极性分子时主要是 van der Waals 力。吸附剂-溶质之间的亲和力越大，吸附力就越强。溶质-溶剂之间的亲和力与溶质在溶剂中的溶解性质有很大关系，溶质-溶剂之间的亲和力越大，溶质在溶液中越能够稳定存在，溶解度就越大。吸附过程类似于溶质从溶液中析出转移到吸附相的过程（在 4.3.1 节中详细介绍）。溶质在溶液中能够稳定存在，从溶液中析出就难，也就难吸附。因此，为了吸附溶质，溶质-溶剂之间的亲和力最好要小，亲和力对溶质吸附产生负作用。吸附剂-溶剂之间的亲和力与溶剂在吸附剂上的吸附有关，亲和力越大，溶剂在吸附剂上的吸附就越强。通常，由于溶剂分子比溶质分子多很多，吸附剂首先吸附溶剂。吸附剂吸附溶质时，溶剂必须先脱附，这种亲和力对溶质吸附也是负作用。

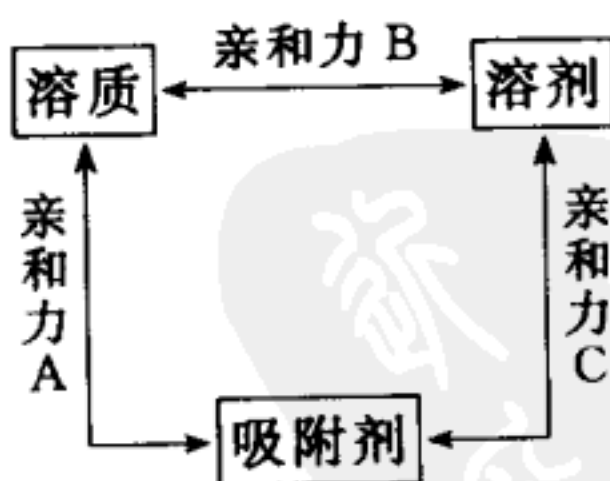


图 4-1 液相吸附时的相互作用

因此，为了使吸附剂吸附溶质，图 4-1 中的亲和力 A 要尽可能大，亲和力 B 和 C 则要尽量小。活性炭是优异的水

处理用吸附剂就是因为活性炭表面呈憎水性，与溶剂水分子的亲和力 C 小。硅胶和氧化铝等吸附剂的表面呈亲水性，亲和力 C 大，不适合水处理。吸附剂是憎水性吸附树脂，溶剂是水，溶质是乙酸和正丁酸，那么乙酸和正丁酸哪一个吸附得多呢？从亲和力 A 看，由于正丁酸的分子大，van der Waals 力就大，正丁酸容易吸附。从亲和力 B 看，乙酸的烃基小，在水中的溶解度就大，也是正丁酸容易吸附。对亲和力 C，乙酸和正丁酸都相同。根据以上结果，可以认定正丁酸容易吸附。如果溶剂是甲苯，结果又是怎样呢？对亲和力 A，与水时的情况相同，正丁酸容易吸附。对亲和力 B，正丁酸的烃基大，在甲苯中的溶解度就大，乙酸容易吸附。对亲和力 C，乙酸和正丁酸都相同。因此，结果随着亲和力 A 和 B 的大小而变化。低分子量的化合物在物理吸附时由于亲和力 A 比较小，亲和力 B 的影响就大。但是，在 高分子化合物吸附时由于 van der Waals 力大，亲和力 A 的影响就大。

虽然液相吸附中上述三种相互作用很重要，但也必须考虑其他各种相互作用。首先是在溶剂中溶质分子之间的相互聚集现象。有些染料分子即使浓度很低也会发生聚集，聚集引起分子尺寸变大，从而影响吸附。表面活性剂在达到某个浓度时发生分子之间的聚集，生成胶束，这时还必须考虑胶束的吸附。溶剂分子之间也存在聚集现象。由于水分子之间的氢键作用，水分子互相联在一起，这种现象在憎水性吸附中起很重要的作用。此外，还存在双层吸附现象即在已吸附的溶质分子上再吸附其他溶质分子，例如离子型表面活性剂吸附在极性吸附剂上时，在第 1 层，表面活性剂分子的亲水



基吸附在吸附剂表面，憎水基朝着水相。第2层吸附时，这个憎水基与另一个表面活性剂分子的憎水基通过憎水性相互作用结合，另一端的亲水基朝向水，形成稳定结构。溶质分子的溶剂化也影响吸附，特别是离子吸附时，离子周围的水合水对吸附的影响很大。溶质分子在水溶液中发生水解时，吸附前后的溶液 pH 值往往会发生变化。吸附是界面现象，不是液相界面分配，不是分子从一个相转移到另一个相。即使被吸附，吸附质分子也与溶剂接触，吸附质与溶剂之间还存在相互作用。

#### 4.1.2 吸附等温线及其计算方法

测定吸附等温线时，先准备数个具塞容器（管形瓶等）。每个容器中装入不同质量的吸附剂，设装入的吸附剂质量为  $M_1$ 。然后在各个容器中加入一定体积  $V$  的溶液，溶质的浓度为  $C_0$ 。盖上瓶塞，把容器放在恒温槽中，搅拌。达到平衡后，用离心或过滤方法分离吸附剂，采用适当方法测量滤液中的溶质浓度。这个浓度就是吸附平衡浓度  $C_1$ 。由式 (4-1) 计算单位质量吸附剂的平衡吸附量  $W_1$ ：

$$W_1 = V(C_0 - C_1) / M_1 \quad (4-1)$$

以  $W_1$  为纵轴、 $C_1$  为横轴作图，得到如图 4-2 所示的各种吸附等温线。

在测定吸附等温线时，也可以改变溶液的体积  $V$  或溶质初始浓度  $C_0$ 。如果吸附过程可逆，无论采用哪种方法，结果都相同。由于用式 (4-1) 计算吸附量时没有考虑溶剂的吸附，在溶剂吸附与溶质吸附的程度大致相同时，必须加以修正。修正方法将在 4.4 中详细介绍。

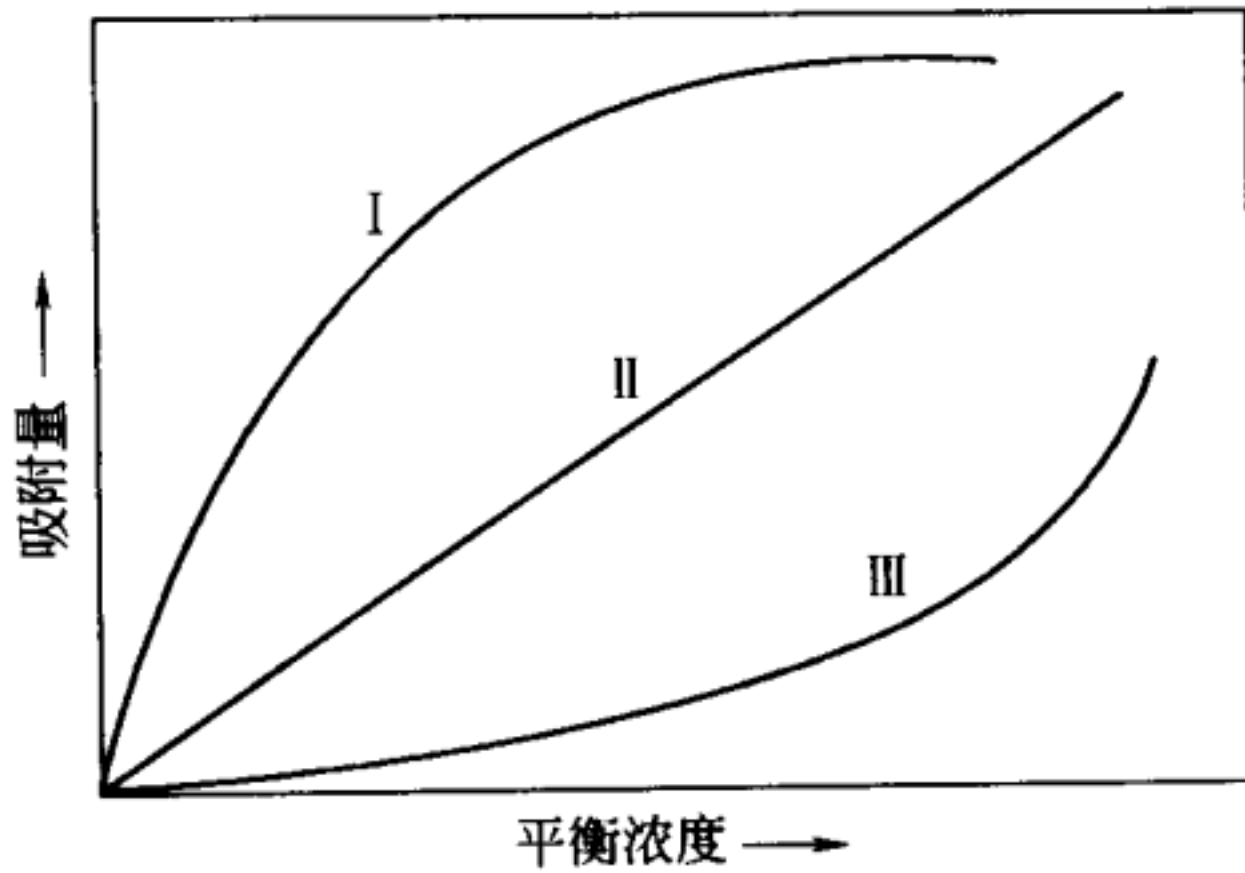


图 4-2 各种吸附等温线

图 4-2 中的曲线 I 说明在吸附剂表面与吸附质之间存在促进吸附的引力作用，曲线通常朝上凸。直线 II 发生在极稀溶液中或吸附量小、吸附剂表面覆盖率低时。此外，在发生与吸附类似的现象即吸收或分配时也是直线 II。曲线 III 发生在吸附剂和吸附质之间的引力非常弱的情况，曲线朝下凸。工业上发生的吸附主要是 I 的情况。

## 4.2 平衡吸附式

假定一个吸附模型，就可以用适当的函数近似地表示吸附等温线，即由实验测得的溶质平衡浓度  $C$  和单位吸附剂质量的吸附量  $W$  之间的量的关系。根据这种函数能得到关于吸附机理的信息，还能由内推或外推法获得实验中没有测量的浓度的吸附量。本节主要讨论稀溶液中以及能够忽略溶剂吸附的典型吸附公式。这时，把吸附体系近似处理为除吸附剂外只存在一种吸附质，也就是单组分吸附。这种情况对

应于气体单组分吸附体系，或者能够忽略空气吸附只吸附空气中的某种气体。

函数中的变量是  $C$  和  $W$ ，再加上表示吸附质、吸附剂和吸附体系特性的参数。为了用数学公式表示测得的吸附等温线，还需要增加与各种影响因子相关的吸附常数。虽然增加吸附常数后，数学表达式更接近实测值，但这些吸附常数的物理意义不太明确，计算也复杂，实际用处不大。

### 4.2.1 含一个常数的吸附公式

含一个常数的吸附公式表示吸附量与浓度成正比，呈线性关系，是表示吸附特性的最简单形式，相当于图 4-2 中的直线 II，其形式是把气相吸附的 Henry 公式 (3-5) 中的压力  $p$  改为浓度  $C$ 。

$$W = K_p C \quad (4-2)$$

式中， $W$  是单位吸附剂质量的吸附量； $C$  是溶质的平衡浓度； $K_p$  是吸附常数。极稀溶液中的吸附或者覆盖率低时的吸附符合式 (4-2)。即或是稀溶液，如果溶质的吸附能力非常高，表面覆盖率也大，这时也偏离式 (4-2)。分配现象也可以用式 (4-2) 表示，这时  $K_p$  称为分配系数。

### 4.2.2 含两个常数的吸附公式

#### (1) Langmuir 式

在 3.2.3 所述的气相吸附的 Langmuir 理论对液相吸附也成立时，即溶剂吸附可以忽略，吸附质分子以单分子层吸附在吸附剂表面的吸附位时，用浓度  $C$  代替压力  $p$  就得到如下的液相吸附 Langmuir 式：

$$W = aW_s C / (1 + aC) \quad (4-3)$$

式中,  $W_s$  为饱和吸附量;  $a$  为吸附平衡常数。对稀溶液, 由于  $1 \gg aC$ , 式 (4-3) 能够近似为式 (4-4)。因为  $aW_s$  为常数, 下面的近似公式与式 (4-2) 相同。

$$W = aW_s C \quad (4-4)$$

判断实验数据是否符合 Langmuir 式的方法是把测定值代入到如下的任一个直线公式中, 看直线关系是否成立。

$$1/W = 1/W_s + (1/aW_s)(1/C) \quad (4-5)$$

$$C/W = (1/aW_s) + (1/W_s)C \quad (4-6)$$

$$W/C = aW_s - aW \quad (4-7)$$

由式 (4-5) 作  $1/W-1/C$  图、由式 (4-6) 作  $C/W-C$  图、由式 (4-7) 作  $W/C-W$  图, 当直线关系成立时, 由直线的斜率和截距可以求得吸附常数  $a$  和  $W_s$ 。在气相吸附中, 常采用式 (4-6), 在液相吸附中则常采用式 (4-5), 利用计算机根据最小二乘法计算常数。图 4-3 是把符合 Langmuir 公式的实验数据根据式 (4-5) ~ 式 (4-7) 绘出的图。

下面考察  $C$  和  $W$  的测量精度。根据式 (4-1) 可知, 要测量  $W$  就必须先测量  $C_0$ 、 $C$ 、 $M$  和  $V$ 。 $W$  的测量精度低于  $C$  的测量精度。因此, 如图 4-3 (d) 所示, 作  $W/C-W$  图, 由于都含有  $W$ , 图的分散性变大, 与其他图比较, 更难成直线。此外,  $C$  的测量精度由于在高浓度和低浓度时误差 (设为  $e$ ) 的绝对值变化不大, 所以误差与浓度的比值  $e/C$  在低浓度时就大。同样地,  $W$  的误差也是低浓度时大。如图 4-3 (b) 所示, 在低浓度时, 由于  $1/W$  和  $1/C$  的值很大, 测量误差也很大, 所以在绘  $1/W-1/C$  图时需要提高低浓度时的测量精度。

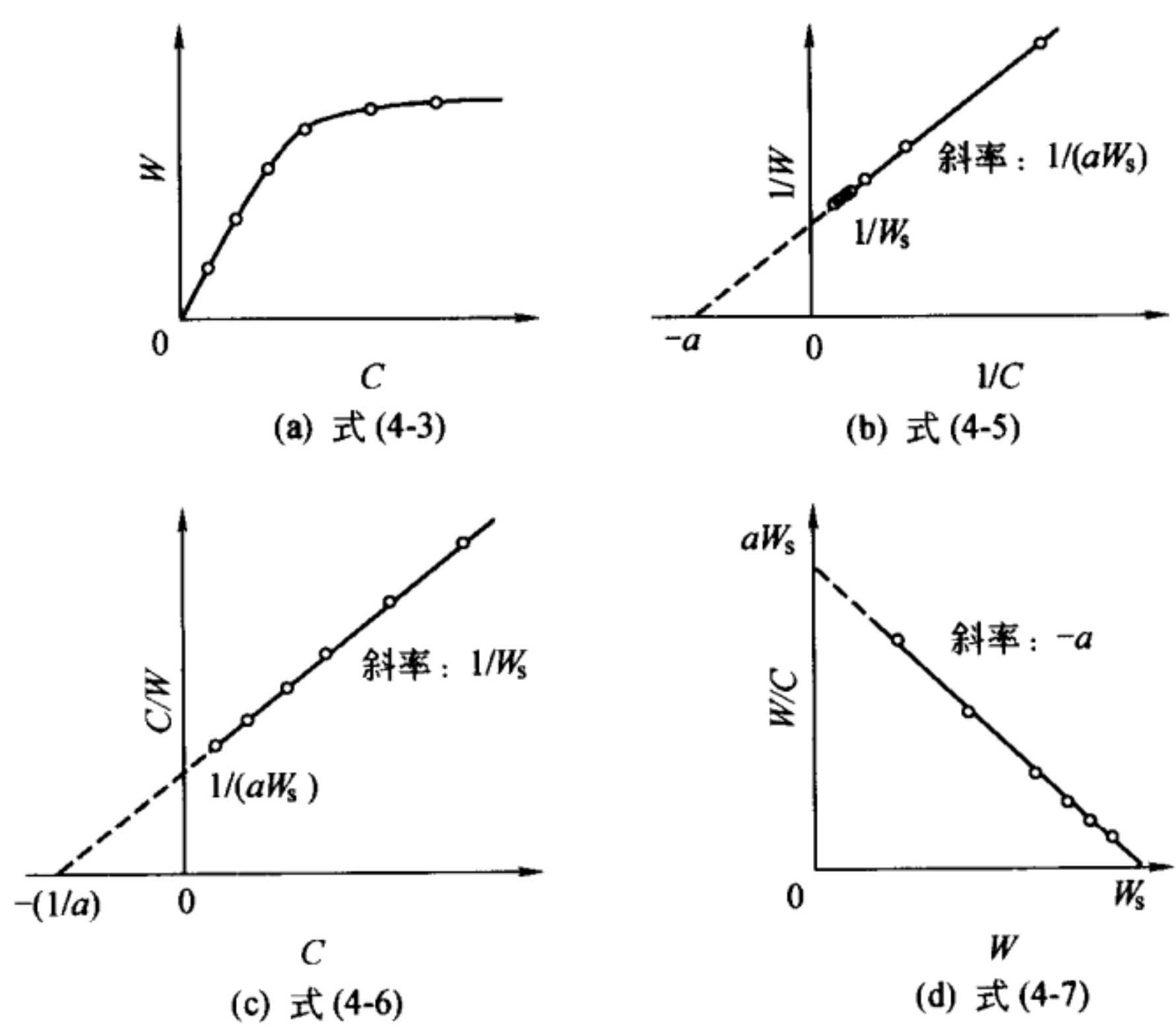


图 4-3 Langmuir 图

图 4-3 (d) 称为 Scatchard 图<sup>[1,2]</sup>，最适合于低分子在水溶性蛋白质上的结合等温线 (binding isotherm)，根据与直线的偏离情况可以研究吸附分子的结构、蛋白质分子中的结合位及其与吸附质的结合方式。

尽管作图能得到直线，但也不说明 Langmuir 吸附模型一定成立。实际上，对于液相吸附，严格服从 Langmuir 吸附理论的情况是很少的。对于活性炭在憎水性化合物的水溶液中吸附和硅胶在亲水性化合物的有机溶剂中吸附，吸附剂表面往往并不存在按化学计量比同吸附质分子结合的吸附位 (即不是 1 个吸附位对 1 个吸附质分子)。也可以说吸附剂表

面全都是吸附位，而且因为几乎所有吸附位的吸附能都不相同，表面是非均匀的，所以严格说 Langmuir 模型并不适用。因此，对这种液相吸附最好不要讨论 Langmuir 式的适用性和各个吸附常数的物理意义。

## (2) Freundlich 式

与 Langmuir 式一样，经常采用的另一个吸附式是 Freundlich 式。

$$W = K_F C^{1/n} \quad (4-8)$$

$K_F$  和  $1/n$  是吸附常数。对公式两边取对数即得直线方程式，由直线斜率得  $1/n$ ，由  $C=1$  时的吸附量求  $K_F$ 。

$$\lg W = \lg K_F + (1/n) \lg C \quad (4-9)$$

必须注意， $n$  的值没有量纲， $K_F$  的量纲随着  $C$  和  $W$  的单位变化。

吸附等温线的形状与  $n$  的值有关。当  $n=1$  时，式 (4-8) 变为  $W = K_F C$ ，成为图 4-2 中的直线 II。 $n > 1$  时，就是图 4-2 中的曲线 I。 $n < 1$  时，就是图 4-2 中的曲线 III。此外，当  $n \gg 1$  时，作全对数图，吸附等温线接近水平。这表明在很宽浓度范围内吸附量保持一定。

Freundlich 公式具有如下特征。在浓度无限稀时，吸附等温线的斜率  $\lim_{C \rightarrow 0} (W/C)$  的值表示最开始的第 1 个分子发生吸附的难易程度，但这个值为无限大，不遵守 Henry 公式。当浓度变得很高时，吸附量就增加到无限大，这在热力学上是不可能的。这个公式原本就是经验公式，不能从理论上导出，但也有人试图解释吸附常数  $K_F$  和  $n$  的物理意义<sup>[3]</sup>。这些吸附常数的大致意义是  $1/n$  与吸附剂-吸附质之间的亲和力有关， $K_F$  与亲和力和吸附容量有关。

Abe<sup>[4]</sup>发现，像活性炭等憎水性吸附剂在憎水性化合物的水溶液中吸附时，在  $K_F$  和  $1/n$  之间如下关系成立。

$$1/n = A_1 \lg K_F + A_0 \quad (4-10)$$

式 (4-9) 中的吸附量  $W$  的单位为  $\text{mg/g}$ ，平衡浓度  $C$  的单位为  $\text{mg/L}$ 。  $A_1$  的值一定，与吸附剂和吸附质无关，  $A_0$  受吸附质的影响也很小，主要受吸附剂的影响。对于  $25^\circ\text{C}$ 、136 种有机化合物在某活性炭上的吸附等温线应用式 (4-10)，得如下关系。

$$1/n = -0.186(\pm 0.008) \lg K_F + 0.572(\pm 0.011) \quad (4-11)$$

相关系数  $r=0.973$ ，标准偏差  $s=0.0477$ 。

图 4-4 给出了这种关系。氨基乙酸 (Gly)、2-氨基-3-羟

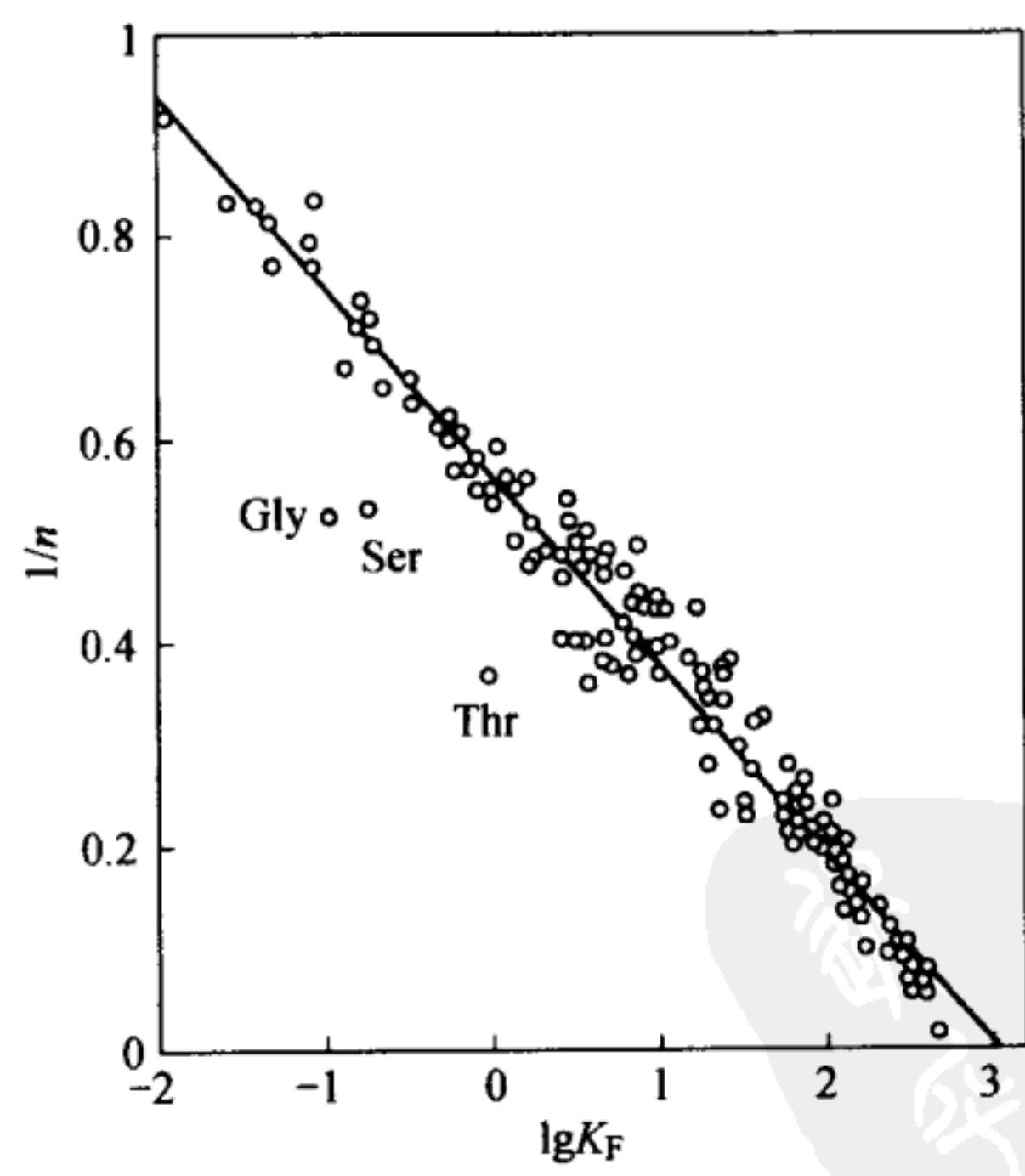


图 4-4 Freundlich 吸附常数  $K_F$  和  $1/n$  的关系  
 Gly—氨基乙酸；Ser—2-氨基-3-羟基丙酸；  
 Thr— $\alpha$ -氨基- $\beta$ -羟基丁酸

基丙酸 (Ser) 和  $\alpha$ -氨基- $\beta$ -羟基丁酸 (Thr) 偏离这种关系, 这些化合物在水溶液中离解, 亲水性强, 而且憎水基非常小。式 (4-11) 几乎对其他所有活性炭都成立<sup>[5]</sup>, 对孔径比活性炭大很多的憎水性吸附树脂 (如 Amberlite XAD-4) 也成立, 并具有相同的斜率, 但截距稍大。

液相吸附的测量数据大多可以用 Langmuir 式或 Freundlich 式表示。究竟哪一个公式最合适则因吸附体系而异, 一般认为活性炭在有机化合物水溶液中吸附时, Freundlich 式合适一些。最近发现<sup>[6]</sup>, 许多实验数据实际上对两个公式都适用, 但与 Freundlich 式符合得更好。

如果溶质浓度变化范围很宽, 从很低浓度变化到很高浓度, 实验数据与 Freundlich 式就有些偏离。但是, 在比较窄的浓度范围内, 许多吸附体系都很符合 Freundlich 式。即使是符合 Langmuir 式的实验数据, 除了低浓度和高浓度外, 在中等浓度范围内也都近似地符合 Freundlich 式, 所以使用 Freundlich 式比较方便。

### 4.2.3 含三个或更多个吸附常数的吸附公式

常数超过两个 (含三个或更多个) 的吸附式显然比前面介绍的公式更符合实测的吸附数据, 但是因为计算繁杂, 过去不太采用超过两个常数的吸附公式, 最近由于计算机的普及和发达, 计算变得简单, 也开始使用这类公式了。

#### (1) BET 式

用溶解度  $C_s$  代替气相吸附 BET 式 (3-36) 中的饱和蒸气压  $p_0$  即得液相吸附的 BET 式:

$$W = W_s BC / \{ (C_s - C) [1 + (B - 1)(C / C_s)] \} \quad (4-12)$$



其中，常数  $B$  包含了式 (3-32) 中的  $c$  表示的吸附热。

将 BET 式改写为：

$$C/W(C_s - C) = 1/BW_s + [(B-1)/BW_s](C/C_s) \quad (4-13)$$

以  $C/W(C_s - C)$  为纵轴、 $C/C_s$  为横轴作图，得到具有正截距的直线。Weber 曾讨论了液相吸附 BET 式的适用性<sup>[7]</sup>，但很少采用。

### (2) Radke-Prausnitz 式

Redlich 和 Peterson<sup>[8]</sup> 对气相吸附提出了如下的包含三个吸附常数  $a$ 、 $b$  和  $m$  的非线性吸附公式。

$$v = ap / (1 + bp^m) \quad (4-14)$$

Radke 和 Prausnitz<sup>[9]</sup> 用浓度  $C$  代替公式中的分压  $p$ ，提出了适用于活性炭在有机化合物水溶液中的吸附公式。

$$1/W = 1/aC + 1/bC^m \quad (4-15)$$

其中， $m$  小于 1。对于稀溶液，这个公式变为  $W = aC$ ，这就是 Henry 式。对于浓溶液， $W = bC^m$ ，与 Freundlich 式近似。当  $m$  为 0 时， $W = aC / [1 + (a/b)C]$ ，变为 Langmuir 式。这个公式因为含三个吸附常数，适用的浓度范围很宽。

### (3) Langmuir 一般式

把由均匀表面吸附推导出的 Langmuir 式推广到非均匀表面上的吸附，可以得到 Langmuir 一般式<sup>[10]</sup>。

$$\theta = W/W_s = (bC)^n / [1 + (bC)^n]^{m/n} \quad (4-16)$$

这个公式包含了四个吸附常数。 $W_s$  是饱和吸附量； $b$  是 Langmuir 平衡常数； $m$  和  $n$  是表征表面不均匀性的常数， $0 < n, m \leq 1$ 。根据  $n$  和  $m$  的值，式 (4-16) 可以有如

下几种形式。

$m=n=1$  时，变为均匀表面吸附的 Langmuir 式。

$0 < n=m < 1$  时，变为如下的 Langmuir-Freundlich 式。

$$\theta = (bC)^m / [1 + (bC)^m] \quad (4-17)$$

在低浓度区，这个公式就变为经典的 Freundlich 式。

$n=1, 0 < m < 1$  时，变为 Freundlich 一般式。

$$\theta = [bC / (1 + bC)]^m \quad (4-18)$$

这个公式在低浓度区，和 Langmuir-Freundlich 式相同；在高浓度区和 Langmuir 式相同， $\theta$  接近于 1。

$m=1, 0 < n < 1$  时，得如下的 Toth 式。

$$\theta = bC / [1 + (bC)^n]^{1/n} \quad (4-19)$$

式 (4-19) 在低浓度区就是 Henry 式，在高浓度区接近于 1。

#### 4.2.4 Gibbs 吸附式

Gibbs 根据热力学理论研究了气液界面的吸附现象。虽然 Gibbs 没有研究固体表面吸附，但从 Gibbs 吸附式可以推出固液界面的各种吸附式。Gibbs 公式如下：

$$\Gamma = -(C/RT)(d\gamma/dC) \quad (4-20)$$

$\Gamma$  是单位面积的溶质吸附量，称为表面过剩量 (surface excess)； $C$  是溶液浓度； $\gamma$  是溶液的表面张力； $T$  是绝对温度； $R$  是气体常数。公式成立的必要条件是吸附完全达到平衡、稀溶液和吸附不受电荷的影响。如果测定溶液表面张力随着浓度的变化，利用公式 (4-20) 就能计算吸附量。但是，工业吸附操作符合这个公式的情况非常少。

## 4.3 液相吸附理论

### 4.3.1 Polanyi 吸附势

Polanyi<sup>[11]</sup>把他在气相吸附中的吸附势理论 (3.2.6) 应用于液相吸附, Manes<sup>[12]</sup>后来发展了这种思想。把溶液吸附看作是溶质和溶剂在固体表面的气相吸附, 和气相吸附不同的是溶质分子吸附时, 必须有相同体积的溶剂分子发生脱附。此外, 把溶质分子从溶液中析出过程看作是气体在吸附剂表面的液化过程。因此, 溶液中的溶质吸附势  $\epsilon_{SL}$  可以表示为:

$$\epsilon_{SL} = RT \ln(C_S/C) = \epsilon_S - \epsilon_L (V_S/V_L) \quad (4-21)$$

式中,  $C_S$  和  $C$  分别是溶质的溶解度和平衡浓度;  $\epsilon_S$  和  $\epsilon_L$  分别是纯溶质和纯溶剂的吸附势;  $V_S$  和  $V_L$  分别是溶质和溶剂的摩尔体积。式 (4-21) 可变为:

$$\epsilon_{SL}/V_S = \epsilon_S/V_S - \epsilon_L/V_L \quad (4-22)$$

为了简化这个公式, 设单位体积的吸附势为  $\alpha$  ( $\alpha = \epsilon/V$ ), 于是,

$$\alpha_{SL} = \alpha_S - \alpha_L \quad (4-23)$$

用气体作参照基准, 设单位气体体积的吸附势为  $\alpha_H$ , 式 (4-23) 两边同时除以  $\alpha_H$ :

$$\alpha_{SL}/\alpha_H = (\alpha_S - \alpha_L)/\alpha_H \quad (4-24)$$

为进一步简化, 取  $\gamma = \alpha/\alpha_H$ , 上式成为:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \quad (4-25)$$

图 4-5 是液相吸附势理论的概念图。图 4-5 (a) 中的实线是作为参照基准的气体例如苯在吸附剂上的特性曲线, 横轴是  $\epsilon_H = RT \ln(p_0/p)$ 。虚线是液相吸附的特性曲线, 虚线的横轴是  $\epsilon_{SL} = RT \ln(C_S/C)$ 。它们的纵轴都是单位质量吸

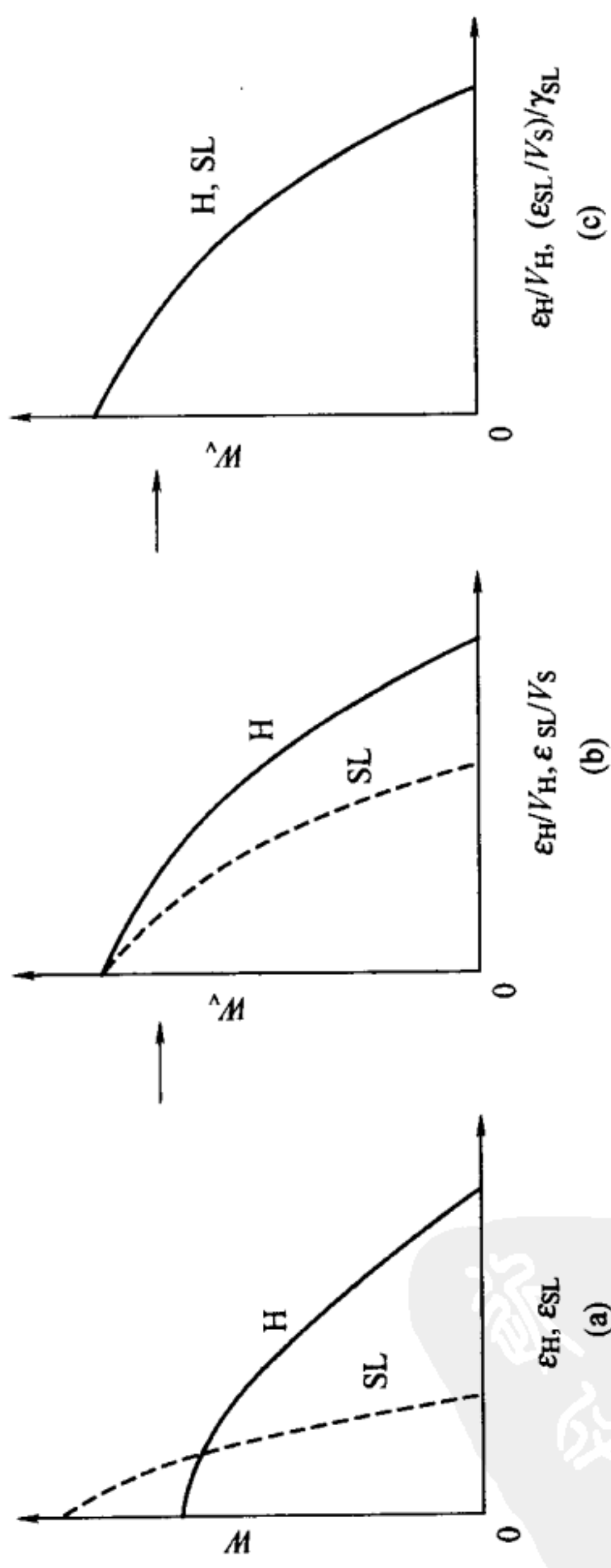


图 4-5 液相吸附势理论的概念图

附剂上吸附质的质量数或摩尔数。图 4-5 (b) 的横轴分别是基准气体和溶质气体的单位体积的吸附势  $\epsilon_H/V_H$  和  $\epsilon_{SL}/V_S$ ，纵轴是单位质量吸附剂上的吸附容积。对于在  $\epsilon=0$  时的极限吸附容积，两者几乎一致（实际上液相吸附往往小一点）。图 4-5 (c) 的横轴采用  $(\epsilon_{SL}/V_S)\gamma_{SL}$ ，于是有：

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_{SL}/V_S)/\gamma_{SL} &= (\epsilon_{SL}/V_S)(\alpha_H/\alpha_{SL}) \\
 &= (\epsilon_{SL}/V_S)(\epsilon_H/V_H)(V_S/\epsilon_{SL}) \\
 &= \epsilon_H/V_H \quad (4-26)
 \end{aligned}$$

可见，溶液特性曲线和基准气体的特性曲线重合。所以，各种溶剂中的吸附特性曲线都和一条基准气体的特性曲线重合。

当溶质是固体时， $\gamma_{SL}$  的值不能直接测定。一般根据  $P$  值估算  $\gamma_{SL}$  值。 $P$  值等于摩尔折射率 ( $R_m$ ) 除以摩尔体积  $V_m$ ，即  $P=R_m/V_m$ 。

$$\gamma_{SL} = (P_S - P_L)/P_H \quad (4-27)$$

如果溶质是液体， $P$  值可以由折射率  $n$  求得。

$$P = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) \quad (4-28)$$

在不能测定固体的折射率时，可以根据分子折射等于原子折射之和的原理从原子折射表和结合折射表<sup>[13]</sup>计算。

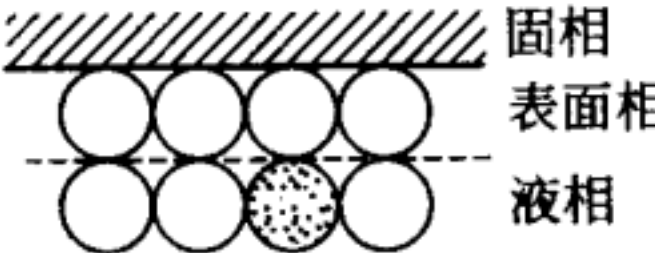
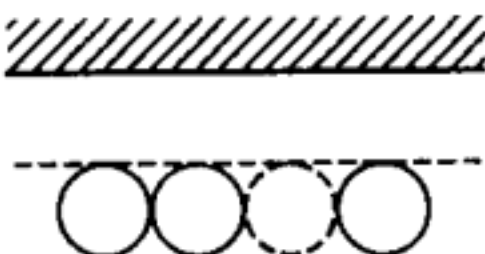
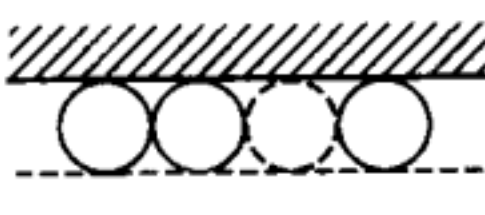
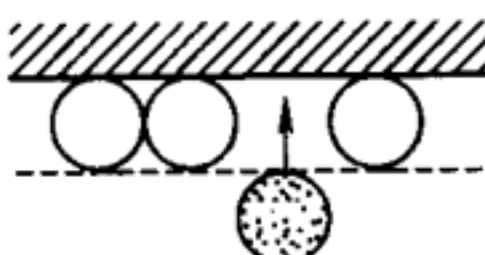
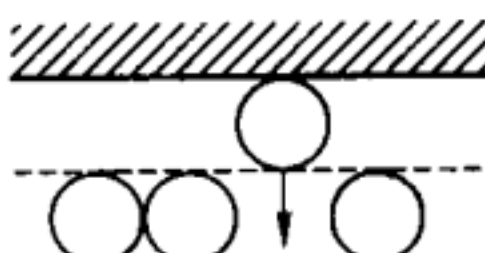
Manes 测定了活性炭从有机溶剂中吸附 Sudan III 和 Butter Yellow 的等温线，结果表明上述关系成立。但是，当溶剂是水时，难以从分子折射估算  $\gamma_{SL}$  值，建议测定水蒸气的吸附等温线。

### 4.3.2 净吸附能法

这种方法是根据吸附剂、吸附质和溶剂之间的相互作用

用，用亲和能表示吸附质的净吸附能（net adsorption energy），并根据溶解度参数估算净吸附能的值。McGuire 和 Suffet<sup>[15]</sup>在 Keller<sup>[14]</sup>的基础上发展了这种理论。

表 4-1 液相吸附的能量变化

(a) 吸附体系			
			
(b) 在液相生成孔		$-XE_{ji}$	(4-29)
(c) 在表面相生成孔		$-YE_{ii} - E_{is}^A$	(4-30)
(d) 吸附质分子向表面相运动		$YE_{ji} + E_{js}^A$	(4-31)
(e) 溶剂分子向液相运动		$XE_{ii}$	(4-32)
(f) 净吸附能	$E_T^A = E_{js}^A - E_{is}^A - [(X-Y)E_{ji} - (X-Y)E_{ii}]$		(4-33)

注：⊙ 吸附质分子；○ 溶剂分子；○ 吸附质分子和溶剂分子移动后留下的孔。

表 4-1 给出了各种亲和能和净吸附能的求法。它有三个假定：即稀溶液；混合熵是理想的；吸附质分子从溶液转移到吸附剂表面的过程中溶液的体积变化为 0。下标  $i$ 、 $j$  和  $s$  分别表示溶剂分子、吸附质分子和吸附剂表面， $X$  和  $Y$  表示本体溶液相中和表面吸附相中的分子数。 $X$  比  $Y$  大是由于表面吸附相是二维、溶液相是三维。表 4-1 中 (d) 表示吸附质分子在吸附剂表面的吸附过程。吸附质分子由于吸附与表面产生相互作用，也与吸附在表面的溶剂分子产生相互作用。在表 4-1 (d) 过程发生之前，吸附剂表面首先必须产生吸附位，也就是已吸附的溶剂分子离开表面，即过程表 4-1 (c)，这时必须切断溶剂分子和吸附剂表面之间的相互作用以及吸附在表面的相邻溶剂分子之间的相互作用。离开吸附剂表面的溶剂分子又与液相中的溶剂分子产生新的相互作用 [表 4-1 (e)]。此外，为了发生过程表 4-1 (d)，已与溶剂分子发生相互作用的吸附质分子必须离开液相 [表 4-1 (b)]。计算以上过程的相互作用能就得到净吸附能 [表 4-1 (f)]。McGuire 和 Suffet 认为吸附质-溶剂间的相互作用最重要，在式 (4-33) 中，用  $E'_{ji}$  近似表示中括号内的部分。于是，净吸附能可以用式 (4-34) 表示。

$$E_T^A = E_{js}^A - E_{is}^A - E'_{ji} \quad (4-34)$$

$E_T^A$  表示净吸附能； $E_{js}^A$  是吸附质与表面的亲和能； $E_{is}^A$  是溶剂与表面的亲和能； $E'_{ji}$  是吸附质与溶剂的亲和能。

在采用溶解度参数估算这些亲和能之前，先简单说明溶解度参数 (solubility parameter)。溶解度参数是 Hildebrand 提出的，是决定溶解度的基本数值。用  $\delta$  表示溶解度参数，它等于 1mol 液体的蒸发自由能  $\Delta E$  除以摩尔体积  $V$

后的平方根。

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} \quad (4-35)$$

$\Delta E$  是蒸发 1mol 液体并使其蒸气压变到 0 所需的能，把蒸气看作理想气体时，

$$\Delta E = \Delta H - RT \quad (4-36)$$

根据蒸发焓可直接计算  $\Delta E$ 。

溶解度参数的平方  $\delta^2$  可以表示为色散力  $\delta_d^2$ 、偶极矩  $\delta_p^2$  和氢键  $\delta_h^2$  的和。

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (4-37)$$

用酸  $\delta_a$  和碱  $\delta_b$  的积表示氢键  $\delta_h^2$ 。

$$\delta_h^2 = 2\delta_a\delta_b \quad (4-38)$$

$\delta_a$  和  $\delta_b$  的值可以根据在水中的溶解度估算<sup>[15]</sup>。

在考虑憎水性吸附剂从有机化合物的水溶液中吸附时，可以采用溶解度参数近似表示式 (4-34) 中的各个项：

$$E_{js}^A = V_j (\delta_d^j \delta_d^s) \quad (4-39)$$

$$E_{is}^A = V_i (\delta_d^i \delta_d^s) \quad (4-40)$$

$$E'_{ji} = V_j (\delta_a^j \delta_b^i + \delta_a^i \delta_b^j) \quad (4-41)$$

因为溶剂是水，把  $E'_{ji}$  看作只有氢键作用。同样地，因为吸附剂表面是憎水性的，把  $E_{js}^A$  和  $E_{is}^A$  近似看作只有色散力作用。

根据各种化合物的吸附热测定结果，活性炭的  $\delta_d$  值约为  $25.0 \pm 1.8$ <sup>[15]</sup>。水的  $\delta$ 、 $\delta_d$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_h$  和  $V_i$  的值分别为 48.0、12.9、31.3、34.2 和 18。由式 (4-38)，水的  $\delta_a$  和  $\delta_b$  都是 24.2。采用这些数值能够计算式 (4-34) 中的各个项。把这些关系应用到 44 种具有不同化学结构的有机化合物水溶液的吸附等温线，结果如式 (4-42)<sup>[16]</sup>。



$$\lg \alpha = 0.000236 E_T^A - 1.41 \quad (n=44, r=0.930, s=0.364) \quad (4-42)$$

$\alpha$  是由吸附等温线 ( $W/C$ ) 求得的无限稀溶液时的吸附相和水相间的分配系数。两者的相关性很高。这种方法不仅在估算实际的吸附性能时很成功,而且对于理解 4.1.1 所述的液相吸附中的相互作用也很重要。

## 4.4 液相双组分吸附

在前节介绍了稀溶液中的吸附。当溶质浓度很高时,就很难区分溶质和溶剂的差别。例如在混合溶液中加入吸附剂时,如果混合溶液由吸附性能相当的两种液体组成,这时吸附现象往往很特殊。此外,因为两种组分都吸附,式 (4-1) 的计算结果不能叫吸附量。本节介绍液相中两组分吸附量的表示方法。

在组分 A 和 B 的混合液体  $V(\text{mL})$  中加入吸附剂  $M(\text{g})$ ,由式 (4-43) 求组分 A 的表观吸附量  $w_a(\text{mL/g})$ 。

$$w_a = V(x_0 - x)/M \quad (4-43)$$

其中,  $x_0$  和  $x$  是吸附前后组分 A 的溶液组成 (体积分数)。

式 (4-43) 忽略了吸附过程中的体积变化。如果考虑这种体积变化,组分 A 的吸附量  $w$  的表达式如下。

$$w = V(x_0 - x)/[M(1-x)] = w_a/(1-x) \quad (4-44)$$

$w$  称为选择吸附量。在化学工程领域的吸附操作中,实际上是把吸附剂的总孔容积  $V_p$  上组分 A 的量看作吸附量,用  $W$  表示这种吸附量。

$$W = w + (V_p - w)x = w_a + V_p x \quad (4-45)$$

如果组分 A 的体积分数非常小, 组分 B 的吸附能够忽略, 因为  $x \ll 1$ , 吸附量  $W$  就等于表观吸附量  $w_a$ 。对于这种稀溶液吸附, 通常采用浓度  $C(\text{g/mL})$  代替体积分数。这时的平衡吸附量  $W(\text{g/g})$  与式 (4-1) 相同, 可用  $W = V(C_0 - C)/M$  近似表示。

## 4.5 液相吸附等温线的分类

### 4.5.1 稀溶液中的吸附等温线

当溶液中一种组分浓度远低于另一组分浓度时, 把组分小的看作溶质, 组分大的看作溶剂。对于这种体系的吸附等温线, Giles<sup>[17,18]</sup>对 1961 年以前的文献中的实验数据进行了分类整理, 这些等温线包括了许多有机化合物在固体表面的吸附数据。根据低浓度时的斜率将这些吸附等温线分为四个大类, 再根据曲线的上部形状进一步细分。如图 4-6 所示, 共有四个大类: S 型、L(Langmuir) 型、H(high affinity) 型和 C(constant partition) 型, 每个大类又包括若干小类。

#### (1) S 型等温线

S 型吸附等温线的特点是在低浓度时, 吸附的溶质越多, 溶质就越容易吸附。这表明吸附剂表面的吸附质分子促进了吸附, 这叫协同吸附。一般认为需要满足下述条件才出现 S 型等温线。①吸附质分子内只有一个官能团。②分子间作用力适中, 吸附层内的分子垂直排列, 紧密填充。③溶剂分子对吸附剂的吸附位竞争很强。例如氧化铝等极性吸附剂

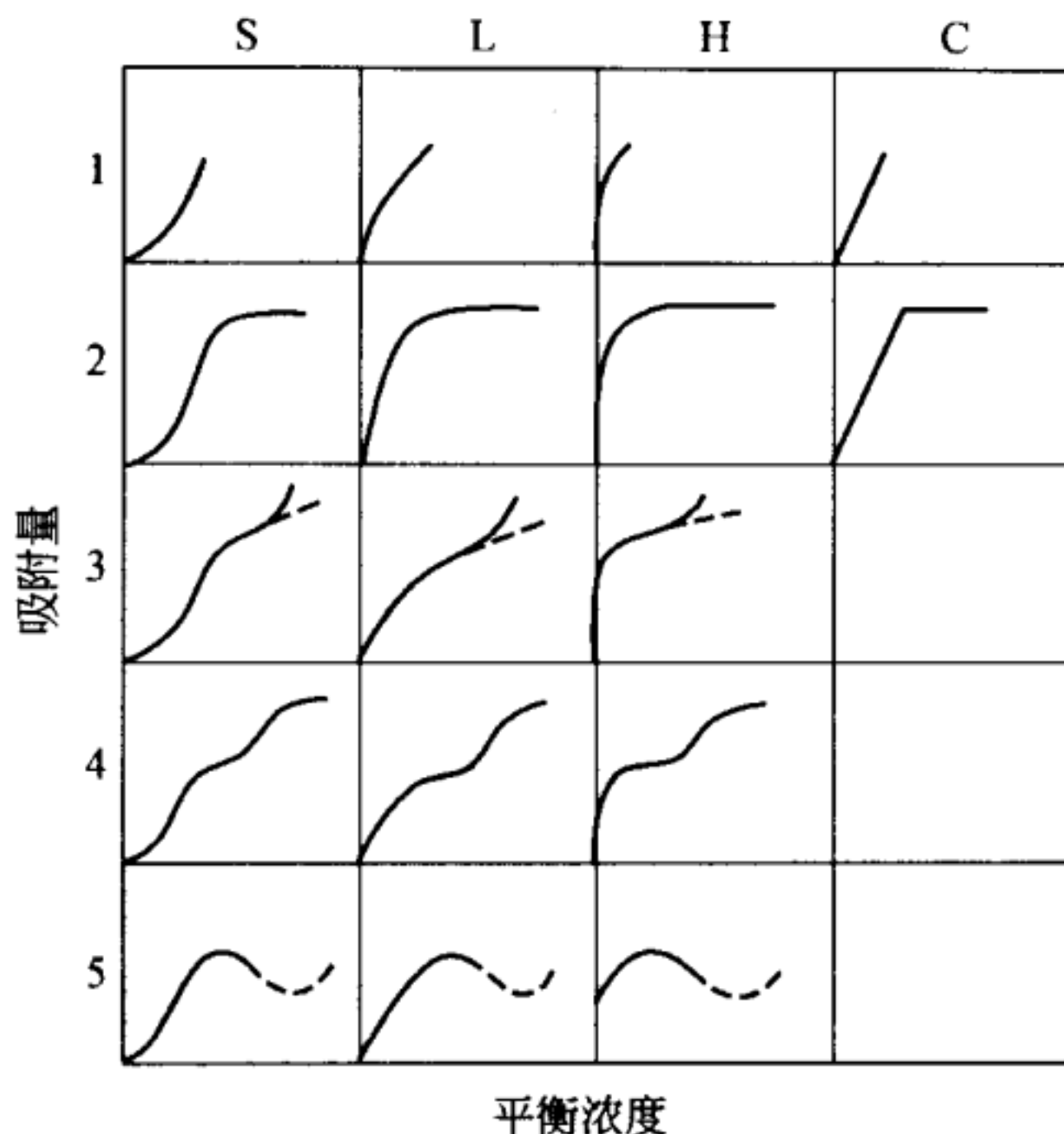


图 4-6 稀溶液中的吸附等温线类型

从水及其他极性溶剂中吸附苯酚时，水分子对吸附位的竞争很强烈，这时就是 S 型等温线。但是，当溶剂是苯等非极性溶剂时，溶剂分子在氧化铝上的吸附力不太强，就不是 S 型等温线。

### (2) L 型等温线

这是最常见的等温线。随着吸附剂中的吸附位被覆盖，吸附质分子越来越难碰撞到表面吸附位上，也就是吸附质分子在吸附剂表面不是垂直排列或者同吸附剂表面的溶剂分子没有强烈的竞争。

在下列任何一种情况下都出现 L 型等温线。①已吸附的分子呈水平排列。例如，氧化铝吸附间苯二酚或对苯二甲

醛就是这样。②如果已吸附的分子呈垂直排列，则吸附质分子几乎不同溶剂发生竞争吸附。二氧化硅从无水的苯中吸附对硝基苯酚就是 L 型等温线，但从含水的苯中吸附时，由于水分子争夺吸附位就呈 S 型等温线。

### (3) H 型等温线

这是 L 型等温线的一个特例。吸附质对吸附剂的亲和力非常大，即使浓度极低，吸附质也几乎完全被吸附，溶液中的残余量极少，几乎检测不出。因此，吸附等温线的开始部分就近似垂直。H 型等温线的例子有高分子吸附、离子型表面活性剂在极性吸附剂上的吸附、苯中的硬脂酸在金属粉末上的吸附。

### (4) C 型等温线

和 4.2.1 中的 Henry 公式一样，C 型等温线表示在低浓度时的吸附和分配。图 4-6 曲线 C-2 表示吸附质在溶液中和吸附剂表面达到饱和之前，进行恒定分配。直线说明吸附位数是一定的，也就是吸附位被吸附质占领后，又产生新的相同数量的吸附位。

C 型等温线的例子有乙酸酯在四氯化碳中吸附偶氮染料、干燥羊毛从苯中吸附庚烷和从水中吸附丁醇、二氧化硅粉末从水中吸附氨基酸和肽、合成多肽从水中吸附苯酚。

## 4.5.2 复合吸附等温线的分类

Schay 和 Nagy<sup>[19]</sup> 将混合液体中的吸附等温线分成五类（图 4-7）。前面三类的吸附量都取正值，后面两类的吸附量有时取正值，有时取负值。I 型等温线在中等浓度区有一个吸附极大值，但极大吸附量不是很大。II 型等温线在较低浓

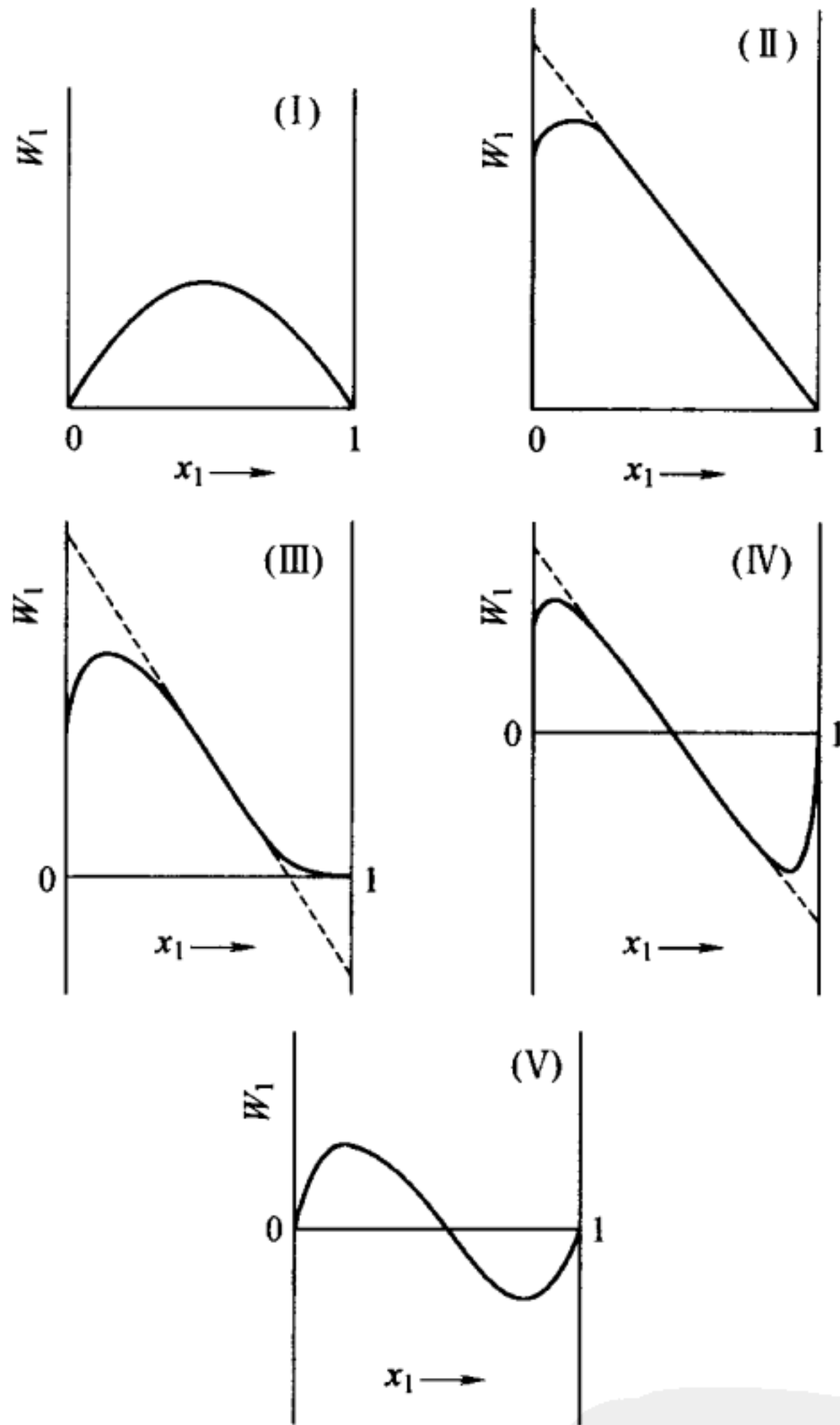


图 4-7 液相双组分吸附等温线的分类

$x_1$ —溶液中组分 1 的摩尔分数；

$W_1$ —组分 1 的吸附量

度区有一个很大的极大吸附量，在高浓度区，吸附量直线下降。这种吸附等温线在分子筛上常见。Ⅲ型等温线的特征是首先出现吸附极大值，然后直线下降，在更高的浓度区，吸

附等温线向下弯曲。IV型等温线特征是直线部分延伸到负吸附区。V型等温线与IV型类似，但没有直线部分。表4-2给出了复合吸附等温线（composite isotherm）的各种类型及其实例。

表 4-2 复合吸附等温线的类型和实例

类 型	吸附体系(温度)
I	苯/正庚烷/Graphon <sup>①</sup> (70℃), 硝基甲烷/二氧杂环己烷/氧化铝(30℃), 1,2-二氯乙烷/苯/硅胶(30℃)
II	苯/乙酸乙酯/活性炭(30℃), 苯/环己烷/活性炭(30℃), 苯/环己烷/硅胶(30℃)
III	苯/环己烷/硅胶(20℃), 乙酸/水/活性炭(25℃)
IV	苯/乙醇/活性炭(25℃), 乙酸乙酯/环己烷/活性炭(30℃), 二氧杂环己烷/硝基甲烷/硅胶(20℃)
V	1,2-二氯乙烷/苯/活性炭(25℃), 环己烷/乙醇/活性炭, 环己烷/硝基苯/氧化铝(30℃)

① Graphon: 一种石墨的商品名称。这种石墨的结晶度高，表面很均匀。——译者注

## 4.6 多组分溶质吸附

本节介绍能够忽略溶剂吸附的多组分溶质吸附体系，例如采用活性炭吸附除去废水中的多种污染物质。因此，组分中不包括溶剂，如需要考虑溶剂吸附也就是混合溶剂吸附体系，这就是4.4和4.5的内容。

根据单组分吸附等温线推算多组分吸附等温线的方法很多，这里只介绍代表性的方法。

### 4.6.1 基于 Langmuir 公式和 Freundlich 公式的方法

表示多组分吸附平衡的基本模型是把 Langmuir 公式扩大到均匀表面上的竞争吸附，用下式表示<sup>[20]</sup>。

$$W_1 = W_{s1} b_1 C_1 / (1 + b_1 C_1 + b_2 C_2) \quad (4-46)$$

$$W_2 = W_{s2} b_2 C_2 / (1 + b_1 C_1 + b_2 C_2) \quad (4-47)$$

$W_1$  和  $W_2$  分别是组分 1、2 在平衡浓度  $C_1$ 、 $C_2$  时单位质量吸附剂上的吸附量； $W_{s1}$ 、 $W_{s2}$  分别表示由单组分体系得到的饱和吸附量； $b_1$ 、 $b_2$  分别是单组分体系的吸附平衡常数。

Jain 和 Snoeyink<sup>[21]</sup> 假定吸附剂表面不全都是竞争吸附的对象，其中的一部分表面只吸附一种组分，对另一种组分不吸附。对于这样的双组分吸附体系，设  $W_{s1} > W_{s2}$ ，而且在相当于  $(W_{s1} - W_{s2})$  的吸附位上不发生竞争吸附，则有：

$$W_1 = (W_{s1} - W_{s2}) b_1 C_1 / (1 + b_1 C_1) + W_{s2} b_1 C_1 / (1 + b_1 C_1 + b_2 C_2) \quad (4-48)$$

$$W_2 = W_{s2} b_2 C_2 / (1 + b_1 C_1 + b_2 C_2) \quad (4-49)$$

Fritz 和 Schlünder<sup>[22]</sup> 将 Langmuir 公式和 Freundlich 公式组合，提出了如下的经验公式。

$$W_i = a_{i0} C_i^{b_{i0}} / (d_i + \sum_{j=1}^n a_{ij} C_j^{b_{ij}}) \quad (4-50)$$

当  $b_{i0} = d_i = 1$  时，式 (4-50) 就成为 Langmuir 公式。

$$W_i = a_{i0} C_i / (1 + \sum_{j=1}^n a_j C_j) \quad (4-51)$$

将式 (4-50) 应用于活性炭从对硝基苯酚（下标 1）和苯酚（下标 2）的双组分水溶液中的吸附，得到下式。

$$W_1 = 3.25C_1^{1.13} / (C_1 + 0.0185C_2^{1.20}) \quad (4-52)$$

$$W_2 = 2.16C_2 / (C_2^{0.77} + 14C_1^{0.70}) \quad (4-53)$$

式中，吸附量  $W$  的单位为 mmol/g；浓度  $C$  的单位为 mmol/L。计算值与实验值很一致，但缺点是需要由实验确定的常数太多。

#### 4.6.2 Radke-Prausnitz 方法<sup>[23,24]</sup>

这种方法是将单组分体系的吸附等温线扩大到多组分体系，并且能够在宽浓度范围内使用。如 3.5 所述，这种方法的基础是理想吸附溶液理论，即把吸附分子相看作理想溶液。关于热力学基础请参照原始文献，这里只介绍公式的推导。

在温度  $T$  和表面压  $\pi$  一定时，用  $z_i$  表示吸附相中组分  $i$  的摩尔分数， $W_T$  表示吸附相的总吸附量，上标 0 表示单组分。设在温度和表面压都与多组分体系相同时，溶质  $i$  在单组分水溶液时的吸附量为  $W_i^0$ ，则多组分体系中的总吸附量可表示为：

$$1/W_T = \sum_i (z_i/W_i^0) \quad (4-54)$$

用  $C_T$  表示水溶液中的总溶质量， $x_i$  表示水溶液中组分  $i$  的摩尔分数， $C_i^0(\pi)$  表示组分  $i$  的平衡浓度，则对于水相和吸附相的平衡：

$$C_T x_i = C_i^0(\pi) z_i \quad (4-55)$$

表面压  $\pi$  和单组分浓度  $C_i^0$  的关系为：

$$\pi(C_i^0) = (RT/A) \int_0^{C_i^0} [W_i^0(C_i^0)/C_i^0] dC_i^0 \quad (4-56)$$



$W_i^0(C_i^0)$  表示在  $C_i^0$  时的平衡吸附量。由式 (4-56), 根据单组分水溶液的吸附等温线采用图解计算就能得到  $C_i^0$  和  $\pi$  的关系。 $A$  是单位质量吸附剂的表面积;  $R$  是气体常数。因为:

$$\sum x_i = 1 \quad (4-57)$$

$$\sum z_i = 1 \quad (4-58)$$

根据式 (4-56) ~ 式 (4-58), 由  $C_i$  可以求得  $W_i (=W_T z_i)$ 。对于双组分体系, 以上各式变为:

$$1/W_T = z_1/W_1^0 + z_2/W_2^0 \quad (4-54a)$$

$$C_1 = C_1^0(\pi) z_1 \quad (4-55a)$$

$$C_2 = C_2^0(\pi) z_2 \quad (4-55b)$$

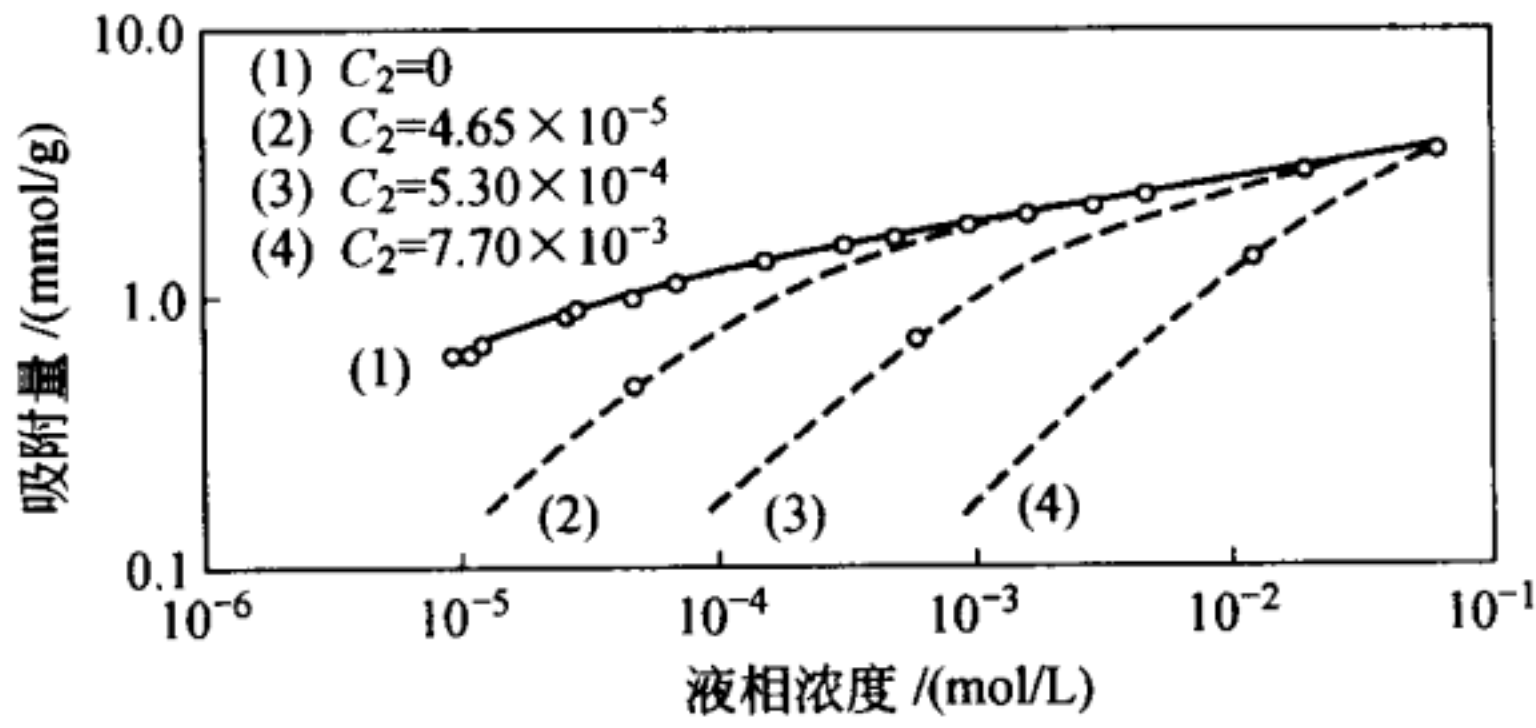
$$\begin{aligned} \pi A/RT &= \int_0^{C^0} (W^0/C^0) dC^0 \\ &= \int_0^{W^0} [\text{dlg}C^0/\text{dlg}W^0] dW^0 \end{aligned} \quad (4-56a)$$

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (4-57a)$$

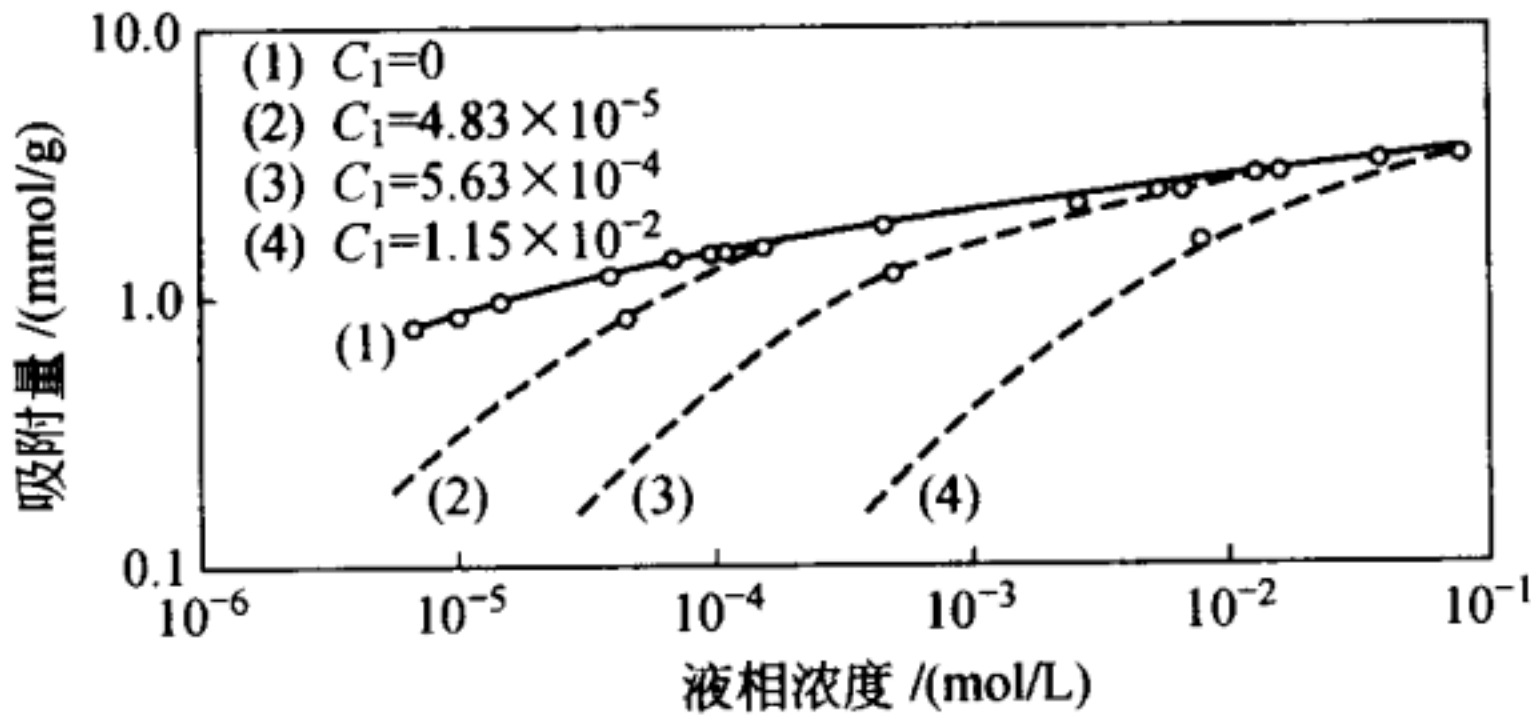
$$z_1 + z_2 = 1 \quad (4-58a)$$

图 4-8 (a) 和图 4-8 (b) 是对甲酚和对氯酚混合水溶液在活性炭上吸附平衡的应用实例。实线是各组分在单组分时的吸附等温线。

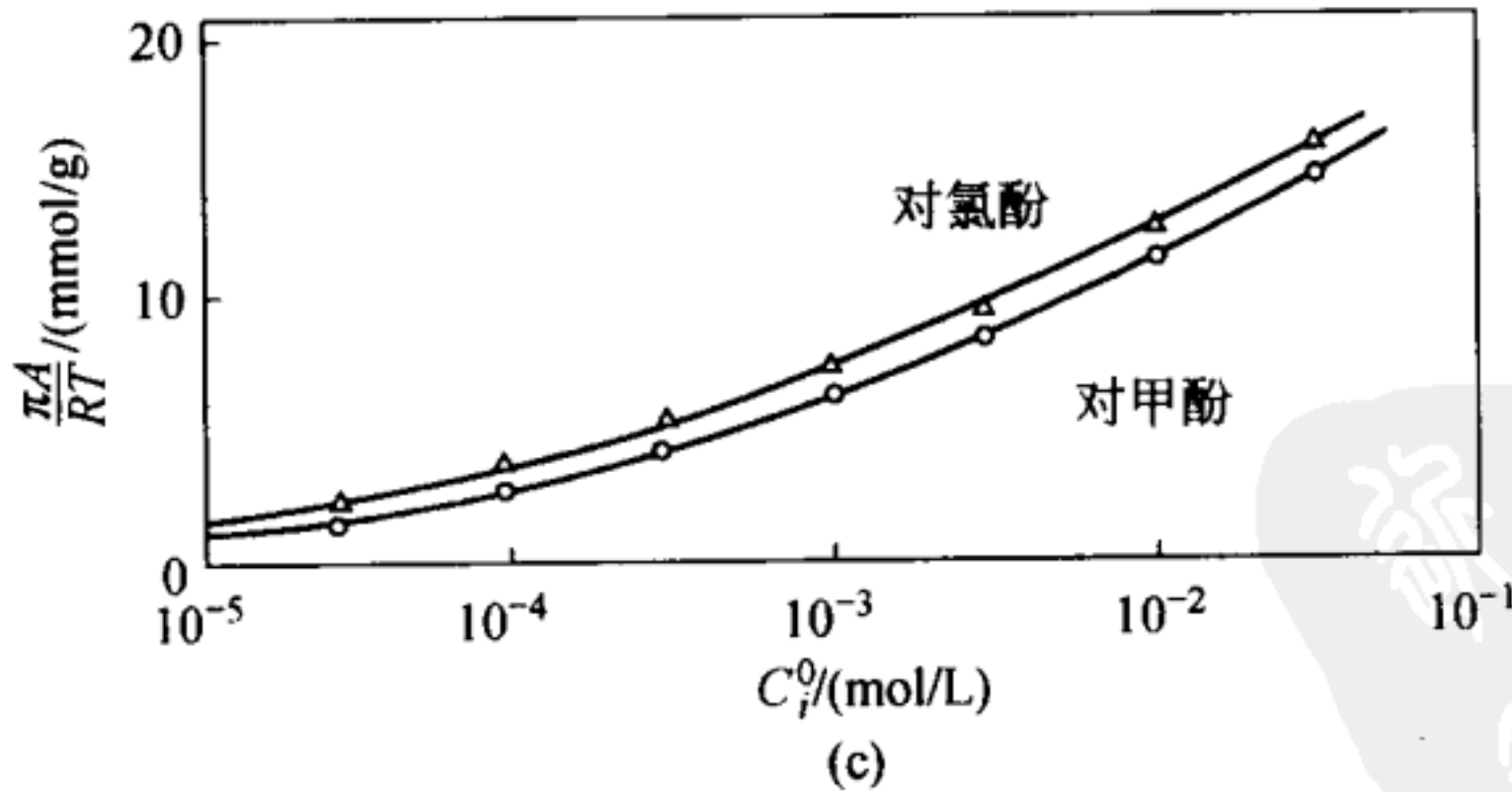
利用单一组分的吸附平衡根据式 (4-56a) 能计算双组分的  $\pi A/RT$ 。因为图 4-8 是  $\lg\text{-}\lg$  图, 根据曲线的斜率得到各个  $W^0$  的  $\text{dlg}C^0/\text{dlg}W^0$  值, 作  $\text{dlg}C^0/\text{dlg}W^0\text{-}W^0$  图。进行图解积分求得任意  $W^0$  时的  $\int_0^{W^0} [\text{dlg}C^0/\text{dlg}W^0] dW^0$  值, 也就是  $\pi A/RT$  值。根据平衡关系图 4-8 确定  $\pi A/RT$  和  $C^0$  的关系, 得到图 4-8 (c)。根据图 4-8 (c) 就容易求得双组



(a)



(b)



(c)

图 4-8 对甲酚和对氯酚混合水溶液在活性炭上的吸附平衡及其计算值 (25°C) [和添邦太郎, 化学工学, 39, 414 (1975)]

(a) 双组分中对甲酚的吸附平衡; (b) 双组分中对氯酚的吸附平衡; (c) 表面压  $\pi$  和单组分浓度  $C_i^0$  的关系

分体系中任意  $C_1$  和  $C_2$  的平衡吸附量。

下面介绍  $C_1 = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  和  $C_2 = 7.70 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的混合水溶液中双组分的平衡吸附量的计算方法。在图 4-8 (c) 中, 先假设一个  $\pi A/RT$  值, 由图读出这个值时的  $C_1^0(\pi)$  和  $C_2^0(\pi)$ 。根据式 (4-55a) 和式 (4-55b),  $z_1 = C_1/C_1^0$ ,  $z_2 = C_2/C_2^0$ , 由  $C_1^0$  和  $C_2^0$  计算  $z_1$  和  $z_2$ 。考察  $z_1$  和  $z_2$  是否满足式 (4-58a), 如果不满足, 再假设一个  $\pi A/RT$  值, 反复计算直至满足为止。在表 4-3 中, 当  $\pi A/RT = 14.15$  时满足式 (4-58a)。由单组分的平衡关系和  $C_1^0$  和  $C_2^0$  计算这时的  $W_1^0$  和  $W_2^0$ , 得  $W_1^0 = 3.10 \text{ mmol/g}$  和  $W_2^0 = 2.90 \text{ mmol/g}$ 。再代入到式 (4-54a), 得  $W_T = 2.99 \text{ mmol/g}$ 。最后求得吸附量:

$$W_1 = W_T z_1 = 1.44 \text{ mmol/g}$$

$$W_2 = W_T z_2 = 1.55 \text{ mmol/g}$$

实测值为  $W_1 = 1.40 \text{ mmol/g}$ ,  $W_2 = 1.66 \text{ mmol/g}$ 。图 4-8 的虚线表示双组分的计算值, 与图解法的结果一致。

表 4-3  $\pi A/RT$  和  $z_1$ 、 $z_2$  的计算

$\pi A/RT$	$C_1^0(\pi)$	$C_2^0(\pi)$	$z_1$	$z_2$	$z_1 + z_2$
14.4	$2.60 \times 10^{-2}$	$1.63 \times 10^{-2}$	0.442	0.472	0.914
14.2	$2.44 \times 10^{-2}$	$1.53 \times 10^{-2}$	0.472	0.503	0.975
14.1	$2.36 \times 10^{-2}$	$1.46 \times 10^{-2}$	0.488	0.527	1.015
14.15	$2.40 \times 10^{-2}$	$1.50 \times 10^{-2}$	0.483	0.517	1.00

### 4.6.3 未知组分混合体系的吸附

在采用吸附剂吸附除去废水中的各种污染物质时, 往往

不知道各种污染物质的化学结构及其浓度。在确定吸附处理条件时首先要测定污染物质在吸附剂上的吸附等温线。污染物质的浓度用 COD (chemical oxygen demand, 化学需氧量)、BOD (biochemical oxygen demand, 生化需氧量) 和 TOC (total organic carbon, 总有机碳) 等综合性的水质指标表示, 吸附量也用单位质量吸附剂的 COD、BOD 和 TOC 表示。

图 4-9 是易吸附物质和难吸附物质混合体系的吸附等温线。吸附等温线在中途发生转折, 这种现象在实际的废水中很常见。在 4.1.2 曾指出, 对于单组分吸附体系即使改变测量方法也能得到相同的吸附等温线, 但对于混合体系, 吸附等温线有时随着测量方法变化, 这一点必须注意。图 4-9 的测量方法是一般的方法。在几个容器里装入一定量的废水,

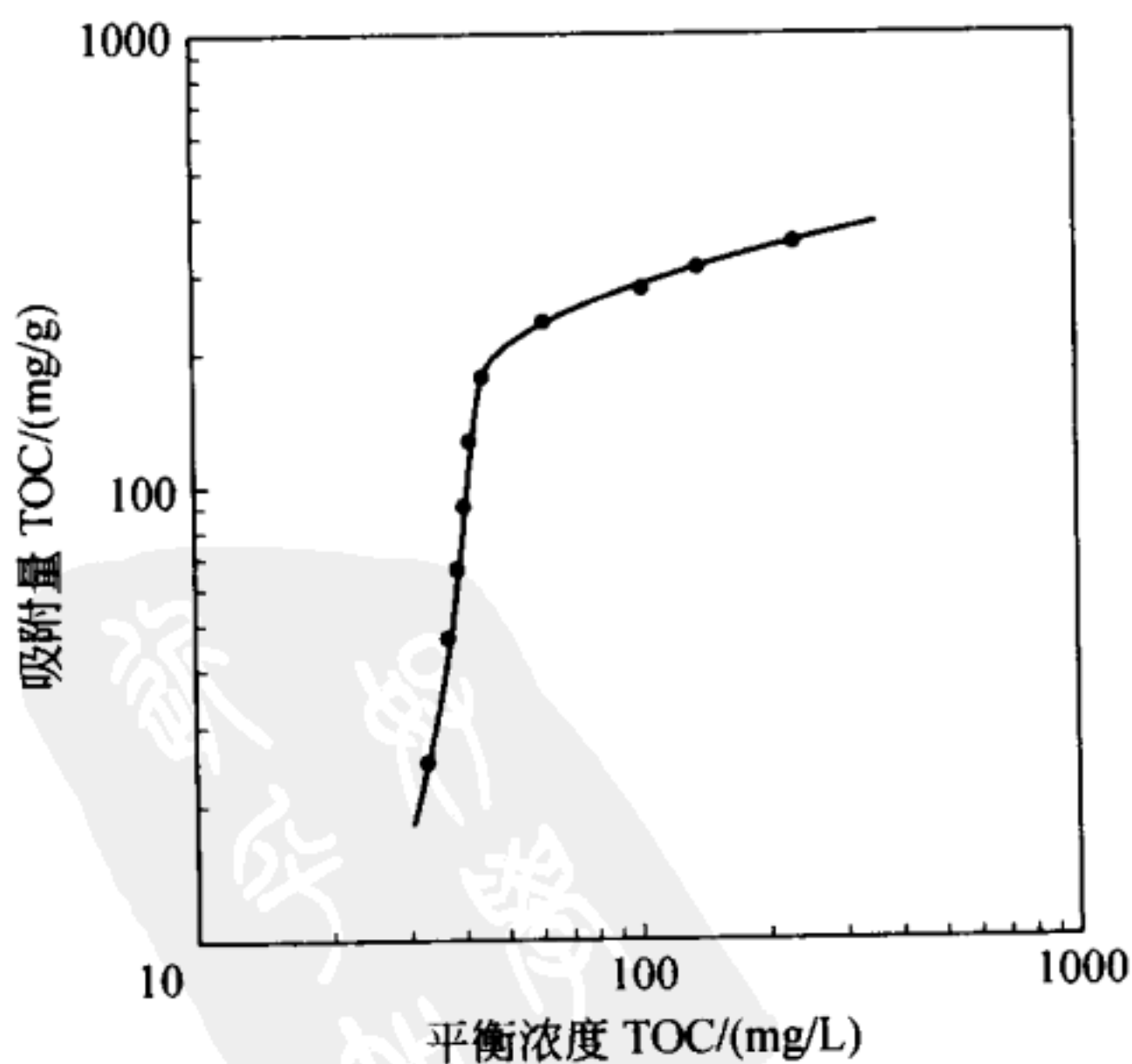


图 4-9 未知组分混合体系的吸附等温线

分别加入不同量的吸附剂，吸附平衡后用 TOC 测量溶液中各种有机化合物的总浓度，根据初始浓度和平衡浓度之差计算吸附量。混合体系中易吸附化合物优先吸附。在吸附剂的加入量少时，即平衡浓度比初始浓度不是太低时，溶液中还残留有易吸附的化合物，其吸附量高；当吸附剂的加入量多时，易吸附化合物的平衡浓度大大降低，溶液中都是难吸附的化合物，这时的吸附量就低。因此，出现吸附线转折的现象。熵变和组成变化同时发生是低浓度时吸附量特别小的原因。

改变吸附等温线的测量方法可以防止低浓度时吸附量特别小的现象发生。用蒸馏水把废水原液稀释成各种浓度的溶液，在各个容器中加入同量的吸附剂和同量的稀释溶液（初始浓度各不同）。因为在平衡浓度低时，溶液中还含有易吸附化合物，就不会出现低浓度时吸附量特别小的现象。

## 4.7 吸附速度

液相吸附的基本机理与 3.6.2 的气相吸附机理相同，也由三个基本过程组成：吸附质在吸附剂粒子表面液膜内扩散、粒子内的细孔扩散和表面扩散、在细孔表面吸附。

因此，吸附量随着时间的变化即吸附速度也就包含了这三个基本过程的扩散速度或吸附速度。对液相中粒子内物质移动的研究比气相吸附落后，目前还没有从理论上计算粒子内有效扩散系数的方法，只能通过实验测量确定各个吸附体系的有效扩散系数。一般的实验方法是让吸附剂粒子悬浮在

间歇式<sup>①</sup>搅拌槽内的溶液中，或者是把粒状吸附剂放在一个适当的篮子里挂在溶液中，充分搅拌溶液，在忽略粒子外表面物质移动阻力的情况下，测量溶液浓度随时间的变化，再采用各种方法解析浓度随时间的变化关系，求得有效扩散系数。下面介绍几种解析方法<sup>[25~27]</sup>。

#### 4.7.1 粒子内有效扩散系数的估算方法

##### (1) Dünwald-Wagner 方法<sup>[28]</sup>

测量吸附速度时，在溶液浓度一定这个条件下，用下式表示平衡接近率  $\alpha$ （在吸附时间  $t$  时的吸附量与吸附时间无限大时的吸附量即平衡吸附量之比）。

$$\alpha = W_t/W_e = (C_0 - C_t)/(C_0 - C_e)$$

$$= 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} [(1/n^2) \exp(-n^2 kt)] \quad (4-59)$$

$$k = (\pi^2/R^2) D'_i \quad (4-60)$$

$W_t$  和  $W_e$  分别是在时间  $t$  时的吸附量和平衡吸附量； $C_0$  和  $C_e$  分别是溶液初始浓度和平衡浓度； $R$  是吸附剂的平均粒子半径； $D'_i$  是 3.6.2 (4) 中介绍的以吸附量作基准的有效扩散系数，与浓度作基准的有效扩散系数  $D_i$  之间的关系为  $D'_i = D_i/\rho_s (dW/dC)$ 。表 4-4 给出了式 (4-59) 中的  $\alpha$  和  $kt$  的关系。

为了能够应用这些公式，必须尽可能设定测量条件使溶液浓度不变化。根据表 4-4 求得与实验测量值  $\alpha$  相对应的  $kt$

① 间歇操作 (batch operation) 是每次在装置内加入一定量的原料，进行一定时间的操作后排出，再装入新的原料。

表 4-4 Dünwald-Wagner 式中  $\alpha$  和  $kt$  的关系

$\alpha$	$kt$	$\alpha$	$kt$	$\alpha$	$kt$
0.05	0.00222	0.15	0.0210	0.25	0.0623
0.06	0.00320	0.16	0.0241	0.26	0.0678
0.07	0.00439	0.17	0.0274	0.27	0.0735
0.08	0.00576	0.18	0.0309	0.28	0.0796
0.09	0.00735	0.19	0.0346	0.29	0.0861
0.10	0.00910	0.20	0.0385	0.30	0.0928
0.11	0.0110	0.21	0.0428	0.31	0.0997
0.12	0.0131	0.22	0.0473	0.32	0.107
0.13	0.0155	0.23	0.0521	0.33	0.115
0.14	0.0181	0.24	0.0571	0.34	0.123

值，用  $kt$  对  $t$  作图，由直线的斜率计算  $D'_i$ 。

式 (4-59) 可近似地用式 (4-61) 表示：

$$2.303 \lg(1-\alpha^2) = -kt \quad (4-61)$$

以  $\lg(1-\alpha^2)$  对  $t$  作图，由斜率求  $k$ ，根据式 (4-60) 就能计算  $D'_i$  [29]。

八木 [30] 测量了双组分烃体系在几种平均孔径不同的硅胶上的有效扩散系数，结果发现  $D_i$  随平均孔径呈指数函数增大。Hirschler [31] 用式 (4-62) 表示双组分溶液在硅胶上的有效扩散系数：

$$D'_i = C_{AB} T / \eta_A \eta_B \quad (4-62)$$

其中， $C_{AB}$  是常数； $T$  是热力学温度； $\eta_A$  和  $\eta_B$  分别是组分 A 和 B 的运动黏度。

#### (2) Boyd 方法 [32]

在吸附初期，由于时间  $t$  很小，式 (4-59) 可以近似地表示为：

$$\alpha = W_t / W_e = (6/R)(D'_i t / \pi)^{1/2} \quad (4-63)$$

作  $\alpha-t^{1/2}$  图, 由直线的斜率能够计算  $D'_i$ 。将这个公式应用于各种不同分子量的非离子表面活性剂 (聚氧乙烯壬基苯醚) 水溶液在活性炭上的吸附, 结果表明, 随着亲水基中环氧乙烷 ( $-OCH_2CH_2-$ ) 数量的增加, 分子链越长,  $D'_i$  就越小<sup>[33]</sup>。

由式 (4-63) 还可知道吸附剂粒径对吸附速度的影响。吸附量  $W_t$  与  $1/R$  之间存在线性关系。此外, 时间  $t$  和  $R^2$  也存在线性关系。粒径越小, 吸附速度就越快<sup>[34]</sup>。

### (3) Dryden-Kay 方法<sup>[35]</sup>

设溶液浓度可变, 当吸附平衡用 Freundlich 式表示时, 式 (4-64) 成立。

$$\alpha = W_t / W_e = [(y+1)/y](1-u') \quad (4-64)$$

$$u' = [1/(a-b)] \{ a \exp(a^2 kt) \{ 1 + \operatorname{erf}[a(kt)^{1/2}] \} - b \exp(b^2 kt) \{ 1 + \operatorname{erf}[b(kt)^{1/2}] \} \} \quad (4-65)$$

$\operatorname{erf}$  是误差函数<sup>①</sup>,  $a$  和  $b$  是方程:

$$x^2 + 3yx - 3y = 0 \quad (4-66)$$

的根。  $y$  和  $k$  由下式给出。

$$y = (MK/V) [(C_0^{1/n} - C_e^{1/n}) / (C_0 - C_e)] \quad (4-67)$$

$$k = 10D'_i / R^2 \quad (4-68)$$

$M$  是吸附剂的质量;  $V$  是溶液体积;  $K$  和  $n$  是 Freundlich 吸附常数 ( $W = KC^{1/n}$ )。

① 误差函数的定义为  $\operatorname{erf}E = (2/p^{1/2}) \int_0^E \exp(-t^2) dt$ , 它表示任意  $E$  的计算值。



虽然根据式 (4-64)~式 (4-66) 用计算机能够计算  $\alpha$  和  $kt$  的关系, 但如果利用图 4-10 计算更方便。采用图 4-10 计算  $D'_i$  的方法如下。

- ① 用 Freundlich 式表示吸附等温线。
- ② 采用间歇搅拌槽实验法测量  $\alpha$  和  $t$  的关系。
- ③ 根据式 (4-67) 计算  $y$ , 从图 4-10 中相同  $y$  值的曲线读出对应于各个  $\alpha$  的  $\lg(kt)$  值。
- ④ 作  $kt-t$  图, 由直线斜率计算  $D'_i$  值。

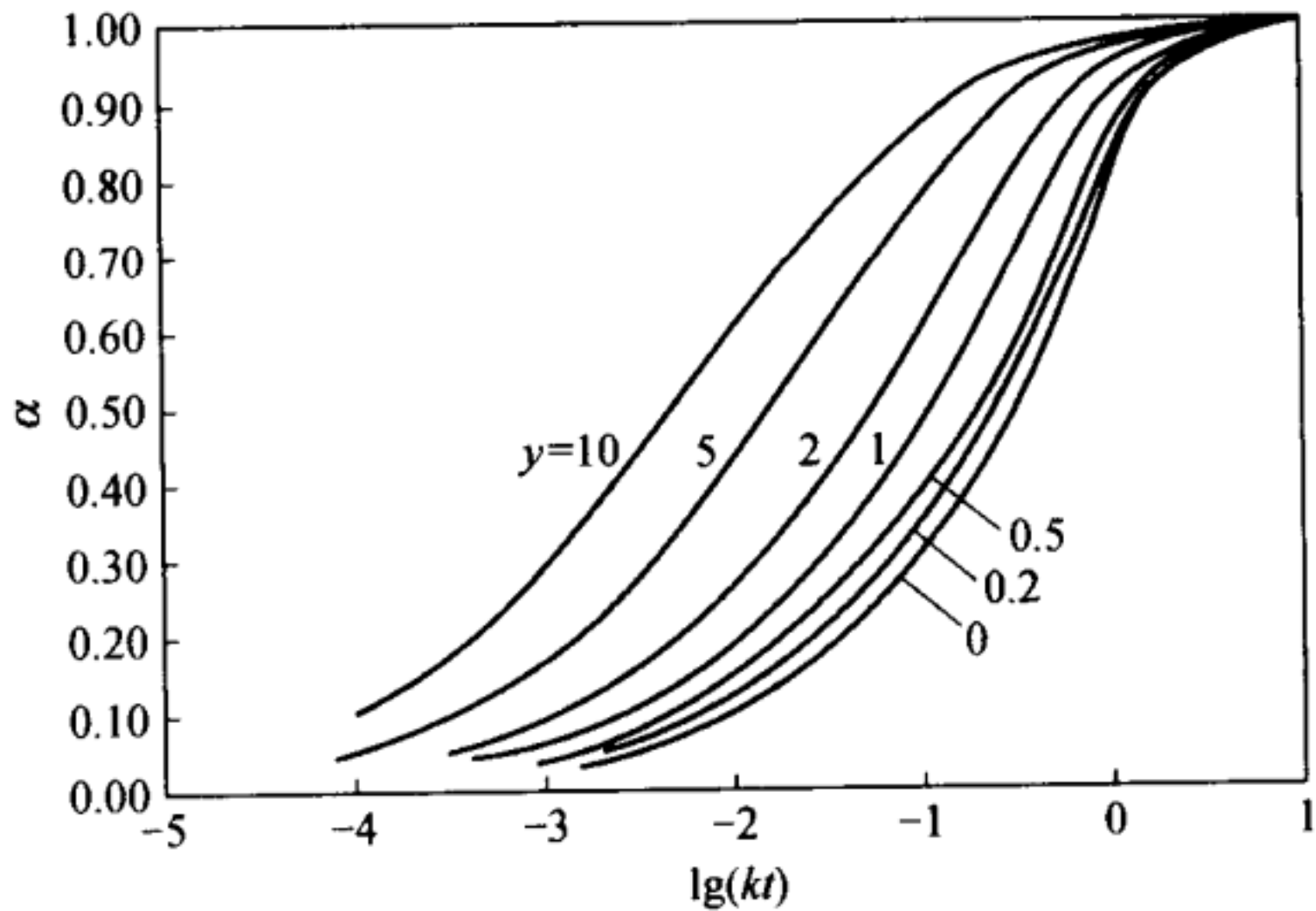


图 4-10  $\lg(kt)$  和  $\alpha$  的关系

#### 4.7.2 细孔扩散和表面扩散

气相中粒子内的扩散大多数是细孔扩散控制。对于液相吸附, 往往不能明确判断是细孔扩散控制还是表面扩散控制。液相吸附中的吸附分子比气体分子大, 在由微孔组成的吸附剂中, 吸附分子的大小往往和孔径接近。在这种情况下

下，与细孔扩散比，已吸附分子移动的可能性更大，因此，表面扩散也很重要。橋本<sup>[36]</sup>发现，在活性炭吸附水溶液中的苯酚时，表面扩散是控制步骤，吸附阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠时，表面扩散和细孔扩散都很重要，是混合控制。

鈴木和河添<sup>[37]</sup>测量了椰子壳活性炭在 0.2~100mg/L 的稀浓度水溶液中吸附 15 种挥发性有机物的等温线，用 Freundlich 式表示吸附平衡关系，假定表面扩散是速度控制步骤，求得了各种化合物的有效表面扩散系数  $D_s$ ，并且发现  $D_s$  和化合物的沸点  $T_b$ (K)、吸附温度  $T$ (K) 有关，如图 4-11 所示，它们之间存在如下关系。

$$D_s = D_{s0} \exp(-bT_b/T) \quad (4-69)$$

$D_{s0} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ;  $b = 5.32$ 。式 (4-69) 与 Arrhenius 方程相同，活化能  $E_s$  为：

$$E_s = R_b T_b = 10.6 T_b \quad (4-70)$$

另一方面，Trouton 定律表示非极性溶剂的沸点和蒸发热  $\lambda_v$  的关系：

$$\lambda_v = 21 T_b \quad (4-71)$$

比较两式得：

$$E_s \approx \lambda_v / 2 \quad (4-72)$$

可见  $E_s$  的值约为蒸发热的一半。

鈴木<sup>[38]</sup>根据丙酸水溶液中的活性炭吸附速度实验，利用 Freundlich 常数  $n$  表示表面扩散系数  $D_s$  和吸附量的关系：

$$D_s = 1.5 \times 10^{-2} (0.45W)^n \quad (4-73)$$

表面扩散系数随着吸附体系变化，目前还不能估算表面

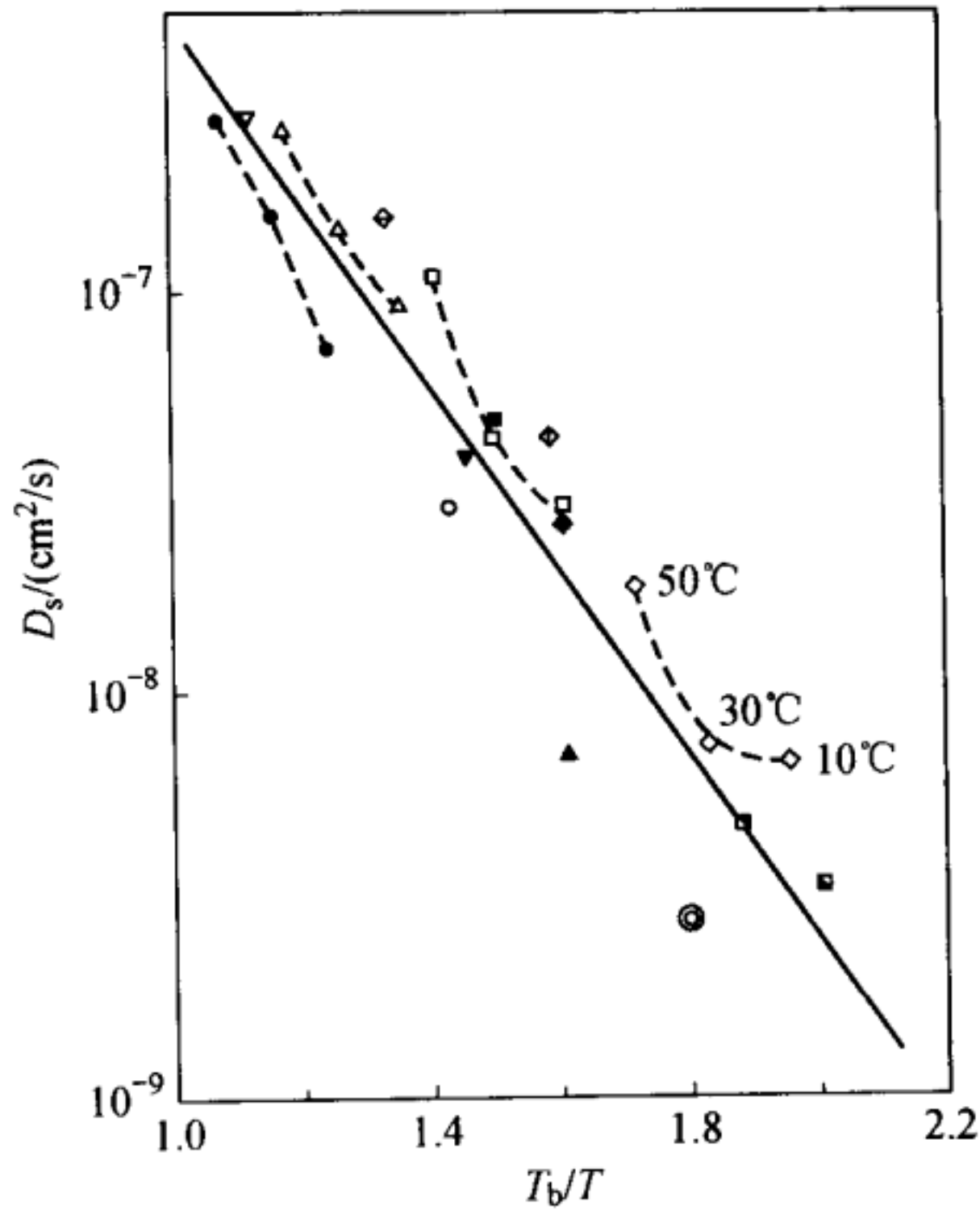


图 4-11 有效表面扩散系数  $D_s$  和沸点  $T_b$  的关系

▽己烷；△甲苯；●苯；◇氯苯；□苯酚；■苯胺；◆间苯三酚；▲萘；  
 ◇硝基苯；◇萘酚；■羟基联苯；◎联苯；■蒽；○环己烷；▼己醇

扩散系数的值。

## 4.8 憎水性吸附

憎水性吸附 (hydrophobic adsorption) 是指吸附质分子不是通过共价键、氢键和离子键这类强作用力而只是通过 van der Waals 之类的弱作用力与吸附剂表面作用并发生吸附。这种吸附体系中，溶剂是水，吸附剂是表面憎水性很强

的活性炭、木炭和由苯乙烯和二乙烯苯共聚形成的多孔性树脂。此外，许多材料当含有部分憎水性表面时也能观察到憎水性吸附现象。不仅固体表面有憎水性吸附，像白蛋白等水溶性蛋白质能够维持特定的立体结构也是因为蛋白质中的憎水性氨基酸残基之间的憎水性吸附起了重要的作用，白蛋白分子内的某些憎水性位置吸附其他憎水性低分子也是这个原因。

为了阐明有机化合物的化学结构和憎水吸附性质的关系，本节介绍有机化合物的物理常数和吸附性能的关系、从物理常数估算吸附等温线的方法、憎水性吸附剂的细孔结构和吸附性能的关系。

#### 4.8.1 有机化合物的物理常数和吸附性能的关系

首先介绍水处理用活性炭在各种有机化合物水溶液中的吸附性能和物理常数的关系。这些有机化合物包括醇、酯、醚、醛、酮、胺、脂肪酸、乙二醇和芳香族化合物等 93 种物质。采用无限稀溶液中吸附相和水相之间的分配系数  $\alpha$  表示吸附性能，其定义为<sup>[39]</sup>：

$$\alpha = \lim_{C \rightarrow 0} (W/C) \quad (4-74)$$

$W$  是单位质量活性炭的吸附量，mg/g； $C$  是平衡浓度，mg/L。可以采用如下的直线回归法分析吸附性能  $\alpha$  和各种物理常数  $\Phi$  的相关性，根据相关系数  $r$  和标准偏差  $s$  判别相关程度，式 (4-75) 中的  $A_1$  和  $A_2$  是常数。

$$\lg \alpha = A_1 \Phi + A_2 \quad (4-75)$$

##### (1) 分子尺寸参数

图 4-12 表示  $\lg \alpha$  和相对分子质量  $M_w$  的关系。对分子

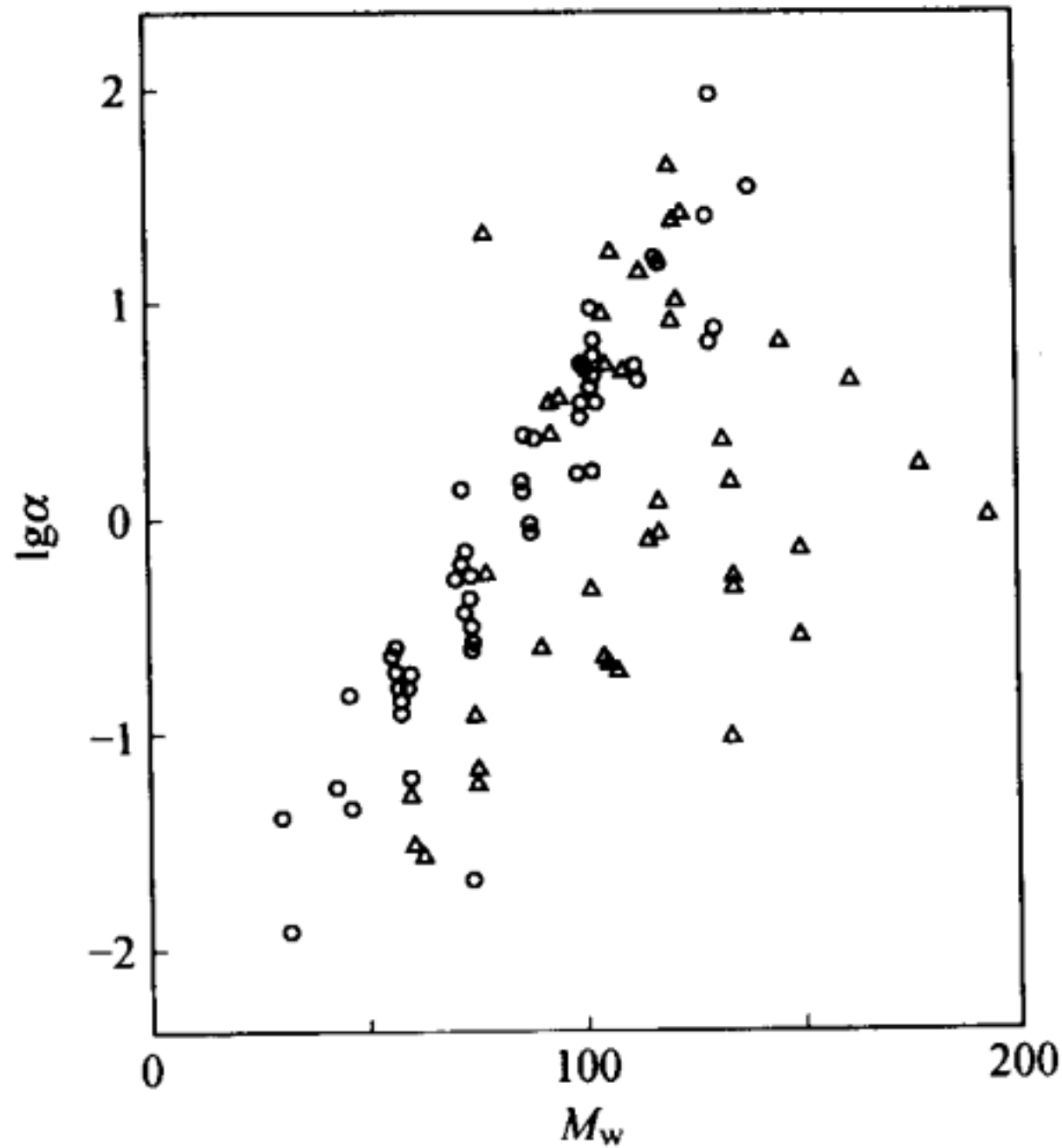


图 4-12 分子尺寸和  $\lg\alpha$  的关系

○ 单官能团脂肪族化合物；

△ 多官能团脂肪族化合物和芳香族化合物

中只包含一个羟基或氨基等官能团的单官能团脂肪族化合物， $\lg\alpha$  和  $M_w$  的相关性很高。相对分子质量增加 10， $\alpha$  增加 1 倍。

$$\lg\alpha = 0.0302M_w - 2.53 \quad (n=52, r=0.951, s=0.263) \quad (4-76)$$

如果物质中还包括多官能团脂肪族化合物和芳香族化合物，则  $\lg\alpha$  和  $M_w$  的相关性就降低 ( $n=93, r=0.605, s=0.686$ )。这是由于增加亲水性官能团后，即使分子量增加，吸附性能也降低。吸附性能的降低程度还随官能团的数量变化。但是，如果是多官能团化合物的同系物，如糖类或氨基

酸,  $\lg\alpha$  和  $M_w$  的相关性也高。

对糖类<sup>[40]</sup>:

$$\begin{aligned} \lg K &= 0.0116M_w - 2.60 \\ (n=13, r=0.920, s=0.389) \end{aligned} \quad (4-77)$$

对氨基酸<sup>[41]</sup>:

$$\begin{aligned} \lg K &= 0.0291M_w - 3.64 \\ (n=17, r=0.936, s=0.362) \end{aligned} \quad (4-78)$$

$K$  是 Freundlich 吸附常数。采用表示分子尺寸的其他参数如摩尔体积或分子表面积也能得到相同的结果。

## (2) 摩尔折射率和等张比容

如 2.1 所述, London 色散力的大小与分子极化率 (polarizability)  $\alpha_0$  有关。因为极化率与摩尔折射率 (molar refraction)  $R_m$  存在比例关系, 所以, 摩尔折射率也反映了色散力的大小。

$$\alpha_0 = 3R_m / 4\pi N_A \quad (4-79)$$

$N_A$  是 Avogadro 常数。因此, 摩尔折射率越大, 吸附性能就越高, 同  $\lg\alpha$  的相关性就高 (单官能团脂肪族化合物:  $n=52, r=0.930, s=0.315$ ; 全部化合物:  $n=93, r=0.701, s=0.615$ ), 相关性与分子量的情况相同。

等张比容 (parachor)  $P_r$  的值由式 (4-80) 给出, 其物理意义并不明确, 可以看作是在液体表面张力  $\gamma$  为 1 的温度时的摩尔体积。

$$P_r = M_w \gamma^{1/4} / \rho \quad (4-80)$$

$\rho$  是液体的密度。等张比容与  $\lg\alpha$  的相关性也很高 (单官能团脂肪族化合物:  $n=52, r=0.932, s=0.310$ ; 全部化合物:  $n=93, r=0.640, s=0.662$ ), 与摩尔折射率类

似。如果知道这两个参数和化学结构之间的关系，把原子因数和结构因数加和就可以求得这两个参数<sup>[42]</sup>。

### (3) 正辛醇-水分配系数

如果把吸附看作是在水相和憎水性吸附剂之间的分配过程，那么吸附过程与分配过程应该是类似的。Hansch 测量了很多化合物的正辛醇-水分配系数 (partition coefficient)，研究了药物结构与药物活性的相关性<sup>[43]</sup>。单官能团脂肪族化合物的分配系数与吸附性能的相关性比较高 ( $n=33$ ,  $r=0.907$ ,  $s=0.332$ )，对全部化合物，也显示出比分子尺寸参数更高的相关性 ( $n=60$ ,  $r=0.740$ ,  $s=0.552$ )。这个结果表明，活性炭的吸附性能与正辛醇-水的分配系数一样，能够作为药物结构与药物活性相关的参数。

图 4-13 表示局部麻醉药的结构-活性相关性 (structure-activity relationship)<sup>[44]</sup>。临床使用的麻醉药 (图 4-13 中 15~18 的化合物) 的正辛醇/水分配系数 ( $P_{\text{oct}}$ ) 和麻醉强度 (MBC) 的相关性最低，全部有机化合物的相关性也低 ( $n=18$ ,  $r=0.438$ )。另一方面，活性炭的吸附性能 ( $\alpha$ ) 和麻醉强度的相关性包括临床麻醉药在内都很高 ( $n=18$ ,  $r=0.994$ )。这种差别是由吸附和分配的不同本质引起的。临床麻醉药以外的化合物 (1~14 的化合物) 是非离子型，吸附和分配显示类似的行为。但是，临床麻醉药由于在体液的 pH 值 (7.2) 时几乎都离解为正离子并发生水合作用，要破坏正离子的水合水并转移到正辛醇相从能量上说是困难的。吸附是界面现象，正离子能够以水合状态通过分子的憎水基团吸附在活性炭表面。所以，憎水性吸附中，离子化的影响没有分配时那么大。

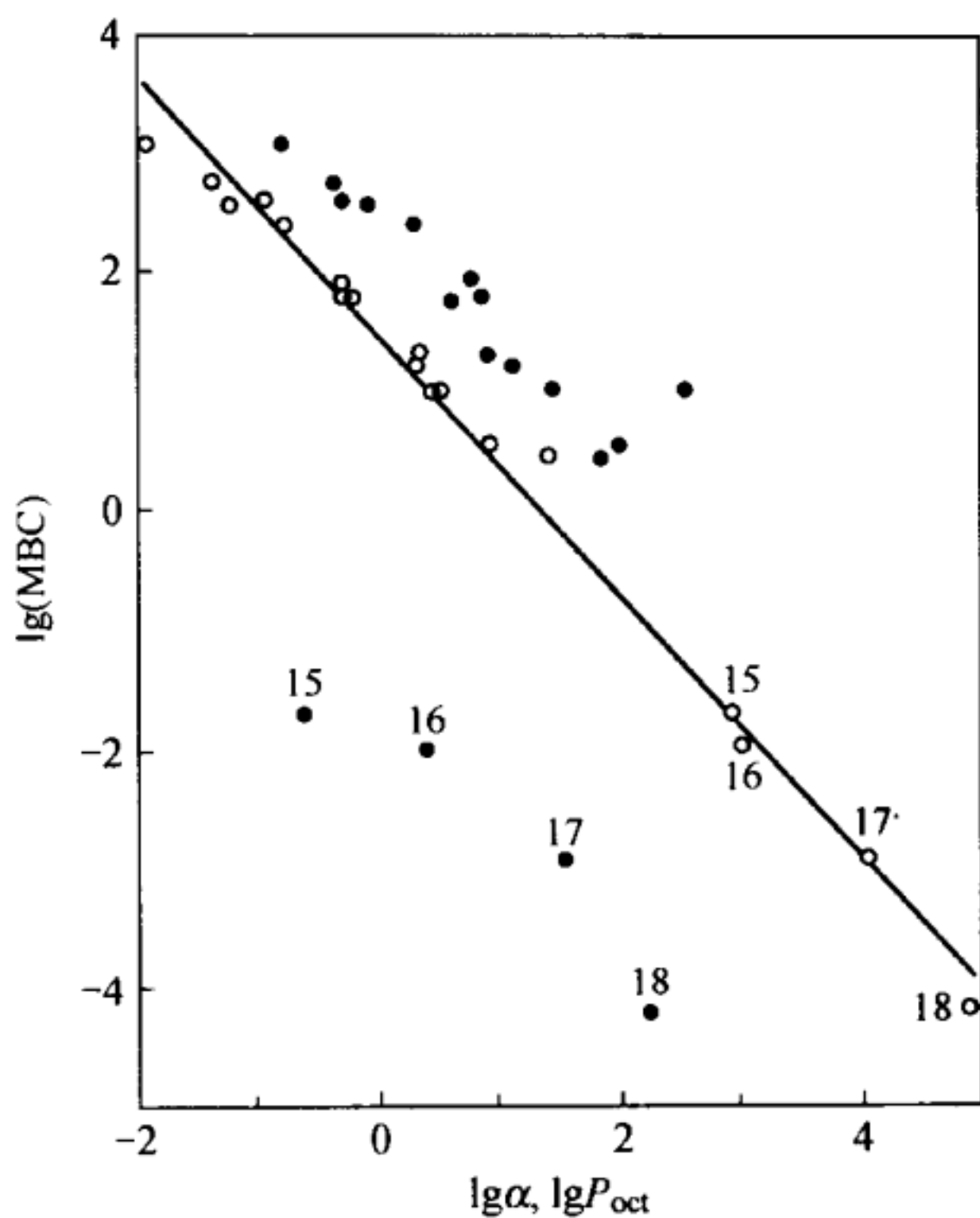


图 4-13 局部麻醉药的麻醉强度和活性炭吸附性能 ( $\alpha$ )、正辛醇-水分配系数 ( $P_{oct}$ ) 的关系 (采用隔断青蛙肌肉神经传递所需的最低麻醉药浓度表示麻醉强度)

○ 活性炭的吸附性能; ● 分配系数;

化合物 15~18 是临床麻醉药

#### (4) 有机性和无机性

藤田<sup>[45]</sup>提出了一个有机概念图,他采用无机性 (inorganicity) 部分和有机性 (organicity) 部分表示有机化合物的总体性质。有机概念图采用直角坐标系,纵轴是无机性值,横轴是有机性值。把化合物的有机性值和无机性值画在坐标上,这个点的位置就表示化合物的性质。连接这个点和



原点，所有在连线上的化合物，溶解性质都相同。规定 1 个碳原子的有机性值 [O] 为 20。无机性值 [IO] 通过与有机性值比较后确定，规定羟基为 100。以此为基准通过实验确定其他置换基的数值。表 4-5 是无机性值<sup>[46]</sup>。把化合物分子中原子和置换基的 [O] 和 [IO] 值加和就可以求得化合物的 [O] 和 [IO] 值。

表 4-5 无机性值

无机性基团	数值
轻金属(盐)	500 以上
重金属(盐)、胺和铵盐	400 以上
$-\text{AsO}_3\text{H}_2$ , $\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{AsO}_2\text{H} \\ \diagup \end{array}$	300
$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-$ , $-\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$	260
$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{N}^+-\text{OH} \\ \diagup \end{array}$ , $-\text{SO}_3\text{H}$ , $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-$	250
$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$	250
$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{S}-\text{OH} \\ \diagup \end{array}$ , $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$	240
$-\text{SO}_2-\text{NH}-$	240
$-\text{CS}-\text{NH}-\text{O}^\oplus$ , $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}^\oplus$	230
$=\text{N}-\text{OH}$ , $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{O}^\oplus$	220
$=\text{N}-\text{NH}-\text{O}^\oplus$ , $-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$	210
$-\text{CO}-\text{NH}-\text{O}^\oplus$	200
$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{N}-\text{O} \\ \diagup \end{array}$	170
$-\text{COOH}$	150
内酯环	120
$-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$	110
萸环、菲核	105
$-\text{OH}$	100

		续表	
无机性基团		数值	
Hg(共价键)		95	
—NH—NH—, —O—CO—O—		80	
—N (—NH <sub>2</sub> , —NHφ, —Nφ <sub>2</sub> )胺		70	
CO		65	
—COOφ, 萘环, 喹啉环		60	
C=NH		50	
—O—O		40	
—N=N—		30	
—O—		20	
苯核(一般芳香族单环)		15	
环(一般非芳香族单环)		10	
叁键		3	
双键		2	
有机性兼无机性基团	数值		
	有机性	无机性	
R <sub>4</sub> Bi-OH	80	250	
R <sub>4</sub> Sb-OH	60	250	
R <sub>4</sub> As-OH	40	250	
R <sub>4</sub> P-OH	20	250	
—OSO <sub>3</sub> H	20	220	
SO <sub>2</sub>	40	170	
SO	40	140	
—CSSH	100	80	
—SCN	90	80	
—CSOH, —COSH	80	80	
—NCS	90	75	

续表

有机性兼无机性基团	数值	
	有机性	无机性
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{—Bi} \\ \diagdown \end{array}$	80	70
$\text{—NO}_2$	70	70
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{—Sb} \\ \diagdown \end{array}$	60	70
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{—As} \\ \diagdown \end{array}, \text{—CN}$	40	70
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{—P} \\ \diagdown \end{array}$	20	70
$\text{—O—[—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—]—CH}_2\text{—}^{\textcircled{2}}$	30	60
$\text{—CSS}\phi$	130	50
$\text{—CSO}\phi, \text{—COS}\phi$	80	50
$\text{—NO}$	50	50
$\text{—O—NO}_2$	60	40
$\text{—CN}$	40	40
$\text{—Sb}=\text{Sb—}$	90	30
$\text{—As}=\text{As—}$	60	30
$\text{—P}=\text{P—}, \text{—NCO}$	30	30
$\text{—O—NO}, \text{—SH}, \text{—S—}$	40	20
$\text{—I}$	80	10
$\text{—Br}$	60	10
$=\text{S}$	50	10
$\text{—Cl}$	40	10
$\text{—F}$	5	5
Iso 异 <sup>③</sup> $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	-10	0
Tert 异 <sup>③</sup> $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \\ \diagdown \end{array}$	-20	0

① 适用于非环部分。

② 中括号里面部分的值。

③ 适用于末端部分。

注：上述无机性基团中的碳还需再加上有机性值。有机性兼无机性基团中的碳则已经加在表中的有机性值中。 $\phi$ 为苯环。

用两个变量 [O] 和 [IO] 表示吸附性能, 得到如下关系。

$$\lg\alpha = 0.0172[\text{O}] - 0.00347[\text{IO}] - 1.30$$

$$(n=93, r=0.897, s=0.404) \quad (4-81)$$

[O] 和 [IO] 的系数绝对值之比约为 5 : 1。可见, 在憎水性吸附中, 1 个碳原子对吸附的影响和 1 个羟基对吸附的影响刚好大小相等、符号相反。

#### (5) 极性参数

一般来说, 化合物的极性相似, 它们之间的亲和性就高。活性炭表面的极性低, 可以预见极性低的化合物在活性炭上具有高吸附性。表示极性的参数有很多, 以介电常数 (dielectric constant,  $\epsilon$ ) 为最常见。这些参数与吸附性能的相关系数都不大。

$$\lg\alpha = -0.0475\epsilon + 0.550$$

$$(n=37, r=0.607, s=0.698) \quad (4-82)$$

#### (6) 溶解度

化合物的溶解度 (solubility) 越低, 吸附性能就越高。图 4-14 是用含量 (质量分数)% 表示的溶解度 ( $C_s$ ) 和吸附性能的关系<sup>[47]</sup>。多官能团化合物的吸附性能像分子尺寸参数那样比单官能团化合物低的现象消失了。对 90 种化合物, 相关系数都很大。

$$\lg\alpha = -0.638\lg C_s + 0.660$$

$$(n=90, r=0.805, s=0.515) \quad (4-83)$$

对常温下的固体化合物和液体化合物, 溶解度对吸附性能的影响并不相同。固体化合物溶在水中必须破坏晶格, 化合物的晶格能大, 溶解度就小。图 4-15 表示  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$

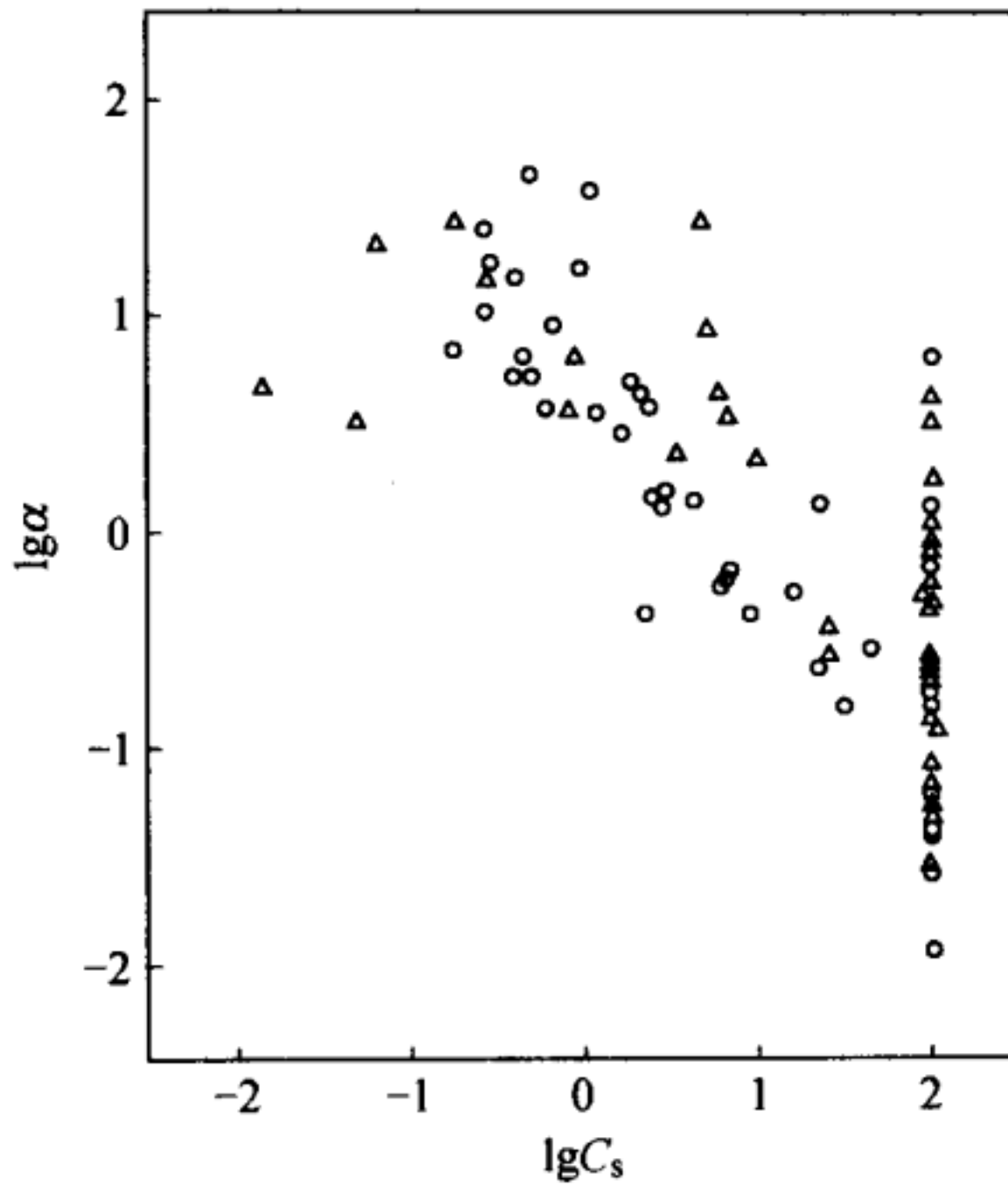


图 4-14 溶解度和  $\lg\alpha$  的关系

型的二元酸在水中的溶解度、在平衡浓度  $1\text{mg/L}$  时活性炭上的吸附量和分子中碳原子数的关系。溶解度随着偶数和奇数发生锯齿状变化，这是由于在偶数和奇数时形成晶格的难易程度不同。另一方面，活性炭对这些化合物在平衡浓度  $1\text{mg/L}$  的吸附量  $W(\text{mg/g})$  与碳原子数的关系是连续变化的<sup>[48]</sup>。如 4.3.1 所述，吸附是溶解的逆过程，与析出过程相似，吸附性能与溶解状态的稳定性有关，不受晶体结构差别的影响。这样，在常温下固体物质即使溶解度低也不一定有高吸附性能。与此相反，在常温下，液体化合物的溶解度和吸附性能的相关性比较高。

(7) 分子连接性指数

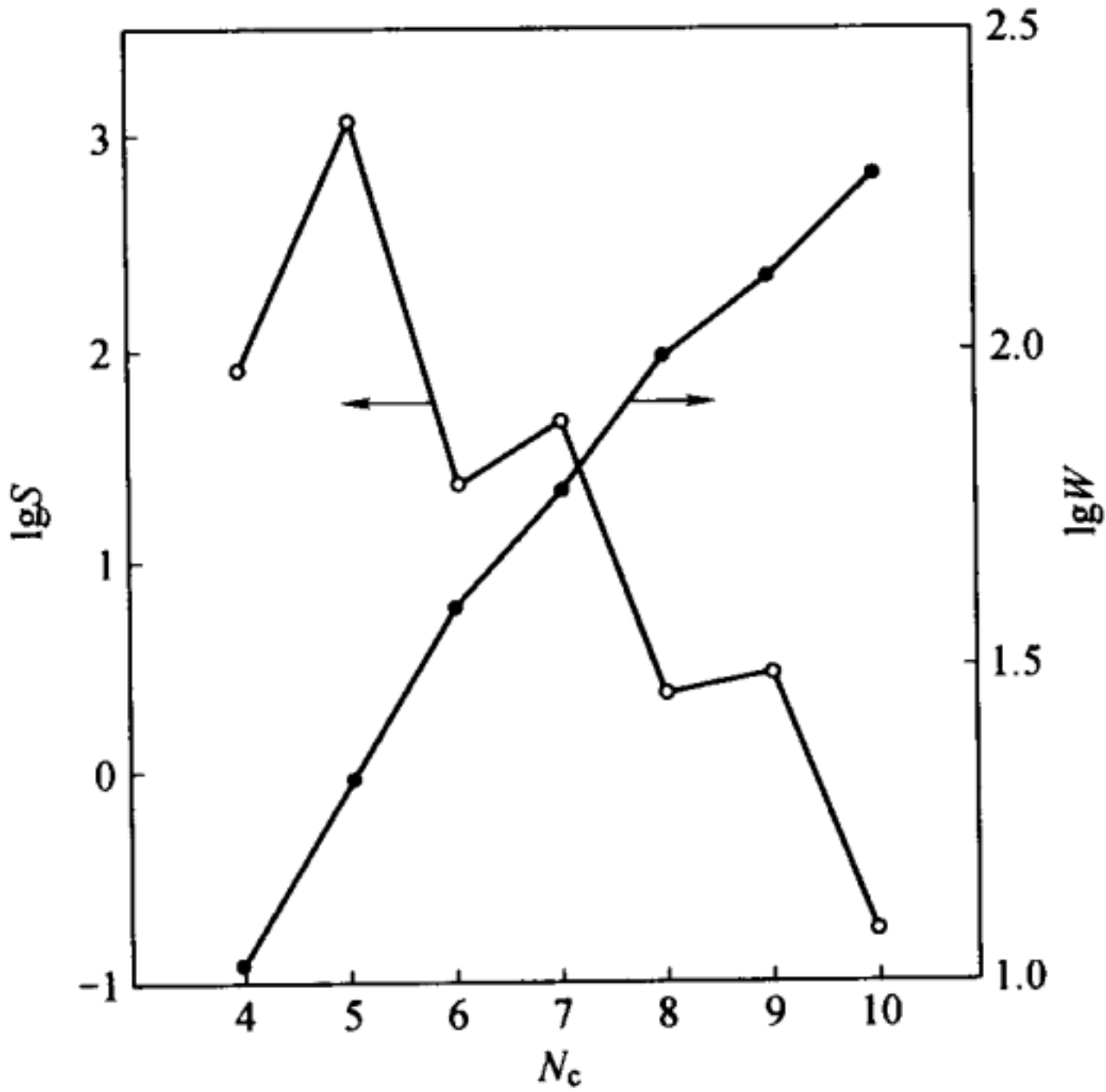


图 4-15 二元酸的碳原子数 ( $N_c$ ) 和水中溶解度  $S(\text{g/L})$ 、活性炭的吸附量  $W(\text{mg/g})$  (平衡浓度为  $1\text{mg/L}$ ) 的关系

碳氢链有支链的同分异构体之间或官能团位置不同的同分异构体之间，吸附性能互不相同。例如，含 5 个碳原子的 2,2-二甲基-1-丙醇的吸附作用比碳原子还少 1 个的正丁醇低。分子连接性指数 (molecular connectivity index,  $\chi$ ) 是表示分子内键连接状态的参数，能够表征同分异构体的吸附性能差异，只要知道分子结构就可以计算  $\chi$ <sup>[49]</sup>。

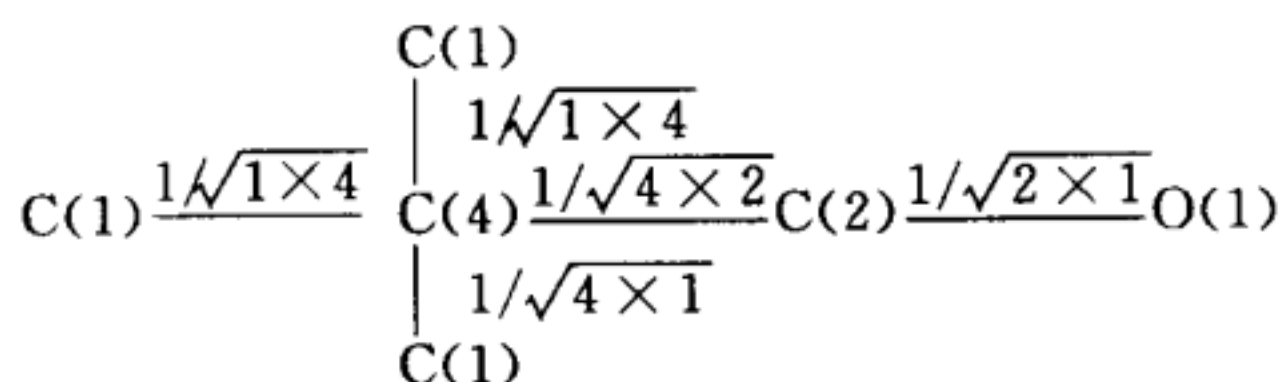
$$\chi = \sum_{k=1}^n 1/(\delta_i \delta_j) k^{1/2} \quad (4-84)$$

$\delta_i$  是第  $i$  个原子同氢以外的原子形成的键的数量； $i$  和  $j$  表

示结合在一起的两个原子； $k$  表示各种键； $n$  是键的总数。图 4-16 是计算例子。对于丁醇的 4 个同分异构体、戊醇的 8 个同分异构体以及正己醇共 13 种化合物， $\chi$  和 Freundlich 吸附常数之间具有很高的相关性<sup>[50]</sup>：

$$\lg K = 0.888\chi - 1.59 \quad (n=13, r=0.951, s=0.092) \quad (4-85)$$

一般来说，碳氢链有支链时，与直链相比，体积减小，同溶剂水分子的接触面积也减小。水分子互相以氢键连接，溶质分子要溶于水必须破坏水分子之间的氢键。因为含支链的碳氢化合物同水的接触面积小，在水中的溶解度大，在水溶液中稳定性高，所以吸附性能降低。因此，碳氢链有支链时或有环时吸附性能降低。可见，能够定量表示同分异构体结构差异的参数  $\chi$  是很重要的。



$$\chi = 1/\sqrt{1 \times 4} + 1/\sqrt{1 \times 4} + 1/\sqrt{4 \times 1} + 1/\sqrt{4 \times 2} + 1/\sqrt{2 \times 1} = 2.561$$

图 4.16 2,2-二甲基-1-丙醇的分子连接性指数  $\chi$  的计算

#### 4.8.2 吸附等温线的估算方法

上面介绍了有关有机化合物化学结构的各种物理常数和吸附性能的关系，利用这些关系能够估算吸附等温线。设活性炭在有机化合物水溶液中的吸附等温线符合 Freundlich 公式，只要计算出 Freundlich 公式中的两个吸附常数，就

可以估算吸附等温线。因为 Freundlich 公式中的两个常数之间存在式 (4-11) 的关系, 所以, Freundlich 公式也可以像下式那样只用吸附常数  $K_F$  表示, 这样就只需计算  $K_F$  了。

$$\lg W = \lg K_F + (-0.186 \lg K_F + 0.572) \lg C \quad (4-86)$$

虽然这种计算精度并不很高, 但能适用这个公式的化合物很多。这里介绍根据有机性值 [O] 和无机性值 [IO] 估算  $K_F$  的方法。因为 1 个碳原子对吸附的影响和 1 个羟基对吸附的影响刚好大小相等、符号相反, 可以把  $(5[O] - [IO])$  当作估算参数。图 4-17 表示 101 种有机化合物在水处理用活性炭上吸附的估算结果<sup>[51]</sup>。

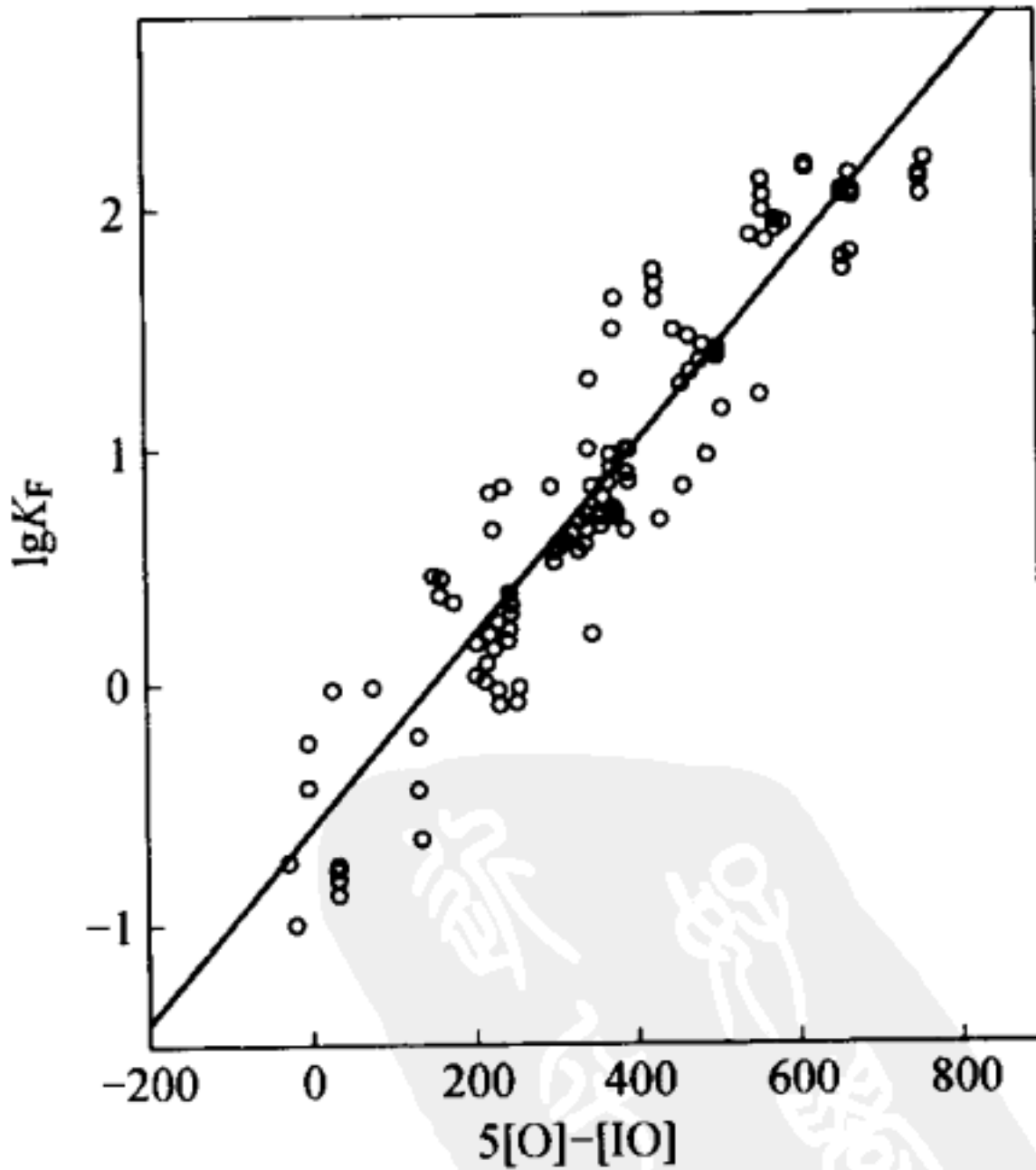


图 4-17 根据有机性值 [O] 和无机性值 [IO] 估算 Freundlich 吸附常数  $K_F$



$$\lg K_F = 0.00397(5[O] - [IO]) - 0.619$$

$$(n=101, r=0.915, s=0.359) \quad (4-87)$$

对于某些憎水性吸附剂，先测量两三种已知 [O] 和 [IO] 值的化合物的吸附等温线，求得  $K_F$  和式 (4-87) 的系数，于是，对其他许多化合物就不必实验测量吸附等温线就能直接估算  $K_F$ 。知道  $K_F$ ，采用式 (4-86) 就能估算任意浓度的吸附量。

### 4.8.3 憎水性吸附剂的细孔结构和吸附性能

决定吸附剂静吸附性能的因素有两个。一个是吸附位数，相当于单位质量吸附剂上的吸附容量，另一个是各个吸附位所具有的吸附力，即吸附位和吸附质之间亲和力的大小。在憎水性吸附时，吸附位数主要取决于吸附剂的比表面积和细孔容积，吸附力由细孔的大小决定。物理吸附的主要吸附力是 van der Waals 作用力中的 London 色散力，因为这是短程相互作用，吸附质分子最好是尽可能接近细孔壁，细孔径大小和吸附质分子尺寸的关系就很重要。在细孔直径比分子直径大的前提下，一般来说，孔径小的，吸附力大。

表 4-6 是亚甲基蓝在 12 种不同孔径分布的活性炭和憎水性吸附树脂上的吸附量<sup>[52]</sup>。亚甲基蓝溶液的体积为 50mL，初始浓度  $C_0$  为 300mg/L，各种吸附剂的加入量都为 50mg，吸附平衡浓度为  $C$ 。 $\lg[(C_0 - C)/C]$  是浓度变化量与平衡浓度比值的对数，具有和  $\lg\alpha$  或  $\lg K_F$  类似的物理意义，这个值越大，表示越容易吸附。吸附剂 [F] 和 [J] 几乎不吸附， $C$  与初始浓度相同。

表 4-6 各种憎水性吸附剂的细孔特性和吸附特性

项 目	比表面积 S/(m <sup>2</sup> /g)	细孔容积 V/(mL/g)	平均细孔直径 D/nm	亚甲基蓝吸附性能	
				C /(mg/L)	lg[(C <sub>0</sub> -C) /C]
[A]	1010	0.568	2.25	0.24	3.10
[B]	850	0.437	2.06	1.29	2.37
[C]	1150	0.697	2.42	0.12	3.40
[D]	978	0.479	1.96	0.40	2.87
[E]	1420	1.46	4.11	0.22	3.13
[F]	300	0.724	9.65	300	—
[G]	260	0.161	2.48	298	-2.17
[H]	640	0.464	2.90	152	-0.0116
[I]	860	0.549	2.55	20	1.15
[J]	725	1.29	7.11	300	—
[K]	390	0.232	2.38	292	-1.56
[L]	700	0.417	2.38	119	0.182

注：[F] 和 [J] 是苯乙烯和二乙烯苯共聚物的多孔性树脂，其他都是碳吸附剂。

除了 [F] 和 [J] 外，其余 10 种吸附剂对亚甲基蓝的吸附性能和比表面积 S、平均细孔直径 D 的关系为：

$$\lg[(C_0 - C)/C] = 0.00644S - 1.23D - 0.935$$

$$(n=10, r=0.990, s=0.327) \quad (4-88)$$

可见，相关系数很大，憎水性吸附剂的吸附性能可以用 S 和 D 表示。S 越大、D 越小，吸附性能就越高。将吸附剂 [F] 和 [J] 的 S 和 D 值代入到式 (4-88) 中，C 值都等于 300，表明式 (4-88) 对 [F] 和 [J] 也成立。

## 4.9 高分子吸附

高分子溶液的吸附性质往往具有高分子的特征。高分子吸附与前面介绍的低分子吸附不同，是所有吸附中的一个特殊现象。高分子吸附广泛应用于许多工业领域，本节介绍高分子吸附的特征和基本处理方法。

### 4.9.1 吸附形态

链状高分子吸附时，只要高分子的任何一个链节<sup>●</sup> (segment) 被吸附，那么整个高分子就被吸附，即使是相同程度的吸附作用，也存在各种不同的吸附形态。此外，还由于链的结合强度不同和接枝共聚物、嵌段共聚物的单体排列不同，也有各种吸附形态。图 4-18 是高分子的各种吸附形态<sup>[53]</sup>。

图 4-18 (a) 是被人们广泛接受的模型，即使吸附力弱，在表面浓度升高时也发生这种吸附。图 4-18 (b) 是高分子链的一端被吸附，这时需要像化学键那样结合很强的链节。高分子链通过有机硅烷偶合剂接枝在无机物表面就是这种情况，也许这不能叫做吸附。图 4-18 (d) 是几乎所有高分子的链节全部被吸附。例如由于吸附力很强，在极低浓度下发生的吸附就是这种情况。

为了通过实验弄清吸附高分子链的结构，至少需要求得如下 7 个量：①单位面积上的吸附量  $A$ ；②高分子直接同表面接触的链节数  $n$  和聚合度  $P$  的比值  $p = n/P$ ；③表面吸

---

● 在链状高分子键轴转动的微观布朗运动中，从统计的观点看，这是分子内的几个单体一起运动，这种一起运动的几个单体叫链节。链节能够表示分子形态随着时间的变化。

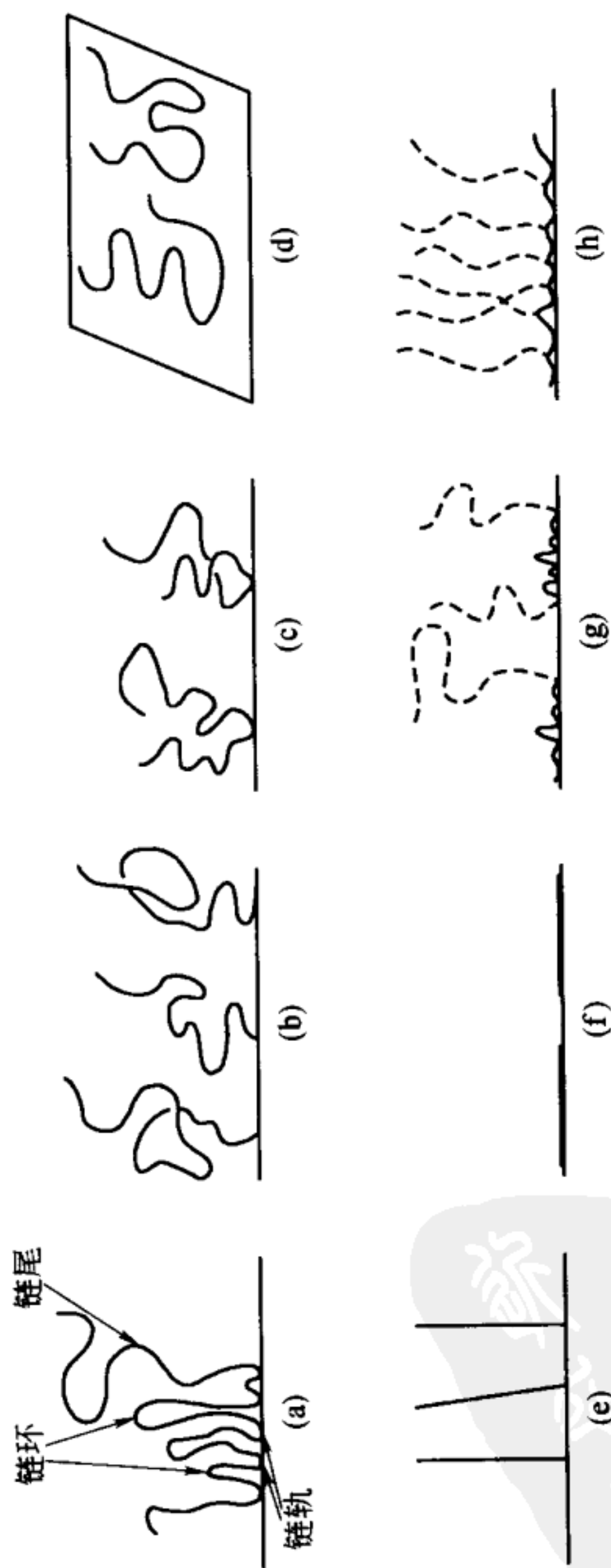


图 4-18 吸附高分子链的各种形态

[高橋彰, 川口正美, 日本ゴム協会誌, 60, 231 (1987)]

- (a) 均聚物 (链环-链轨-链尾模型); (b) 末端吸附 (链尾); (c) 单点吸附 (两个链尾或链尾-链轨-链尾); (d) 平躺吸附; (e) 刚直链垂直吸附; (f) 刚直链平躺吸附; (g) 嵌段共聚物链环-链轨-链尾吸附, 左为

AB 型, 右为 ABA 型; (h) 接枝共聚物的锯齿形吸附

附位的覆盖率  $\theta$ ；④吸附层厚度  $t$ ；⑤吸附层中的链节分布；⑥高分子和溶剂之间的相互作用参数  $\chi$ ，⑦高分子和吸附剂表面的相互作用参数  $\chi_s$ 。下面介绍这些主要参数的测量实例和高分子的吸附特征。

## 4.9.2 高分子吸附特征

高分子吸附与低分子吸附不同，具有如下特征<sup>[53,54]</sup>。

① 高分子往往与吸附剂界面的亲和力非常大，吸附等温线的形状一般在低浓度就急剧上升并迅速达到饱和，有时甚至在极低浓度就达到饱和。

对摩尔分数为  $x$  的低分子理想溶液，从溶液中拉出分子所需要的自由能为  $kT \ln x$ 。设吸附能的大小为  $kT$ ，当浓度  $x > 1/e$  时发生吸附。这个浓度值约为 30%。可是，由  $N$  个链节组成的高分子平躺吸附在表面时，总吸附能为  $NkT$ ，在  $x$  为  $(1/e)^N$  的极低浓度时就发生吸附。

图 4-19 和图 4-20 是高分子吸附的典型例子<sup>[55]</sup>。随着高分子浓度的增加， $p(=n/P)$  从 1 迅速减小，与此相反， $\theta$  则迅速增加。吸附量  $A$  和吸附层厚度  $t$  也在低浓度下急剧上升，吸附量迅速达到饱和。 $p$  近似为 1 以及  $A$ 、 $t$  很小表明从极稀溶液中吸附的高分子是以平躺状态或以小链环和链轨的形式吸附在表面。浓度增加，到达表面的高分子数增加 ( $A$  变大)，发生吸附位竞争，链环和链尾变大，厚度增加，直至达到一定值。吸附等温线表观上符合 Langmuir 公式。

② 吸附量随着溶剂的溶解力的下降（高分子的溶解度下降）而增加。

③ 在不良溶剂（poor solvent）中，吸附量随着分子量

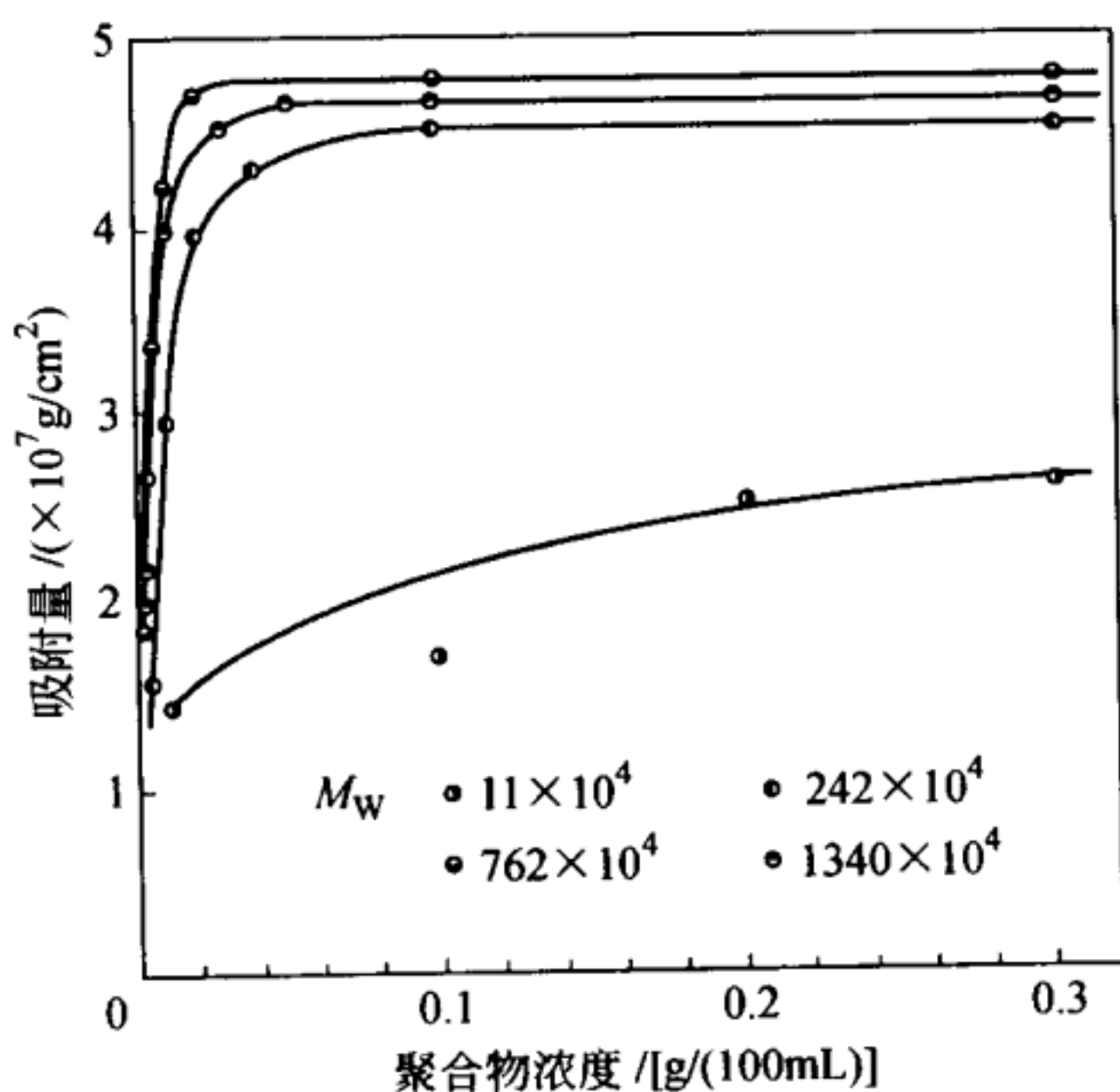


图 4-19 聚苯乙烯的环己烷溶液在铬板上的吸附等温线 (35°C)  
[高橋彰, 高分子, 32, 185 (1983)]

的增加而增加。在良溶剂 (good solvent) 中, 吸附量与分子量的关系不大。

④ 吸附层厚度在  $\Theta$  溶剂<sup>①</sup>中与分子量的平方根成正比, 在良溶剂中与分子量的 0.4 次方成正比。即使吸附量与分子量无关, 吸附层厚度也随着分子量的增加而增加。

⑤ 温度的影响小甚至没有。

⑥ 稀释溶液很难甚至不能使已吸附的高分子脱附。但是已吸附的高分子能被其他高分子或低分子量的溶质置换。

①  $\Theta$  溶剂是指在高分子溶液浸透压公式中第二 Virial 系数为 0 的溶剂。——译者注

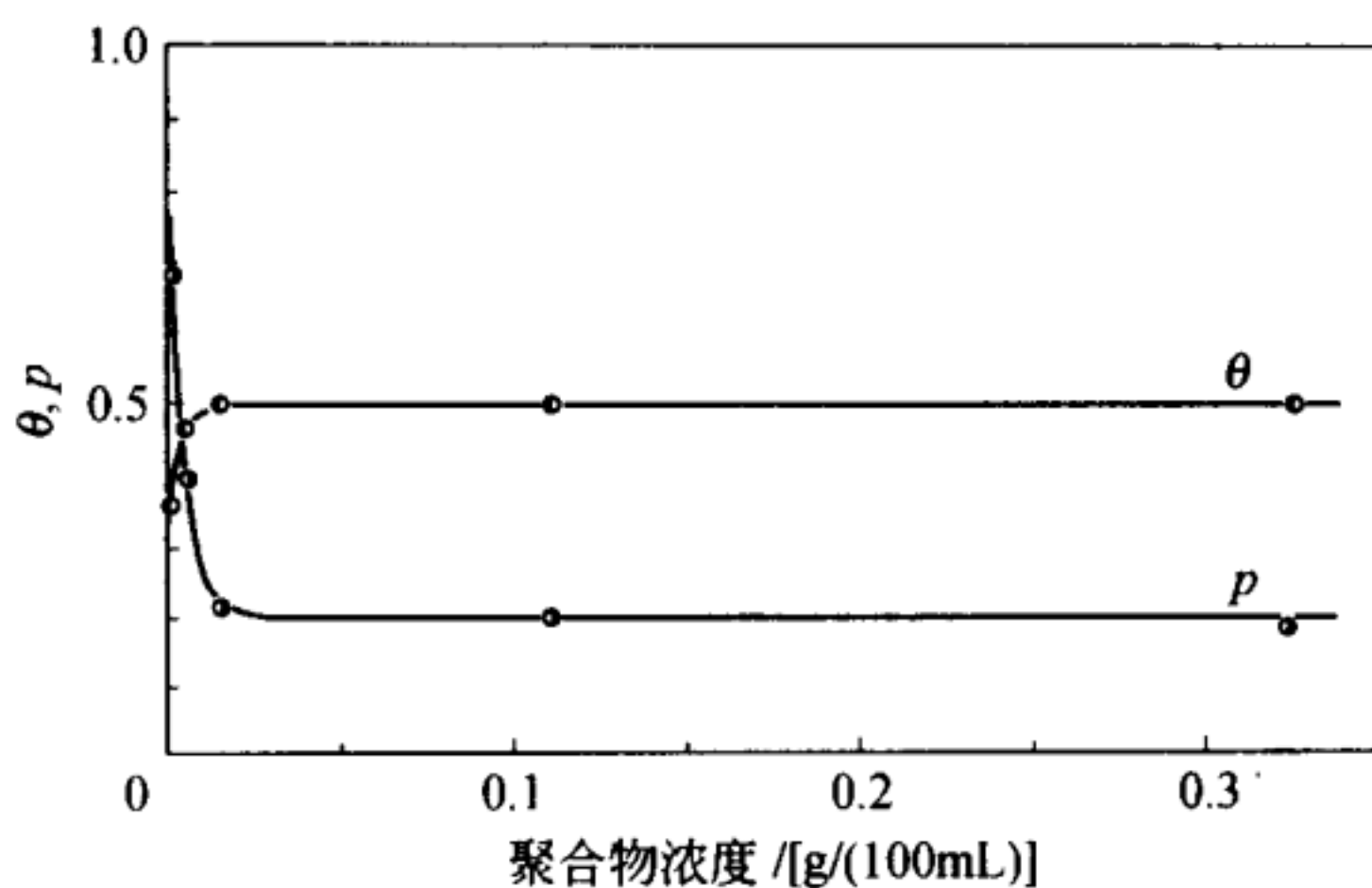


图 4-20  $\theta$ 、 $p$  与浓度的关系

[高橋彰, 高分子, 32, 185 (1983)]

聚丁二烯 ( $M_w: 37.3 \times 10^{-4}$ )-环己烷-Acrosil 130 二氧化硅

⑦ 高分子的吸附速度比低分子慢。

### 4.9.3 蛋白质吸附

掌握蛋白质在高分子表面的吸附行为对于化妆品、食品、清洗和生物医学领域都是很重要的，特别是人工脏器的抗血栓医疗材料的分子设计上必须解决血浆蛋白质的吸附问题。

各种吸附条件对蛋白质吸附的影响很大<sup>[56]</sup>。pH 值的影响很大，如许多蛋白质在等电点附近的 pH 值下吸附量最大，但是在蛋白质的立体结构稳定的情况下如像牛胰核糖核酸酶那样，pH 值和离子强度对吸附的影响不大。此外，在 pH 值改变高分子表面的带电状况时，蛋白质和表面之间的静电斥力或引力也会影响吸附。温度也影响蛋白质的吸附，

如人血浆白蛋白在聚苯乙烯 (PS) 乳剂上的吸附量随着温度的上升而增大<sup>[57]</sup>。

高分子表面的化学性质对吸附的影响也很复杂。表面亲水性不同的膜 (聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、聚乙烯) 吸附牛血清白蛋白 (BSA) 的实验表明, 表面憎水性越大, 吸附量就越大。但是即使材料表面憎水, 如果表面也憎油, 吸附量也不太大, 例如聚四氟乙烯<sup>[58]</sup>。

蛋白质的吸附形态和排列方式主要对酶和免疫反应很重要<sup>[56]</sup>。PS 乳剂吸附 BSA 时, 在等电点附近以及离子强度很大的情况下, 在很宽的 pH 范围内以 “side-on” 吸附。血纤维蛋白原在憎水性表面以 “end-on” 吸附, 在亲水性表面以 “side-on” 吸附。

蛋白质吸附在固体表面后, 或多或少有些变形或变性。例如, BSA 吸附在由聚阳离子和聚阴离子组成的膜上时, 膜表面上聚阴离子过剩或呈中性时, 吸附量低, BSA 分子中  $\alpha$ -螺旋的含量降低也很小; 膜表面上聚阳离子过剩时, 吸附量大, BSA 分子中  $\alpha$ -螺旋的含量急剧下降, 界面性质的变化也大。根据测量蛋白质在聚左旋丙交酯 (poly-L-lactide) 微胶囊上的吸附量和微胶囊吸附蛋白质的  $\zeta$  电位发现, 蛋白质的分子结构发生了重排, 使得蛋白质的憎水部位能够与微胶囊的憎水性部位接触。对于血纤维蛋白原, 吸附导致蛋白质分子的电荷分布发生了重排, 蛋白质吸附层的外部 (与水相接触部分) 带正电荷, 内部 (与微胶囊接触部分) 带负电荷。加热改性的 BSA 在 PS 乳剂上的吸附量与未改性的 BSA 比较, 在很宽 pH 值范围内都显著增加。一般认为这是由于改性使蛋白质分子表面出现了憎水性大的成分。



## 参考文献

- 1) G. Scatchard, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **51**, 660 (1949).
- 2) J. Steinhardt, J.A. Reynolds, "Multiple Equilibria in Proteins", Academic Press (1969).
- 3) J.J. Kipling, "Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes", Academic Press (1965).
- 4) I. Abe, K. Hayashi, T. Hirashima, M. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6452 (1982).
- 5) I. Abe, K. Hayashi, T. Hirashima, M. Kitagawa, *Colloids and Surfaces*, **8**, 315 (1984).
- 6) I. Abe, T. Hirashima, *Kagaku To Kogyo (Osaka)*, **61**, 82 (1987).
- 7) W.J. Weber, Jr., "Physicochemical Processes for Water Quality Control", Wiley, (1972).
- 8) O. Redlich, D.L. Peterson, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1024 (1959).
- 9) C.J. Radke, J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 445 (1972).
- 10) A. Deryto-Marczewska, M. Jaroniec, "Surface and Colloid Science," Vol. 14, E. Matijevic, Ed., Plenum (1987) p. 353.
- 11) M. Polanyi, *Verh. Deut. Physik. Ges.*, **18**, 55 (1916).
- 12) M. Manes, L.J.E. Hofer, *J. Phys. Chem.*, **73**, 584 (1969).
- 13) 日本化学会編, "実験化学講座 3 分子構造の決定", 丸善(1957)p. 51.
- 14) R.A. Keller, B.L. Karger, L.R. Snyder, "Gas Chromatography 1970", R. Stock, Ed., Institute of Petroleum (1971).
- 15) I.H. Suffet, M.J. McGuire, "Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase", Vol. 1, Ann Arbor Science, Ann Arbor (1981).
- 16) 安部郁夫, 立本英機, 幾田信生, 平嶋恒亮, *Chem. Express*, **3**, 267 (1988).
- 17) C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 755 (1974).
- 18) 黒木直彦, "染色理論化学", 横書店(1966)p. 73.
- 19) G. Schay and L.G. Nagy, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **50**, 207 (1966).
- 20) J.A.V. Butler, C. Ockrent, *J. Phys. Chem.*, **34**, 2841 (1930).
- 21) J.S. Jain, V.L. Snoeyink, *J. Water Polut. Cont. Fed.*, **45**, 2463 (1973).
- 22) W. Fritz, E.U. Schlünder, *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1279 (1974).
- 23) C.J. Radke, J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, **18**, 761 (1972).
- 24) 河添邦太郎, 化学工学, **39**, 414 (1975).
- 25) 北川浩, 鈴木謙一郎, "吸着の基礎と設計", 横書店, (1977).
- 26) 柳井弘, "吸着工学要論", 共立出版, (1977).
- 27) 橋本健治, "吸着剤", 経営開発センター, (1976).
- 28) H. Dünwald, C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, **B24**, 53 (1934).
- 29) 小森正樹, 浦野絃平, 中井敏博, 日化, **1974**, 1795.
- 30) 八木徹也, 志水一字, 内本建一, 前田捷三, 工化, **68**, 335 (1965).
- 31) A.H. Hirschler, T.S. Meters, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 193 (1955).
- 32) G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2836 (1947).
- 33) 安部郁夫, 林勝巳, 北川睦夫, 油化学, **25**, 145 (1976).
- 34) 北川浩, 公害, **10**, 11 (1975).
- 35) C.E. Dryden, W.B. Kay, *Ind. Eng. Chem.* **46**, 2294 (1954).
- 36) 橋本健治, 三浦孝一, 永田信治, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **8**, 367 (1975).
- 37) M. Suzuki, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **8**, 379 (1975).
- 38) M. Suzuki, T. Fuzii, *AIChE J.*, **28**, 383 (1982).
- 39) I. Abe, K. Hayashi, M. Kitagawa, T. Urahata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1899 (1979);

- 53, 1199 (1980).
- 40) I. Abe, K. Hayashi, M. Kitagawa, *Carbon*, **21**, 189 (1983).
  - 41) I. Abe, K. Hayashi, M. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 687 (1982).
  - 42) H.P. Meissner, *Chem. Eng. Progr.*, **45**, 149 (1949).
  - 43) A. Leo, C. Hansch, D. Elkins, *Chem. Rev.*, **71**, 525 (1971).
  - 44) I. Abe, H. Kamaya, I. Ueda, *J. Pharm. Sci.*, **77**, 166 (1988).
  - 45) 藤田稔, 赤塚政美, “系統的有機定性分析(純粹物編)”, 風間書房 (1970).
  - 46) 甲田善生, “有機概念図”, 三共出版(1984).
  - 47) 安部郁夫, 表面, **22**, 568(1984).
  - 48) 安部郁夫, 立本英機, 幾田信生, 平嶋恒亮, 科学と工業, **63**, 96(1989).
  - 49) L.B. Kier, L.H. Hall, W.J. Murray, M.J. Randic, *J. Pharm. Sci.*, **64**, 1971 (1975).
  - 50) I. Abe, K. Hayashi, T. Hirashima, M. Kitagawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 201 (1983).
  - 51) 安部郁夫, 幾田信生, 立本英機, *Chem. Express*, **6**, 367 (1991).
  - 52) I. Abe, K. Hayashi, T. Hirashima, M. Kitagawa, N. Kuroki, *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 572 (1983).
  - 53) 高橋彰, 川口正美, 日本ゴム協会誌, **60**, 231(1987).
  - 54) G.J. Fleer, J. Lyklema, “Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface”, G.D. Parfitt, C.H. Rochester, Ed., Academic Press (1983) p. 155.
  - 55) 高橋彰, 高分子, **32**, 185(1983).
  - 56) 白浜博幸, 表面, **27**, 29(1989).
  - 57) W. Norde, J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 257 (1978).
  - 58) Y. Ikada, *Adv. Polym. Sci.*, **57**, 103 (1984).





## 第 5 章

---

# 吸附等温线的测定方法

---

吸附等温线是研究固体表面状态和孔结构不可缺少的工具，因此必须充分重视吸附等温线的测定方法及其测定条件。

### 5.1 试样预处理

固体表面的性质与试样的预处理条件紧密相关，必须仔细研究并控制预处理条件，防止在预处理过程中改变固体的表面性质和内部结构。因此，要求预先详细了解试样的性质。如对于微孔物质，由于微孔内吸附势非常大，连氮气也能被吸附。比表面积测定中使用的氮气能很强地吸附在沸石等复杂氧化物和氢氧化物的酸性位置。氧化铝的

相变化很复杂。对具有孔结构的物质，预处理温度过低，不能充分除去吸附水和孔内的其他吸附分子；温度过高，容易发生羟基间的缩聚脱水，或发生烧结引起孔和表面的变化。因此，需要选择合适的温度进行预处理。最好是利用第6章介绍的热分析等方法预先掌握吸附质的脱附温度、试样的结构变化温度、相转移温度、分解温度，确定最佳预处理条件。

除了质量管理等特殊情况下，测定气相吸附量和液相吸附量时都必须确定预处理条件，使试样上原来吸附的分子完全脱除，或者预先吸附一定量的某种吸附质。预处理条件因试样而异，下面介绍预处理时的一般注意点。

### 5.1.1 预处理的保护气氛

对容易发生氧化还原等表面反应的试样以及要求严格脱除原来吸附分子的试样（如金属粉末和活性炭），预处理时需要采用高真空或高纯氮、高纯氦等惰性气体。粉末试样在抽真空太快时，由于粉末内部包含的气体突出，容易发生粉末飞散。这不仅减少了试样质量，而且细粉末还会进入到压力计等真空测量系统内，降低体系的真空度，且很难清除干净。为了防止发生这种情况，可以预先干燥试样，控制除气和升温速度不要太快，还可在试样上方装过滤器以防万一。

### 5.1.2 抽真空

除气时间要足够长。对于沸石、活性炭和硅胶等多孔体，微孔内的吸附物质完全扩散到孔外需要很长的时间，必

须保证充足的除气时间。试样附近的真空度一般低于真空泵的真空度，当压力计安放在真空泵附近时，更要注意这种差别。因此，要求排气管短，内径大，充分除气，切实保证真空度。油旋转泵要使用抗污油，并定期更换抗污油。真空泵与试样之间要设置液氮浴，使油蒸气不扩散到试样中，防止污染试样；从试样过来的气体不进入到油中，防止这些气体降低油的蒸气压。液氮浴使用前要清洗干净，如条件允许，预处理和吸附测定最好分别使用不同的真空管线。高真空时最好使用不需油的分子涡轮泵。此外，由于吸附水的脱附可能在孔内引发表面水热反应，因此要控制真空除气速度，保持加热温度和除气速度的平衡，最好采用计算机程序控制除气和升温的速度，防止发生水热反应。

### 5.1.3 气体净化

试样在空气、氮气中加热处理时，脱附速度慢。实验室的空气中往往含有二氧化碳、水蒸气和有机气体，因此必须在含有这些污染气体少的地方处理试样。特别是工业吸附装置中，吸脱附过程反复进行，更需要净化空气。市售高压气体中有时也含有水和灰尘。

### 5.1.4 测定试样的质量

由于上述各种原因，在预处理操作过程中试样质量会减少。质量减少在吸附量测量中产生的误差最大。预处理过程中必须使用与吸附量测定相同的容器，在测量已预处理的试样质量时不要让试样暴露在大气中，连容器一起测重。

### 5.1.5 容量法和重量法

在测定气相吸附量的方法中，容量法 (volumetric method) 是根据气体容积和压力的关系测量吸附量，重量法 (gravimetric method) 是根据试样重量的变化测量吸附量，它们各有优缺点，应该很好地掌握。

#### (1) 容量法

在容量法中，用  $P$  表示压力， $V$  为 1mol 气体的容积， $T$  为热力学温度， $R$  是气体常数。对于常压吸附，根据理想气体状态方程：

$$PV = RT \quad (5-1)$$

对于高压吸附，根据 Virial (维里) 方程：

$$PV/RT = 1 + B_2/V + B_3/V^2 + \dots \quad (5-2)$$

$B_2$  和  $B_3$  是 Virial 系数。或者根据真实气体状态方程 (van der Waals 方程)：

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \quad (5-3)$$

$a$ 、 $b$  为常数。根据吸附前后的压力变化选择合适的公式。

当分子量越大、压力越高时，方程 (5-1) 和方程 (5-2) 或方程 (5-3) 之间的差别就越大，这时必须采用方程 (5-2) 或方程 (5-3)。在测量低分子量的气体吸附时，容量法的灵敏度比重量法高。尽管容量法的原理看起来简单，但容积、压力、真空泄漏、容器壁上的吸附等许多意外因素都容易增大测量误差，因此，测定时必须充分注意。

#### (2) 重量法

重量法是根据吸附前后试样的重量变化求吸附量。对于低分子量的吸附质，重量法的测量误差比容量法大，对于高

分子量的吸附质，重量法的测量误差减小。产生误差的原因有试样温度、浮力、对流和吸附气体的非理想性等。因为测量试样挂在天平上，温度传感器不能接触试样，因此，对于非室温时的吸附测量，试样温度和恒温槽的温度差别大，试样因吸附有时放热，所以特别不希望在真空和低温时测量。过去的电子天平虽然灵敏度高，但由于使用了金属和绝缘覆盖层，容易被腐蚀。全石英天平虽然灵敏度不那么高，但如果使用带聚四氟乙烯密封圈的旋塞，能测定除氟化氢以外的几乎所有气体。使用最近开发的磁悬浮天平，通过选择不同的试样池材质，能够进行腐蚀性吸附质和腐蚀性吸附剂的吸附测量，具有测量温度范围大（从低温到高温）和压力范围宽的优点，还能扩大到密度测量、热分析和材料腐蚀性的测量。

容量法和重量法都要求温度传感器的温度等于试样温度。温度传感器要尽量放在试样附近。在气相吸附量的测定中，粉末和多孔体的传热性差，加之在预处理和吸脱附时放热或吸热，因此必须保证粉末的实际温度（试样内的温度分布）等于希望的吸附温度。为了快速进行预处理和达到吸附平衡，要精心设计试样池以加速吸附质向试样内部扩散，使温度迅速达到平衡。

如第 2 章所述，对吸脱附速度慢的微孔物质等吸附剂，在低压区，每次导入的气体要尽可能少，防止吸附质堵塞微孔入口，让吸附质顺利地向孔内扩散。如果一次导入大量气体，吸附质很难扩散到孔内，只是假平衡，从而得到错误的等温线。因此，必须选择足够长的平衡时间，确保达到吸附平衡。特别在自动吸附测量装置中，更加需要注意选择合



适的平衡参数。

### 5.1.6 双组分混合气体中各个单组分吸附等温线的同时测定

在容量法中，吸附质的摩尔数用  $N$  表示，重量法中吸附质的重量用  $M$  表示。各组分的分子量为  $M_1$ 、 $M_2$ ，摩尔数为  $n_1$ 、 $n_2$ 。

$$N = n_1 + n_2 \quad (5-4)$$

$$M = n_1 M_1 + n_2 M_2 \quad (5-5)$$

根据这两个公式，利用 5.3.3 的磁悬浮天平同时进行容量法和重量法测定，若  $M_1 \neq M_2$ ，就能计算  $n_1$  和  $n_2$ 。

## 5.2 容量法测量装置

基于容量法的吸附测量装置是日本的工业标准方法，也是世界各国的标准测定方法，因而被广泛使用，有多种形式。吸附测量通常很费时间，所以自动测量装置也已经商品化了。下面介绍容量法的测量原理。图 5-1 是容量法吸附量测量装置的示意。

由压力传感器 A、真空阀 B、C、D（电磁阀或聚四氟乙烯旋塞，除非需要，否则最好不使用涂润滑脂的旋塞）包围的容积叫做死容积（dead or void space）。死容积应尽可能小，其值对系统测量误差的影响很大，必须精确测定。预先精确测量真空阀 C 以下的空试样池 E 的容积。测量时，在 E 中装满汞，由汞的重量求得 E 的容积，或采用国家规

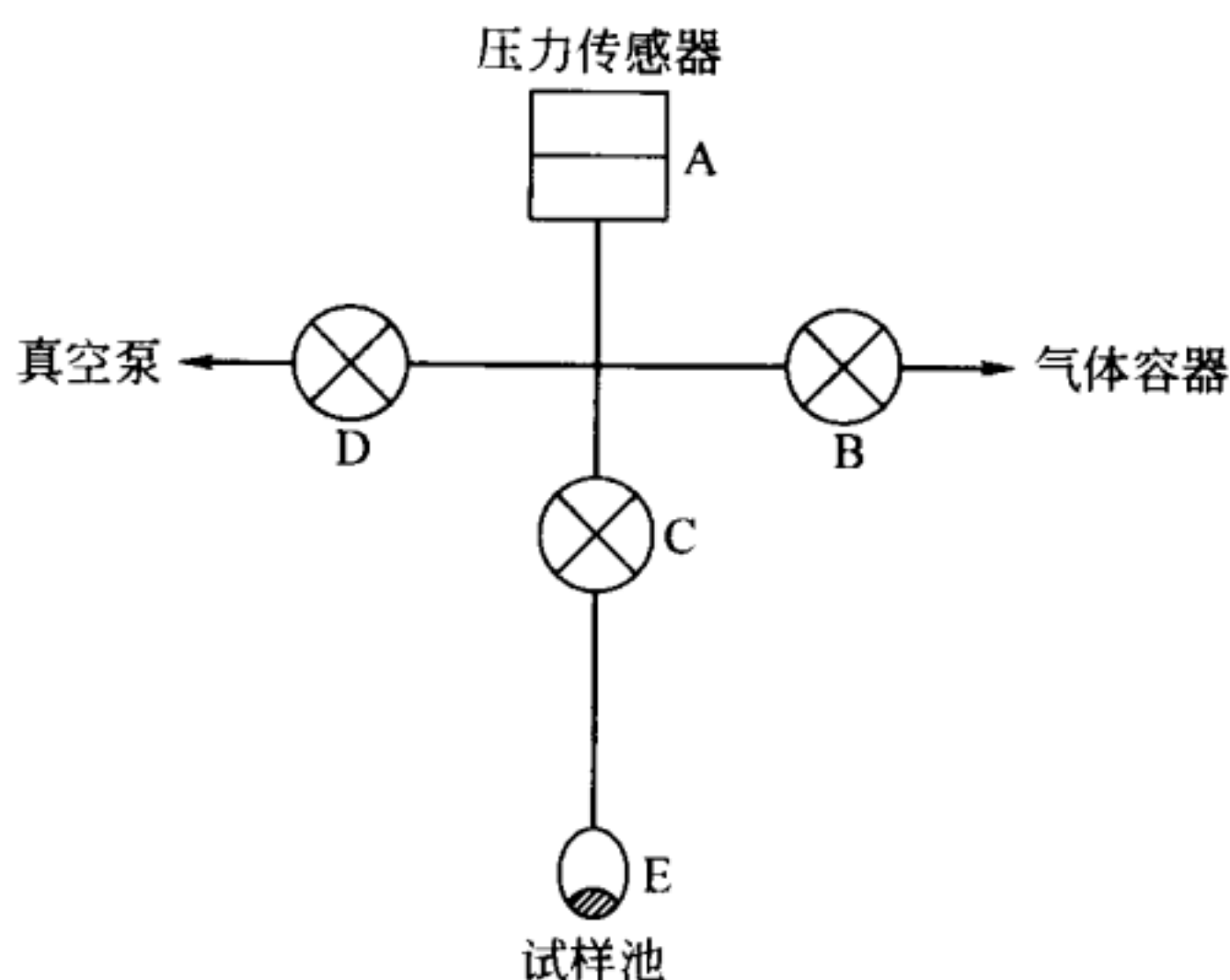


图 5-1 容量法吸附量测量装置的示意

定的容积标定容器测定。装好空试样池或基准容器，打开真空阀 C、D，抽真空；然后关闭真空阀 C、D，打开 B，导入氮气，氮气压力为  $P_b$ 。然后关闭 B，打开 C，让压力降到  $P_a$ 。设基准容积为  $V_c$ ，由式 (5-6) 求 ABCD 间的死容积  $V_d$ 。

$$V_d = P_a(V_d + V_c)/P_b \quad (5-6)$$

压力传感器最好采用误差为  $\pm 10^{-6}$  Torr (1 Torr = 133.322 Pa) 的电容器型高精度绝对压力传感器 (参照 5.2.2)，它的振动膜采用耐蚀金属。在吸附量很小时，需要对由传感器薄膜弯曲引起死容积  $V_d$  的变化进行校正。在试样池中装入吸附剂试样后，需要从  $V_c$  中减去试样体积  $V_x$ 。试样体积  $V_x$  由试样质量除以密度求得。当每次测量的试样密度都不同时 (如活性炭)，也可在试样池中装入测量试样，导入在吸附温度 (例如液氮温度) 下不能吸附的氮气，用上

面测量死容积  $V_d$  的方法测得  $V_x$ 。

下面说明在液氮温度下测定氮吸附量的方法。在试样池中装入试样，预处理。然后关闭真空阀 C，把试样池浸入到液氮内一定深度。在 ABCD 间导入氮气，氮气压力为  $P_1$ 。打开 C，氮气向试样池内膨胀，试样吸附氮气，压力下降。当达到吸附平衡时，压力不再变化，这时的压力为  $P'_1$ 。设  $T$  为测量死容积  $V_d$  时的温度， $T_c$  为试样池的温度， $R$  为气体常数， $V_e = V_c - V_x$ ，则吸附的氮气摩尔数  $n_1$  为：

$$n_1 = P_1 V_d / RT - P'_1 V_d / RT - P'_1 V_e / RT_c \quad (5-7)$$

把吸附的氮气摩尔数变为标准状态 [stp, 273.2K, 1atm(101325Pa)] 时的体积  $V_1$  ( $\text{cm}^3$ )，则  $n_1 = (V_1/R)(760/273.2)$ ，于是，

$$V_1 = P_1 V'_d - P'_1 (V_d + V'_e) \quad (5-8)$$

$V'_d$  和  $V'_e$  由下述公式给出：

$$V'_d = (V_d/T) \times (273.2/760), V'_e = (V_e/T_c) \times (273.2/760) \quad (5-9)$$

再测量第 2 个点。关闭 C，导入或抽出氮气，压力变为  $P_2$ 。然后打开 C，压力降低或升高。测量达到吸附平衡或脱附平衡时的压力  $P'_2$ ，这时的吸附量  $V_2$  为：

$$V_2 = [P_1 V'_d + (P_2 - P'_1) V'_d] - P'_2 (V'_d + V'_e) \quad (5-10)$$

连续进行  $n$  次操作，在平衡压力  $P_n$  时的吸附量或脱附量  $V_n$  为：

$$V_n = [P_1 V'_d + (P_2 - P'_1) V'_d + \dots + (P_n - P_{n-1}) V'_d] - P'_n (V'_d + V'_e) \quad (5-11)$$

中括号内的部分是导入到装置内的总氮体积，最后一项是没有吸附的、被留在气相中的氮体积。

引起容量法测量误差的原因很多，主要有压力传感器的精度、死容积测量精度、真空泄漏、试样温度和冷却剂液面的变化。在试样比表面积小或吸附量少时，必须尽可能减小死容积。

### 5.2.1 试样池

要提高测量灵敏度必须尽量减小死容积，并把死容积部分的温度维持一定。当试样量较多时，在预处理和吸附过程中，试样池壁附近的温度和试样池中心的温度不同，导致吸附和脱附的不均匀，试样量多也是预处理抽气时试样飞溅的原因。吸附过程放热，导致试样温度上升，对导热性差的试样，恢复到吸附温度很费时间，使吸附平衡时间变长，因此要注意选择试样用量，并把吸附剂摊平在试样池内。

### 5.2.2 压力传感器

容量法的吸附量测量精度与压力测量精度直接相关，因此，要采用高精度的压力测量方法。过去使用有毒的汞压力计或油压力计，最近一般使用高精度的电容器型压力传感器。如图 5-2 所示，压力计部分由 Inconel（因康镍）薄膜隔成两个室。这种压力计有绝对压力型和压力差型。绝对压力型的图 5-2 (a) 室保持在  $10^{-7}$  Torr ( $1\text{Torr}=133.322\text{Pa}$ ) 的真空。薄膜上有块陶瓷片，在陶瓷片上沉积两个同心圆金属电极，由薄膜和两个金属电极构成两个电容器，这两个电容器并联。当图 5-2 (a) 和图 5-2 (b) 两室产生压力差时，薄膜弯曲（图 5-2 的虚线），在膜中心和膜边缘的两个电容器的电容量发生变化。于是，桥式电路（电容器是其中的一

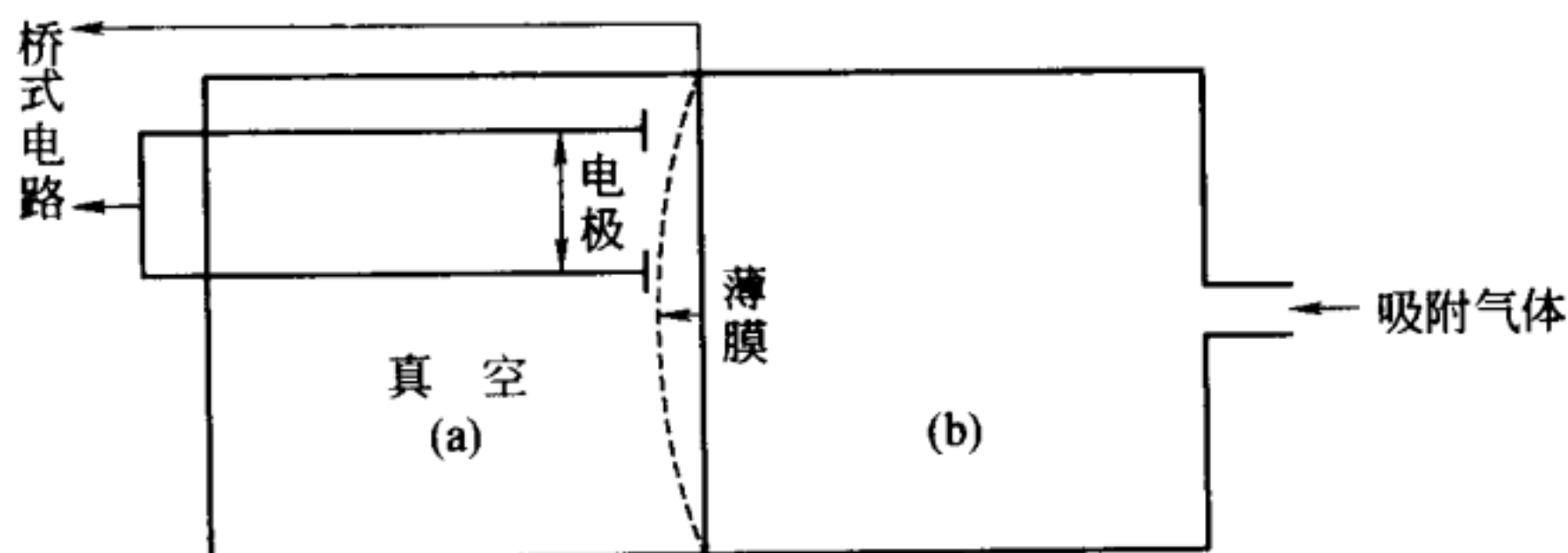


图 5-2 电容器型压力传感器（测定绝对压力）

部分) 的阻抗发生变化, 它输出的直流信号就反映了压力的变化。对最大测量压力为 1Torr (133.322Pa) 的传感器, 它的测量灵敏度为  $1 \times 10^{-6}$  Torr (1Torr = 133.322Pa), 薄膜最大弯曲为 0.3mm。但是, 由于温度变化引起材料膨胀或收缩, 传感器的几何结构发生改变, 所以温度每变化  $1^{\circ}\text{C}$ , 产生的误差约为最大测量压力的 0.004%。因此, 在高精度测量时, 压力传感器也要恒温。此外, 测量精度还可能随时间变化, 最好每年校正一次。有些传感器还耐气体腐蚀, 这时必须知道可测量的气体。电容器型压力传感器的预热时间需要 1 天。半导体应变型传感器的测量精度低很多, 但价格便宜, 可作为辅助方法使用。

### 5.2.3 液氮面的控制

氮和氦等低沸点的气体吸附采用液氮恒温。由于吸附测量过程中液氮蒸发, 液氮的液面降低, 试样池浸在液氮里的高度减小, 产生测量误差。实验中要想办法防止发生这种现象。例如, 用多孔性物质作成夹套包住试样池的上部, 使得即或液氮蒸发也因液氮毛细管上升保持液面在一定位置。还

可以采用自动补给液氮的方法。在图 5-3 (a) 和图 5-3 (b) 中, 由温度传感器 A 和电磁阀 B 控制液面。在图 5-3 (a) 中, 当液面下降时, 热电偶脱离液氮, 温度上升, 使电磁阀关闭。液氮瓶 D 中的液氮蒸发导致压力增加, 液面就上升。在图 5-3 (b) 中, 为防止从液氮瓶 D 供给液氮的管子和试样管周围结冰, 需要使用双层真空管进行隔热。冷却剂的温度 (如液氮等) 也不一定是文献中 1atm (101325Pa) 时的沸点, 可能因大气压变动和局部过热发生变化, 需要及时校正。

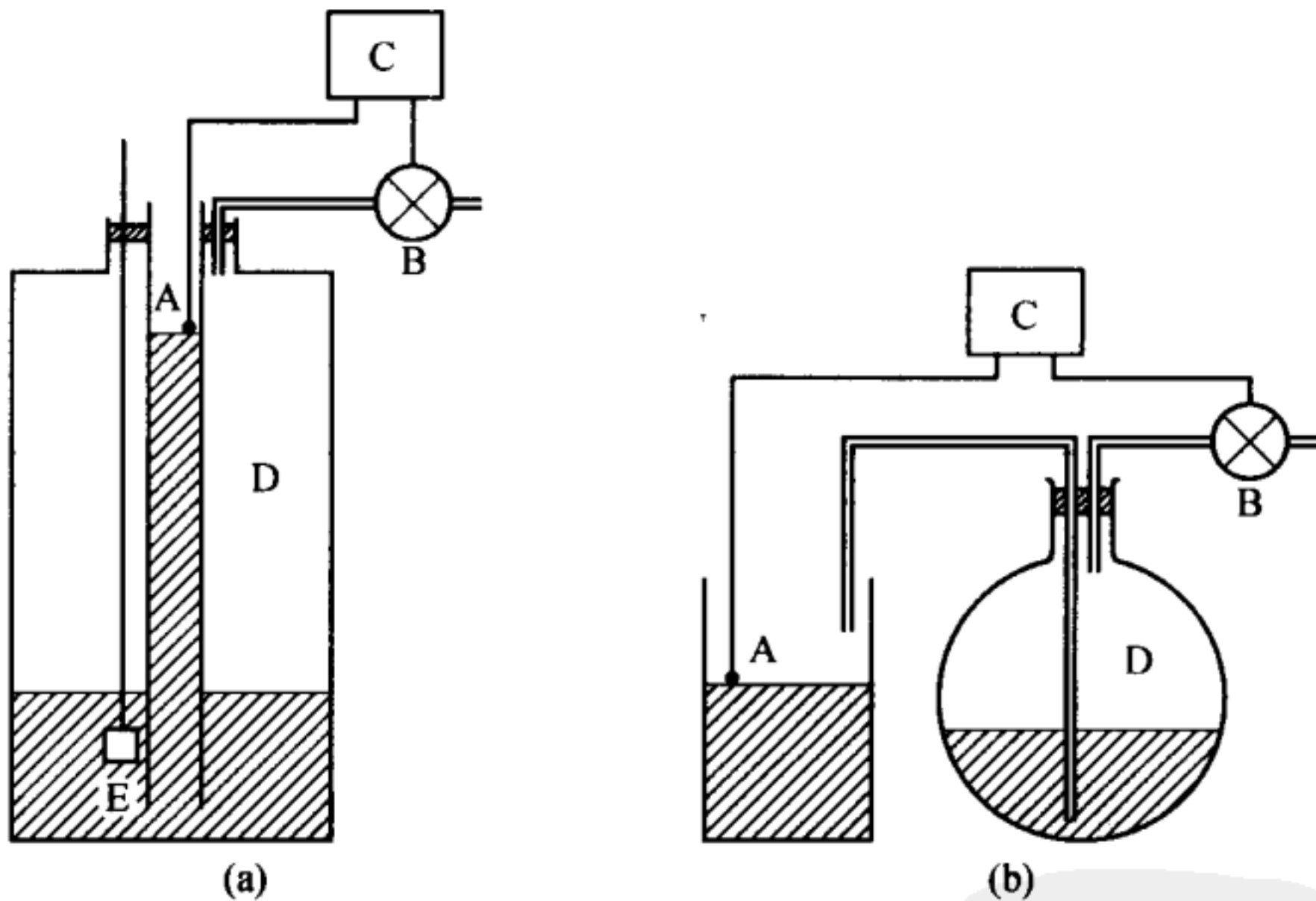


图 5-3 液氮液面的控制方法

A—热电偶; B—电磁阀; C—继电器; D—液氮瓶;  
E—调节液氮蒸发的加热电阻丝

#### 5.2.4 气体非理想性的校正

用式 (5-8) 计算吸附量时, 假定了吸附质气体是理想

气体。但是，当吸附质的温度很低或压力很高时，气体的非理想性增加。因此在把试样池内的死容积换算为标准状态时，需要校正气体的非理想性。对大气压以下的超临界气体，可做如下校正。

$$V_x^* = V_x(1 + \alpha P) \quad (5-12)$$

$V_x^*$  是校正后的体积； $\alpha$  是常数，表 5-1 给出了各种气体的  $\alpha$  值<sup>[1]</sup>。压力的单位为 Torr (1Torr=133.322Pa)。

表 5-1 气体的非理想性常数  $\alpha$

气 体	温度/K	$\alpha$
氮	77.4	$6.6 \times 10^{-5}$
氧	77.4	$6.3 \times 10^{-5}$
氩	77.4	$11.4 \times 10^{-5}$
二氧化碳	298.2	$0.76 \times 10^{-5}$
氨	298.2	$1.56 \times 10^{-5}$
正丁烷	298.2	$4.2 \times 10^{-5}$

注：D. M. Young, A. D. Crowell (高石哲男、古山昌三共訳)、“ガスの物理吸着”，産業図書 (1967) p. 270。

### 5.2.5 自动吸附测量装置

试样预处理和吸附量测量的操作复杂、费时间。即使是非多孔体，测量一根吸脱附等温线即使不失败最低也要 8h。多孔体的测量时间更长，需要通宵工作。因此，在最近，各种自动吸附测量装置已经商品化。为了给自动吸附装置输入正确的预处理条件和平衡条件，达到实验目的，需要充分掌握这些装置的特性和各个输入参数的意义。无论是怎样的自动装置，能否取得好的测量结果也完全取决于测量者。图 5-4 是一个容量法自动吸附测量装置。为了防止预处理时试

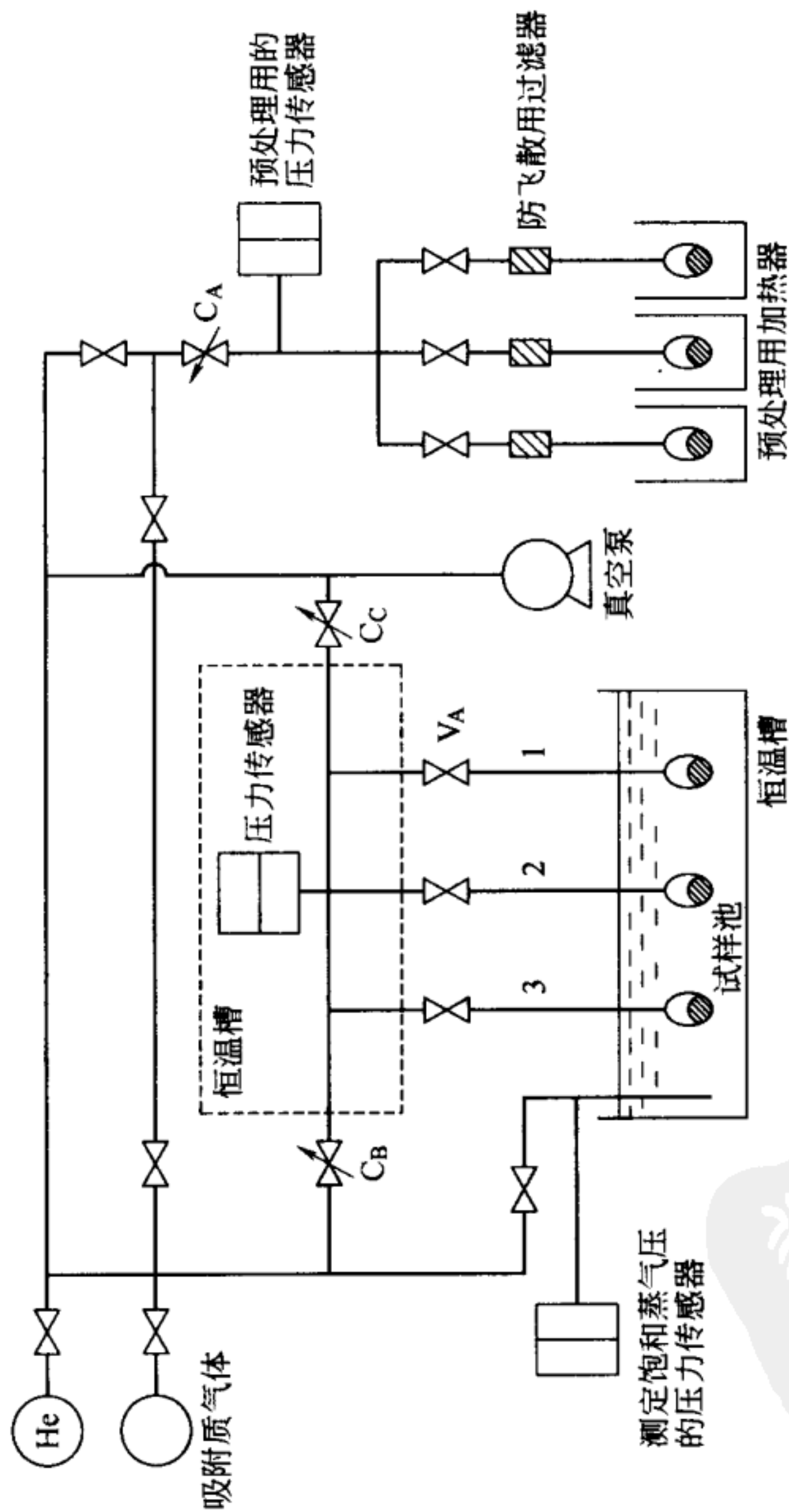


图 5-4 容量法自动吸附测量装置

∠ 真空阀; ∠ 控制阀

吸附等温线的测定方法





样飞散并控制预处理条件，要采用程序控制电炉温度，并采用能够精密调节流量的电磁控制阀  $C_A$  自动控制除气速度。这个装置能同时进行多个试样的预处理和吸附测量。测量吸脱附等温线时，把预处理好的试样装好以后，其他操作全部自动进行。充分除去装置内的气体后，把试样池浸入恒温槽中，在试样温度达到吸附温度后测量死容积。然后关闭电磁真空阀  $V_A$ ，由控制阀  $C_B$  导入一定量的吸附质气体，记录压力。再打开电磁真空阀  $V_A$ ，试样吸附气体，压力下降。计算机自动检查压力随时间的变化是否小于某个值，在达到吸附平衡后，记录平衡压力，计算吸附量。再关闭电磁真空阀  $V_A$ ，导入吸附质气体。这些操作自动反复进行，即可得到吸脱附等温线。

带有各种测量软件的自动吸附测量装置也已经商品化。这些装置能够自动测量高压和低压吸脱附等温线、一次和二次吸附等温线、催化剂中负载金属的分散度（根据氢和一氧化碳吸附）。各种解析软件也广泛应用于吸附等温线、BET 图、Langmuir 图、比表面积、中孔孔径分布、 $t$  图以及微孔的分析。

此外，正在开发的测量装置还有：常温下高蒸气压液体的气体吸附装置（这种装置能防止水等蒸气的凝聚），具有温度双补偿的几个平方厘米的微小表面积测定装置，用于微孔解析和变温吸附的高压气体吸附装置，气体吸附量和吸附热同时测量装置等。

### 5.3 重量法

随着重量测量法的发展，已开发出各种吸附测量装置。

重量法不需要像容量法那样测量死容积，但存在试样温度测量、浮力和容器壁吸附的校正等问题。有些测量装置的耐蚀性差，容易受振动和静电的干扰。

重量法的测量精度受浮力的影响。气体的密度大，浮力就大。例如，图 5-6 的磁悬浮天平在  $-196^{\circ}\text{C}$ 、 $190\text{Torr}$  ( $1\text{Torr}=133.322\text{Pa}$ ) 的氮气中，加  $0.5\text{g}$  量时，浮力约为  $0.6\text{mg}$ 。因此需要进行浮力校正。设气体密度为  $\rho$ ，气体分子量为  $M$ ，气体温度为  $T$ ，挂在弹簧上的物体体积为  $V$ （包括试样、试样容器和弹簧的体积），浮力  $B$  为：

$$B = MV\rho/RT \quad (5-13)$$

普通气体的密度  $\rho$  可以采用第二 Virial 系数进行估算，但实测更准确。最简单的实测方法是采用能忽略气体吸附的物质，使用的物质体积与试样相同，通过空白实验进行校正。这种实测方法的缺点是误差较大。磁悬浮天平能现场 (in situ) 直接测量吸附流体的密度，结果更准确。

当试样池壁与试样之间存在温差时，气体从低温流向高温，发生热对流，影响重量测量。防止方法是尽可能减小试样池壁与试样之间的空隙。有些气体容易吸附或凝聚在试样以外的其他地方（如石英弹簧和试样池），如测定水的吸附量时，要对这部分吸附量进行校正。也可以采用上面的空白实验进行校正。

### 5.3.1 石英弹簧法及其自动化

McBain 首先设计出石英弹簧吸附测量装置<sup>[2]</sup>。石英弹簧耐蚀性强，广泛用于吸附测量。图 5-5 是这种装置的示意。试样放在石英制的小容器中，挂在石英弹簧上。预先测

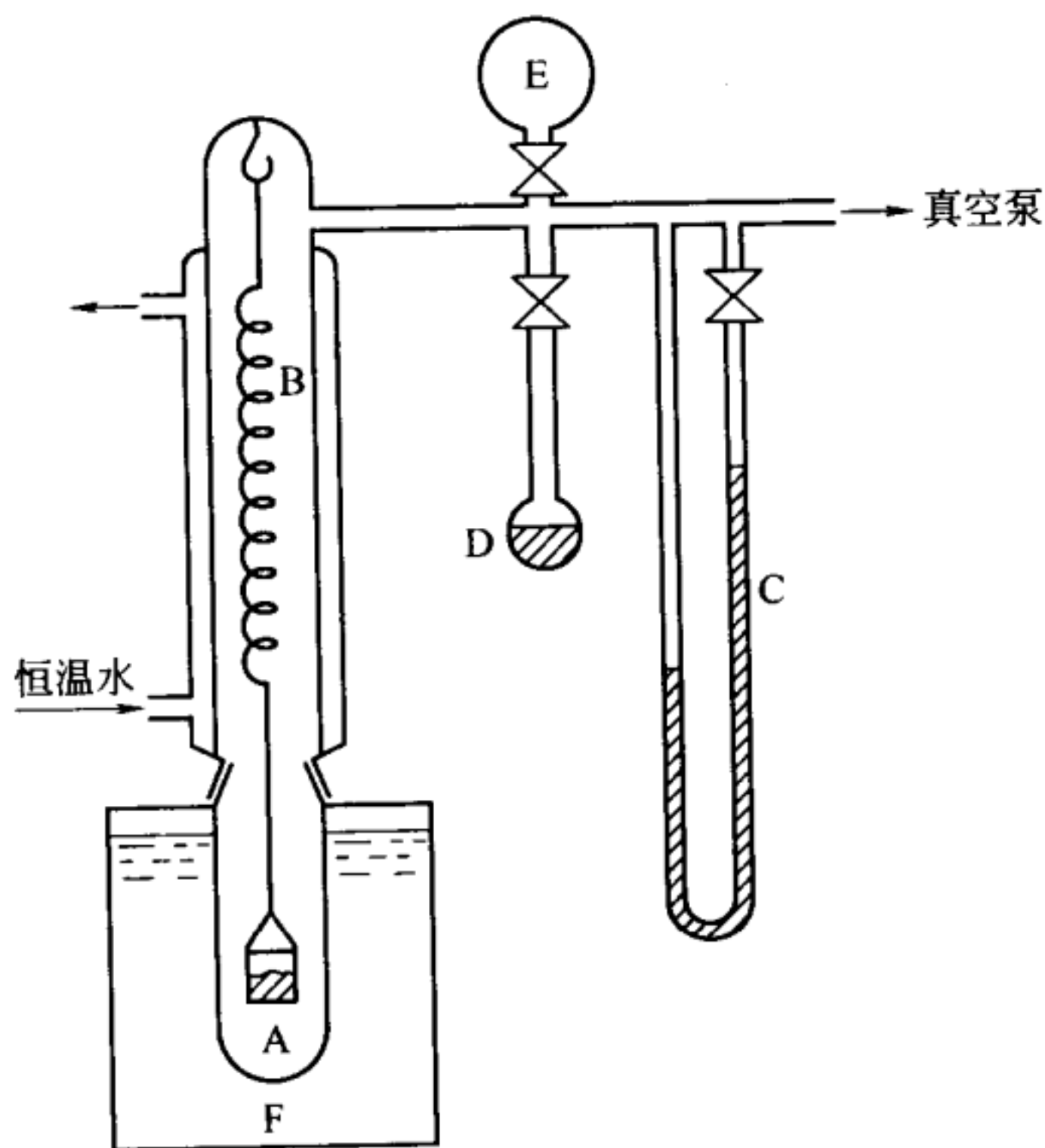


图 5-5 McBain 的吸附天平

A—试样；B—石英弹簧；C—压力计；D—吸附质液体；  
E—吸附质气体；F—恒温槽

量石英弹簧伸长量与载重量的关系。导入吸附质气体后用测高计 (cathetometer) 读取弹簧的伸长量，计算由吸附引起的重量变化。石英弹簧能检测的最小重量通常约为最大载重的 1/10000。不过，最近能绕制弹簧的技术工人的数量锐减。

重量法的自动装置比容量法少。在近藤开发的自动吸附天平中，光线通过挂在石英弹簧尖端的狭缝，用光传感器检测出光的位置，求得重量变化<sup>[3]</sup>。此外，把吸附质的温度

升高到液氮温度以上，就能改变吸附质的蒸气压。与此相反，测定脱附等温线时就降低温度。升降温都由计算机程序控制。计算机根据重量和压力的变化对等温线进行各种解析。

### 5.3.2 各种电子天平

吸附天平采用电磁感应和光传感器把质量变为电信号，并把整个天平与真空部分组合在一起。这种电子吸附天平比石英弹簧法的灵敏度高，但装置中有金属和电气绝缘覆盖层，因此不耐腐蚀，只限于物理化学性质不活泼的吸附质气体。为了防止温度变化带来的影响，需要将整个装置完全恒温。此外，死容积非常大。

石英晶体微天平 (quartz crystal microbalance) 是利用石英晶体振动元件的共振频率随振动板重量发生变化<sup>[4]</sup>。这种方法使用的试样量极少，但要求试样能黏附在石英板上，故不适合于粉末试样。

### 5.3.3 磁悬浮天平

吸附现象的研究对象和测定条件最近在不断扩大和深化。对变压吸附法、吸氢物质、超临界状态的高压吸附、物质分离、废弃物处理、腐蚀性气体吸附的测定技术的需求正在增加。磁悬浮天平 (magnetic suspension balance) 就是适用这种需要的有力装置。图 5-6 是这种装置的示意。

这种方法是把灵敏度为  $100\text{g} \pm 10\mu\text{g}$  的化学天平放在上面，化学天平的下面放置磁化率小的金属或玻璃材质的容器，这个容器可以耐真空、耐高压、甚至耐腐蚀，容器内是

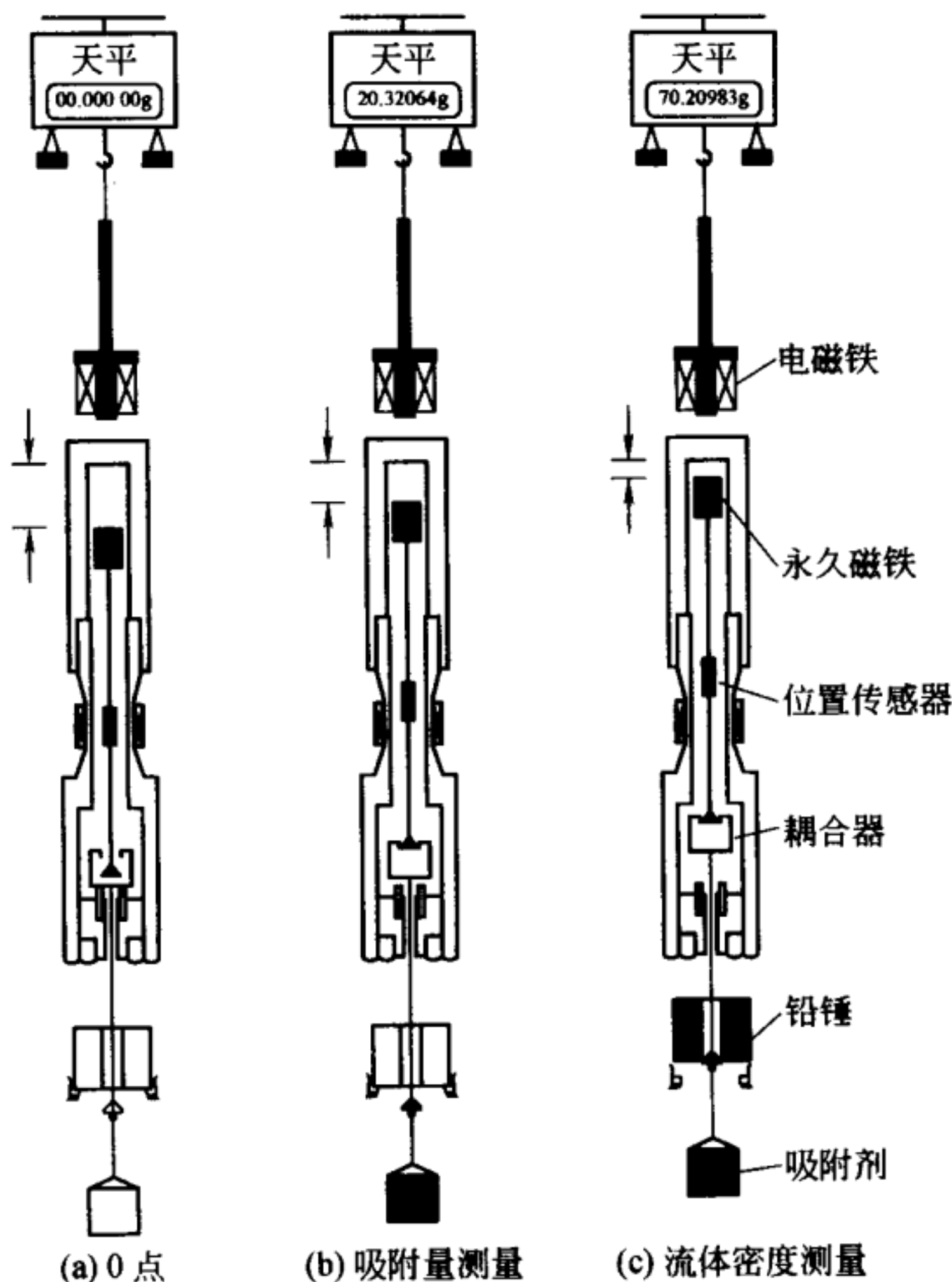


图 5-6 三位置式磁悬浮天平

试样测量部分。从上往下依次有永久磁铁、位置测量传感器、磁铁、用于密度测量的空心铅锤和试样容器。由耦合器把它们联系在一起，耦合器通过磁场的上下移动将它们互相连接或分离。除化学天平外，所有部件都密封在容器内，保持在真空或所希望的吸附质气氛中。永久磁铁处在容器上端端部，通过磁场与化学天平下端的电磁铁连接，控制化学天平

的电磁铁使永久磁铁恒定在一定位置，测取化学天平的皮重。

通过试样部分的其他磁铁和测量容器外边的电磁铁控制试样部分上移到 2 位或 3 位，就能够测定永久磁铁+空心铅锤+试样容器、永久磁铁+空心铅锤、永久磁铁这三种状态时的重量，还能同时现场测量试样重量和气体密度（即浮力）。如果采用计算机进行测量控制、浮力计算和数据解析，能测定压力 0~500bar (1bar=10<sup>5</sup>Pa)、温度 1200℃ 以下的几乎所有气体的吸脱附。这种装置的死容积（容器容积）可以做得很小，因此也能用于容量吸附法。用此前的方法求双组分混合气体中各单组分的吸附量很麻烦，如果同时使用重量法和容量法测量，就能够根据下式分别求得吸附等温线。设各组分的分子量、吸附摩尔数、吸附质量分别为  $M_1$ 、 $M_2$  ( $M_1 \neq M_2$ )、 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $m_1$ 、 $m_2$ ，总吸附摩尔数和总吸附质量为  $N$ 、 $M$ ，则：

$$M = m_1 + m_2 = n_1 M_1 + n_2 M_2 \quad (5-14)$$

$$N = n_1 + n_2 \quad (5-15)$$

由容量法和重量法测得  $N$ 、 $M$ ，根据这两个公式就能求  $n_1$ 、 $n_2$  以及  $m_1$ 、 $m_2$ 。

## 5.4 流动法

把吸附质气体连续导入到吸附剂试样上，根据吸附质气体的减少测定吸附量。

### 5.4.1 一点法<sup>[5]</sup>

让氮气和氦气的混合气体在 77K 流过试样，用气相色谱

谱仪中的热导率检测器测量流出的气体组成，在氮气对氮气吸附的影响很小时，就能测量氮气的吸附量。这种装置的价格便宜，而且如不考虑试样预处理时间，测一个试样仅需5min，被用于产品管理等试样很相似的情况。但由于不能确认吸附平衡，又是用一点法测量表面积，测量结果很不可靠。

#### 5.4.2 连续流动法<sup>[6]</sup>

用气体流量调节器控制吸附剂以很慢的恒定速度吸附气体，测量气体压力变化和时间的关系，由于气体被试样吸附时压力上升速度变慢，将有试样的压力变化曲线与没有试样的压力变化曲线之差对时间积分就能求得吸附等温线。测量装置与测量方法都比较简单，但与一点法一样不能确认吸附平衡。

### 5.5 液相吸附的测量方法

#### 5.5.1 吸附量的测量方法

如4.1.2所述，液相吸附量的测定方法是把吸附质溶解在溶剂中，让吸附剂和溶液接触，达到吸附平衡后，分离出吸附剂，测定吸附后的溶液中的吸附质浓度，根据与初始浓度的差值利用式(4-1)计算吸附量。

液相吸附测量中必须注意实验容器的密封性和容器壁对吸附质的吸附。挥发性高的吸附质需要采用管形瓶。塑料制的容器壁容易吸附有机物，在测量微量有机物的吸附时最好

避免使用。搅拌器的振幅和搅拌速度也与实验容器的容量和使用的溶液量有关，搅拌速度太快，有时反而降低搅拌效率。

达到吸附平衡的搅拌时间随着吸附剂和吸附质变化，必须通过预备实验确定。粒状吸附剂的平衡时间比粉状和纤维状吸附剂长，有时需要一个星期以上。溶剂的黏度高，平衡时间也长。

从溶液中分离吸附剂的方法有离心法和过滤法。采用过滤法时，必须注意吸附质在滤纸上的吸附。为了减小滤纸吸附的影响，可把最初的滤液丢掉，只分析后面的滤液。有时从滤纸中溶解下来的杂质也影响分析，需要选择合适材质的滤纸。分离操作温度和吸附温度不同时，吸附平衡会发生改变，所以应缩短分离操作时间。

可以使用各种分析仪器测量滤液中的吸附质浓度。吸附质是有机化合物时，可以采用紫外-可见分光光度计、荧光分光光度计、总有机碳计、高速液相色谱（HPLC）。为了进一步降低测量下限，有时还可以将吸附质和特定的显色试剂反应后再进行分光光度测量。在与环境有关的吸附测量中，被测物浓度越来越低，这时可以采用液-液萃取或固相吸附萃取使吸附质浓缩，再用气相色谱-质谱（GC-MS）或液相色谱-质谱（LC-MS）测量。吸附质是无机化合物时，可以采用各种滴定法、离子浓度计、原子吸收分光光度计、ICP<sup>●</sup>和离子色谱仪测量。

---

● ICP 即 induced coupled plasma，电感耦合等离子体发射光谱。——译者注



### 5.5.2 吸附速度的测量方法

如 4.7 所述, 测量吸附速度时要充分搅拌溶液, 使物质在粒子外表面的传输阻力可以忽略的情况下, 测量溶液浓度随时间的变化。搅拌速度提高到一定值时, 就不再影响溶液浓度的变化, 所以需要预先确定这种搅拌条件。测量浓度变化时要每隔一定时间提取一部分溶液和吸附剂, 将吸附剂分离后测量吸附质的浓度。如果只提取溶液, 吸附剂浓度会随之升高, 为了减少这种误差, 要求开始的溶液量很大。为连续测量浓度变化, 可把吸附剂装在一个柱子里, 用泵使溶液循环流过吸附柱, 中间接一个流动池用于吸光度测量。

### 5.5.3 比表面积的测量方法

根据液相吸附量求比表面积的方法具有不需要气相吸附那样的特殊装置和测量简单的优点, 缺点是较难估算吸附分子的截面积, 细孔的影响大, 测量精度低, 能适用的体系有限。主要测量方法有脂肪酸吸附法、色素吸附法和乙二醇吸附法。

需要测量比表面积的物质大多是铜、镍、铁、锌、铝等金属, 氧化亚铜、氧化锌、二氧化钛、二氧化硅等金属氧化物和黏土矿。表面为亲水性时可采用有机溶剂。吸附质多采用硬脂酸。硬脂酸分子末端的羧基垂直吸附在金属表面。吸附等温线是 Langmuir 型, 由等温线的水平部分能够求得单分子层吸附量  $W_m$  (mol/g)。Gregg 采用的硬脂酸分子占有面积为  $0.208\text{nm}^2$ 。比表面积  $A_s$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 等于  $W_m$  乘以分子

占有面积和 Avogadro 常数。

$$A_s = W_m \times 0.208 \times 10^{-18} \times 6.02 \times 10^{23} \quad (5-16)$$

实验中要特别注意水的影响，要求试样干燥并除去溶剂中的微量水。

通过测量单分子层吸附量求比表面积时，也可以采用酸性二号橙、乙基紫、龙胆紫、亚甲基蓝和孔雀绿等色素代替脂肪酸作吸附质，具有方法实用和测量简单的优点。但是必须注意，色素分子在一定的 pH 值和浓度下有时发生聚合，分子占有面积发生变化。由于吸附质分子的占有面积大，不适合活性炭等含微孔的吸附剂的表面积测量。与氮气吸附的测量结果差别较大。此外，对硝基苯酚水溶液吸附和  $I_2$ -KI 水溶液吸附也用于比表面积测量。

乙二醇吸附法适合于黏土、土壤、二氧化硅、活性炭和炭黑的比表面积测量<sup>[7]</sup>。先准确称取 0.5~1g 干燥试样（如活性炭），放在研钵内，加入少量乙二醇，混合。转移到真空干燥器中，干燥器内放有无水氯化钙，在  $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  保持一晚，使乙二醇均匀地分散在试样中。在  $10^{-4}$  mmHg ( $1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$ ) 的真空条件下，除气 5h。取出研钵并称量，再放到真空干燥器中抽真空。然后每 3h 取出称量一次，直至重量不变。一般需要除气 8~14h，重量才恒定。假定在这种状态下乙二醇以单分子层覆盖试样表面，由乙二醇的分子占有面积  $0.33\text{nm}^2$  就可计算比表面积。这种方法不受碳表面的氧的影响，与气体吸附的测量结果很一致。这种方法的精度取决于重量测量误差，不适合于比表面积太小的试样，但操作简单，一次可测多个试样，适合现场质量管理。也可以采用正壬烷代替乙二醇作吸附质。

## 参考文献

- 1) D. M. Young, A.D. Crowell 共著, 高石哲男, 古山昌三共訳, “ガスの物理吸着”, 産業図書(1967)p. 270.
- 2) J.W. McBain, A.M. Bakr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 690 (1926).
- 3) 直木和郎, 天野栄一, 近藤精一, 大阪教育大学紀要第Ⅲ部門, **26**, 1(1977).
- 4) J.H. Thomas, S.P. Sharma, *J. Vac. Sci. Tech.*, **13**, 549 (1976).
- 5) F.M. Nelson, F.T. Eggertsen, *Anal. Chem.*, **30**, 1387 (1958).
- 6) F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, “Adsorption by Powders and Porous Solids”, Academic Press (1999) p. 57.
- 7) R.S. Dyal, S.B. Hendricks, *Soil Sci.*, **69**, 421 (1950).



## 第 6 章

---

# 固体表面和吸附状态的表征

---

根据分子理论研究表面结构模型时，容易将宏观和微观或物质的真实结构和理想状态混淆起来。例如不考虑表面结构同本体三维结构的联系，只是根据二维或一维模型讨论表面状态。即使把表面看作是三维结构的一部分，也忽略了表面凹凸不平的性质，或把微粒子聚集体的表面或多孔体的表面看作是一个理想平面。

为了在解释和研究表面现象时不犯这些错误，必须综合考虑各个方面的性质。包括孔的界面性质，吸附热和脱附热等热力学性质，由光谱学、X 射线、电子和中子衍射技术等得到的结构方面的性质，光散射性质，机械性质，熔点和沸点等本体性质以及本书第 3 章、第 4 章、第 5 章介绍的吸附性质，表面积，界面电现象等。为了研究吸附作用，最好是

现场 (in situ) 测量吸附状态。现在, 已经能够现场测量气相-固相界面甚至液相-固相界面的一些性质。这些测量及其表征方法对于正确认识固体表面是不可欠缺的, 本章介绍其中的主要方法。

## 6.1 热力学方法——吸附热和脱附热

体系的任何变化都一定会伴随着能量的变化。大部分能量变化以热的形式体现出来, 因此, 通过测量体系的温度变化就能够知道体系的能量变化。单分子层吸附发生在吸附等温线的低压区或低浓度区, 这时吸附剂和吸附质直接发生相互作用, 因此, 测定吸附热和脱附热 [heat (enthalpy) of adsorption and desorption] 是研究吸附机理的重要手段。随着温度测量技术的进步, 现在只需要极少量的试样就能很容易地直接测定吸脱附热。测定方法包括根据吸附等量线进行计算的间接方法、直接测定法和浸湿热法。

### 6.1.1 吸附等量线法

测量不同温度下的气相或液相吸附等温线, 求得吸附等量线。设在实验温度范围内微分吸附焓  $\Delta H$  不变, 由压力  $p_1$ 、 $p_2$  和温度  $T_1$ 、 $T_2$ , 利用 Clausius-Clapeyron 公式计算  $\Delta H$ :

$$\lg(p_1/p_2) = -\Delta H/R(1/T_2 - 1/T_1)$$

利用这个公式不需要热量计就能得到  $\Delta H$ 。

这种间接测量方法由于在很关键的单分子层吸附范围内, 吸附作用很大, 吸附量随着压力或浓度的变化很大, 吸

附等温线急剧上升，等温线的测量误差大，所以吸附焓的测量结果可靠性差。

## 6.1.2 直接测定法

直接测定法包括断绝测量体系与外部热传输的绝热法 (adiabatic) 和热传导法 (conduction)。绝热法的数据处理简单，但绝热效果不可能很理想，所以往往采用热传导法。热传导法实验容易，使用热量计 (calorimeter)。热传导法是在精密恒温槽内放置一个测量池和一个热容量比测量池大很多的热库 (heat reservoir)，测量池和热库之间放置一个导热体 (例如热电偶)，在热平衡后，向测量池内导入吸附质，测量池内的试样发热 (exotherm) 或吸热 (endotherm)，与热库发生热交换，把测量池与热库之间在达到热平衡前的温度差变化对时间积分，求得吸热量或发热量。这种方法即或不知道热容量，也可以利用密封在测量池内的校正电阻丝的已知热量测定热容量。试样的热容量随着试样种类及其用量变化，所以每次测量前都必须测量试样的热容量。测量体系的热容量越小，达到热平衡所需时间就越短，就能提高热测量精度。

### (1) 静置法 I

有许多间歇式传导型热量计商品。这里介绍 Tien-Clavet 热量计 (图 6-1)。温度传感器由 100~1000 个热电偶串联组成，放在测量池和热库之间，它同时兼作导热体。根据实验温度选择合适的热电偶，能够在低温到 1000K 以上的很宽温度范围内进行测量。这种热量计的热容量大，达到热平衡的时间最低也要几个小时，测量一个热数据需要 1 天。

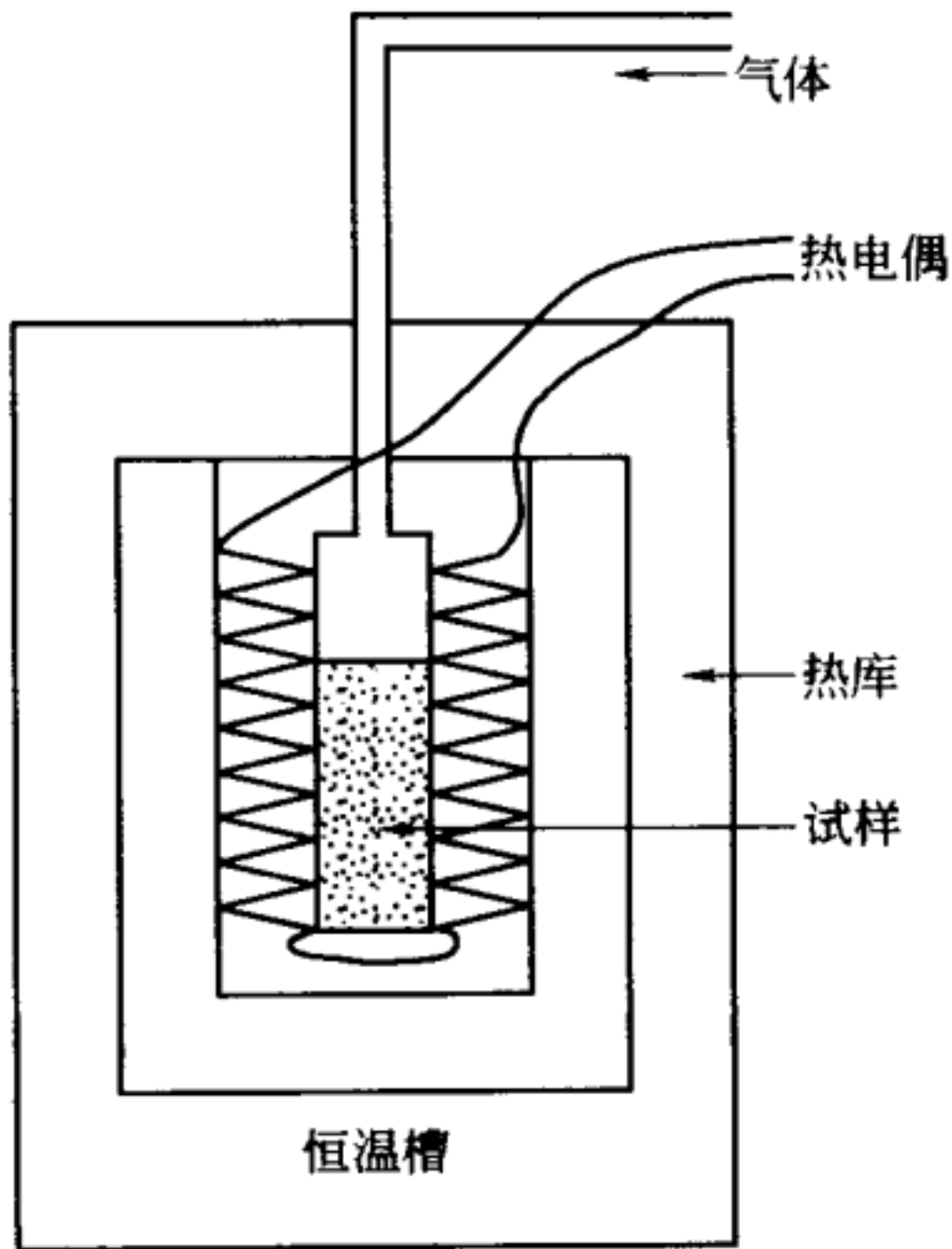


图 6-1 Tien-Clavet 热量计

一般认为这种方法的测量精度高，但实际上也不是完全如此，测量误差受热量计的温度稳定性（基线的直线性）控制。最近，采用高灵敏度的热敏电阻和半导体模块式的温度传感器代替热电偶，缺点是温度测量范围窄。

### (2) 静置法 II

测定吸附等温线时，由于导入或排出气体，试样就会产生吸附热或脱附热。在试样管的外壁放一个双层管，双层管里面封入氮气和校正电阻丝，试样吸热或放热引起氮气压力变化，测量氮气压力的变化就能同时测定吸附等温线和吸脱附热。

### (3) 流动法

流动法 (flow calorimeter) 使用的试样量和介质量都很

少，达到平衡的时间只需要几分钟<sup>[1]</sup>。测量一个热数据只需要几十分钟。即使基线对时间存在坡度，但在这么短的测量时间内，室温随时间的变化也可以完全忽略，热库在 1 天内几度的温度变化对测量结果产生的影响很小。如果放置热量计的环境满足这个条件的话就不需要特殊的恒温槽。

图 6-2 是一个例子。在试样池内大约装 0.1g 试样，改变导入流体的浓度，通过恒流泵、流量控制器交替导入一定量（液体时为几毫升每小时）的纯溶剂和溶液或气体和混合气体，就能测定吸附热、脱附热<sup>●</sup>和离子交换热。

此外，通过气体热导率法、示差折射计和 UV 检测器测量流体浓度，除了能测量吸附焓、脱附焓和微分吸附热外，还能同时测得吸附量或脱附量。测量控制和分析处理几乎都由计算机自动进行。这也是从能量角度知道吸附和脱附是否可逆的惟一方法。更换试样池部分就成为间歇式热量计。采用间歇式热量计并利用滴定法能够测量稀释热、溶解热，并能研究胶体分散体系。采用间歇式热量计也能很容易测得液体的浸湿热。测量条件受装置结构和材料（耐蚀性）的限制，测量温度从室温到 250℃，压力从真空到 15bar (1bar=10<sup>5</sup>Pa) 左右。

### 6.1.3 浸湿热（或润湿热）

液体浸湿固体，产生吸附热，放出热量，液体的温度上升。这种热叫做浸湿热（或润湿热）[heat of immersion (or

● 实际上这是溶剂和溶质的交换热。净吸附热和净脱附热需要求溶剂的吸附热或脱附热、溶质的溶解热、溶液的稀释热。



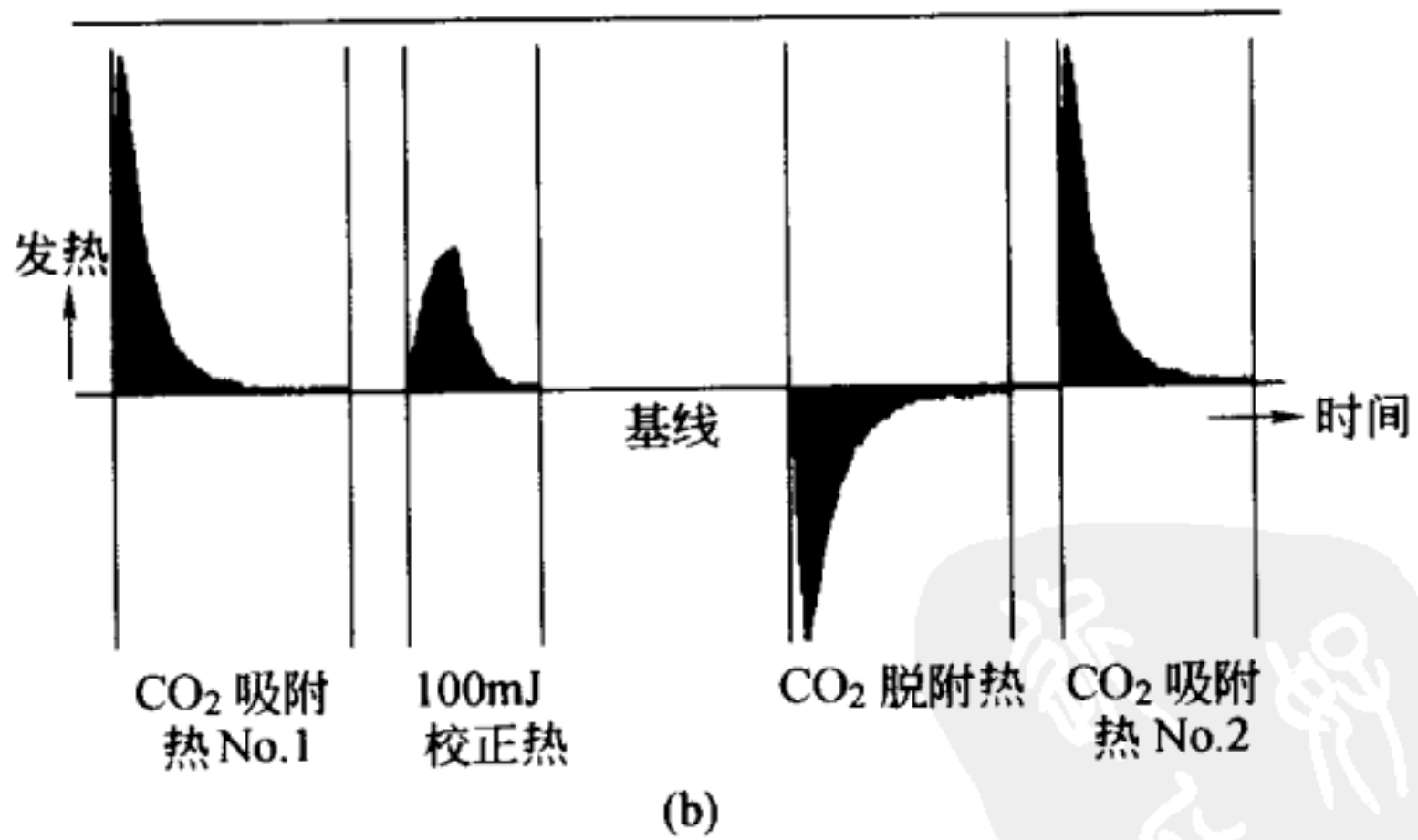
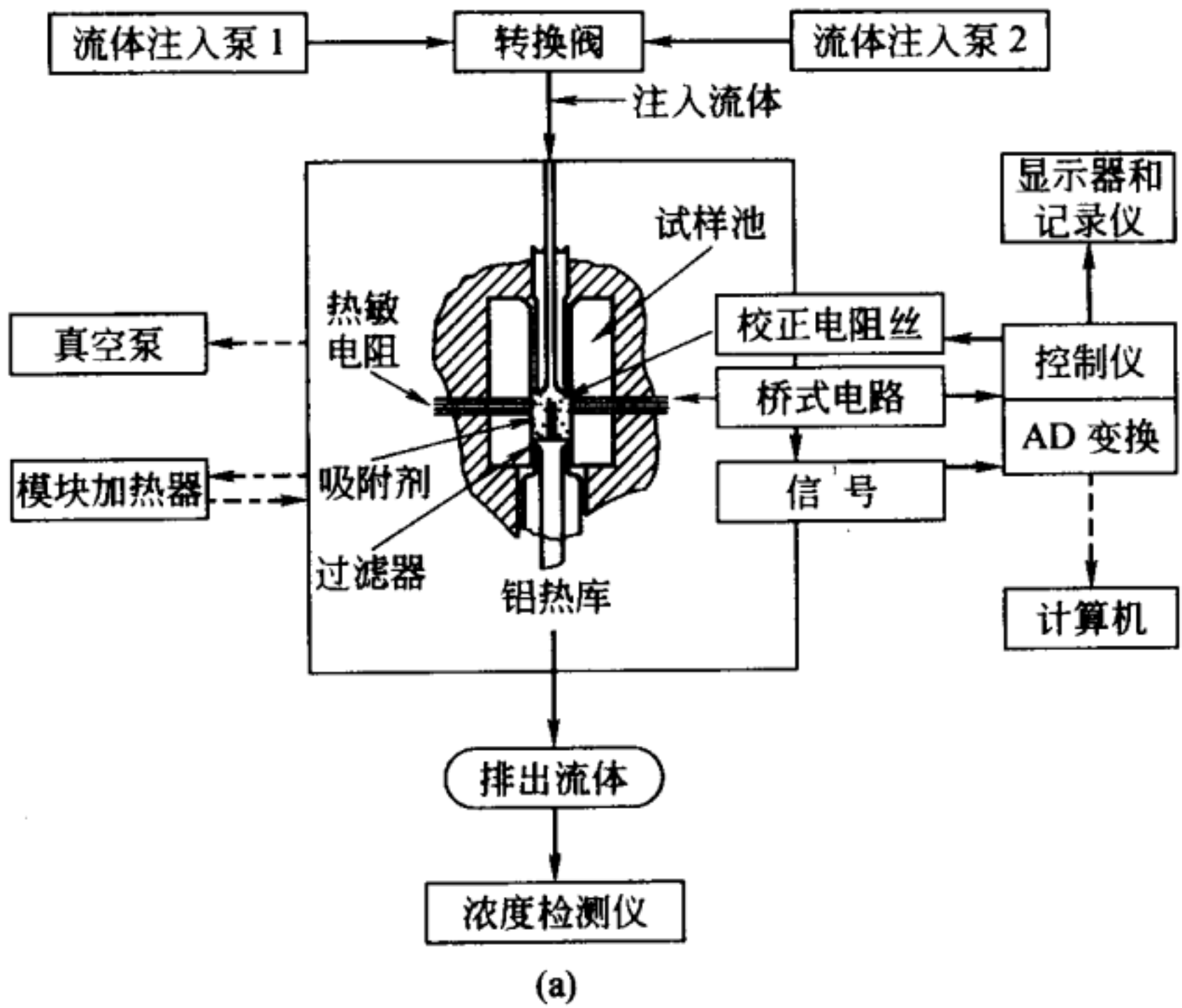


图 6-2 流体流动法示例

(a) 流通法热量计；(b) 石英粉末在氦气中对二氧化碳的吸附热和脱附热（总测量时间约需 10h）

wetting) ]。实际上这种热不只是吸附热，还包括液体的蒸发热、蒸气的积分（多分子层）吸附热、液体在粒子外表面的液体上的凝聚热（蒸气被吸附并以液体状态覆盖在粒子上。凝聚热等于界面张力 $\times$ 表面积）、试样容器的破坏功和液体的搅拌功。由浸湿热估算吸附热的误差大。采用上面的流通法很容易测定浸湿热。还有双试样池热量计，但操作麻烦、误差大，现在几乎不用。

#### 6.1.4 热分析法

采用受温度影响很小的物质如  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  作参比物。称取适量的参比物和测量试样，改变参比物和测量试样的用量使它们的热容量相等，分别装在参比物容器和测量试样容器中，两者同时缓慢升温或降温。在某个特定温度下测量试样发生吸附、脱附或分解，在参比物和测量试样之间产生温度差。测量这个温度和温度差的方法就叫做差热分析（differential thermal analysis, DTA）。虽然差热分析不能定量测定热量，但能够定性测定试样状态的变化程度及其变化时的温度。如果把参比物容器和试样容器设计成天平，就能测量试样的重量变化，这就是热重分析（thermogravimetry, TG）。热重分析能更好地知道试样的状态变化。把参比物和测量试样按 DTA 方法装好后，以一定速度升温，试样发生状态变化并导致热变化，由于参比物和测量试样之间发生热交换，使温度差变为零。测量交换的热量就叫做示差扫描量热法（differential scanning calorimeter, DSC）。DSC 法能半定量地测定热量。升温还引起参比物（例如膨胀系数小的石英）和测量试样的吸脱附，使参比物和测量试样产生膨胀

或收缩，通过电子技术测量它们的尺寸变化，这种方法叫做示差膨胀法 (thermodilatometric analysis, TDA)。TDA 法还没有普及，主要应用于研究粉末试样的烧结。

如果采用程序升温，利用气体热导率检测仪和质量分析仪能够获得氧化反应或还原反应以及吸脱附产生的气体种类及其发生量，这叫做程序升温脱附法 (temperature programmed desorption, TPD)。广泛应用于催化反应的研究。

在以前的测量中，试样温度是等速上升或下降，不能正确测量试样物性的变化温度以及该温度下物性的变化量及其变化速度。现在，通过把试样物理量变化信号反馈给升降温程序，物理量刚开始变化就停止改变温度，能够更正确地测量分解、相变化、其他变化的温度、变化量及其变化速度<sup>[2]</sup>。

## 6.2 分光光度法

电磁波与物质的内部、表面发生能量交换作用，产生各种现象。当使用比可见光和紫外线能量更高的光照射物质时，被照射物质的化学键能级和原子能级发生激发，引起光化学变化，产生新物质和新表面，发生吸附质的分解或聚合，产生自由基等。本节按照能量从低到高的顺序介绍在表面分析中常用的分光光度法 (spectroscopy)。由于这些方法使用的光能量低，不会发生上述光化学变化。

### 6.2.1 电导率

通过测量静电场或超低频电场中试样的电导率 (elec-

tric conductivity) 大小、温度的影响和光电效用, 可以知道表面官能团中的质子或被吸附离子和表面电子过剩 (不足) 位的电子等的表面运动和表面扩散, 还可以根据本体内部离子和杂质原子形成的杂质能级知道电子的运动。例如在施加方波脉冲电场时, 可以测量被吸附离子的暂态运动。虽然测量原理很简单, 但因试样在电极之间会发生电分解, 在试样内产生空间电荷, 由于空间电荷影响的复杂性, 所以测量结果的解释就特别困难。

## 6.2.2 分子光谱

分子的总能量  $E$  等于表面吸附分子的平动 (translational motion) 能  $E_t$ 、分子或分子基团和表面官能团的转动能  $E_r$  (rotational motion)、物质内部原子和表面官能团原子的振动能  $E_v$  (internuclear vibration)、成键轨道能级  $E_e$  (电子能级) (bond orbital energy level) 之和:

$$E = E_t + E_r + E_v + E_e \quad (6-1)$$

其中,  $E_r$ 、 $E_v$  和  $E_e$  的能级是量子化的。

### (1) 介电弛豫

在低频波至微波的电磁场中, 吸附质分子、吸附剂内部和表面的分子以及官能团的电偶极矩的转动, 物质的极化都与电磁场的波长有关, 在某个特定波长下发生介电常数 (dielectric constant) 变化 (叫色散, dispersion) 和能量吸收 (叫介电损耗, dielectric loss), 这种现象就叫介电弛豫 (dielectric relaxation) 或介电色散。在低频段时, 复合电介质如气相中的粉末、乳浊液、悬浊液的表面官能团的排列取向, 离子的表面扩散和物质内部的离子电导, 都产生 Max-

well-Wagner 型介电弛豫。这种情况下，极大吸收波长与介电常数拐点的波长不一致。在高频段时，表面的极性官能团、吸附分子与电磁波发生相互作用，产生 Debye 型介电弛豫。这种情况下，极大吸收波长与介电常数的拐点的波长相同。根据这种现象可以研究表面官能团或吸附分子的自由转动。例如，设  $\chi$  为 Boltzmann 常数， $\tau_0$  为常数，弛豫时间  $\tau$  和热力学温度的倒数 ( $1/T$ ) 的关系可以用 Arrhenius 公式表示：

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta E/\chi T) \quad (6-2)$$

由式 (6-2) 能够求得转动活化能  $\Delta E$ 。通过设计测量电极的结构还能够现场测量气相和液相吸附体系。Cole bridge 型测量电路最简单，但改变测量频率很麻烦。可自动改变频率的电容测量仪已经商品化，缺点是可测量的最小电容量很大。

### (2) 微波光谱

在分子碰撞引起的扰动可以忽略的低密度气体中，能够观察到一个尖锐的纯转动谱。采用高分辨率的红外分光仪，还可以在转动能级中观察到键的振动能级，得到具有振动谱精细结构的振动-转动谱。但是，当分子间距离很近时，如吸附状态那样，周围原子对转动谱的影响很大，谱线变宽。

### (3) 红外吸收和拉曼散射

① 原理 红外吸收光谱和拉曼散射光谱是研究表面状态很有用的方法。双原子的分子振动可以用理想弹簧（虎克定律）模型表示。设结合的两个原子的原子量分别为  $m_1$ 、

$m_2$ ，力（弹簧）常数为  $\chi$ ，折算质量的倒数  $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$ ，则分子的固有振动频率  $\nu$  为：

$$2\pi\nu = \sqrt{\chi\mu}$$

根据量子力学理论，设  $h$  为 Plank 常数、 $v$  为振动量子数，则第  $v$  个能级  $E_v = h\nu(v + 1/2)$ 。随着能量的吸收或辐射，振动能级变化  $\pm 1$ ，吸收或辐射的能量  $\Delta E = h\nu$ 。

当分子中两个结合的原子之间存在偶极矩时，让振动频率为  $\nu$  的光入射到偶极矩上，分子偶极矩与光的振动电场发生相互作用，分子偶极矩吸收能量  $E_v$ ，使转动谱中出现具有一定宽度的谱带，这就是红外吸收光谱。此外，分子键以振动频率  $\Delta\nu$  发生拉长或收缩，化学键的极化率发生变化。用振动频率  $\nu$  的光照射分子，入射的光量子与化学键中的电子云碰撞，产生能量交换，散射光中包括经典的瑞利 (Rayleigh) 散射光和频率为  $(\nu \pm \Delta\nu)$  的光。后者叫拉曼散射。对含  $n$  个原子的线性分子有  $(3n-6)$  个简谐振动，非线性分子有  $(3n-5)$  个简谐振动。有四种振动类型：对称或非对称伸展振动 (symmetric or asymmetric stretching vibration)，即两个原子间的距离做对称或非对称伸展振动；变角、剪式或摇摆振动 (bending vibration)，即键角大小发生变化；骨架振动 (skeletal vibration)，即多原子分子中主要骨架的键振动；倍频振动 (overtone) 和组频振动 (combination tone)，分别为基本振动 (fundamental vibration)  $\nu$  的整数倍和基本振动之和。

对于多原子分子，即使化合物的种类发生改变，只要它们的键相似，它们的振动频率往往大致相同，因此，将实测

吸收谱和手册上的各种键的振动频率比较，就能够同定（归属，assignment）表面相互作用、官能团和被吸附的化合物。同定实测谱中的键时，必须使用一组包括基本振动频率及其倍频和组频的数据。此外，还可以用氘原子等同位素置换表面官能团中的氢原子，观察谱是否发生位移。用其他原子置换表面氢原子，观察振动谱是否消失也是同定的一个重要依据。

② 红外光谱测量方法 气相中的现场红外光谱由于容易测量，是表面研究不可缺少的手段之一，已经基本普及。

根据前面介绍的规律，对于羟基（—OH）和氨基（—NH<sub>2</sub>），键振动引起偶极矩的变化越大，键振动和红外电场的作用就越强，红外吸收谱就越强。因此，根据红外光谱能够半定量地研究物质内部和表面的结合原子和官能团的种类及其结合状态、它们在物理反应和化学反应中的变化、分子的吸附状态等，设试样的吸光系数为  $\chi_\nu$ ，入射光强度为  $I_{0\nu}$ ，透射光强度为  $I_\nu$ ，试样浓度为  $C$ ，试样厚度为  $l$ ，光的吸收强度遵守 Beer 定律：

$$I_\nu = I_{0\nu} \exp(-Cl\chi_\nu)$$

$Cl\chi_\nu$  叫吸光度（absorbance）。根据测量方法将频率范围分为三部分。近红外区（NIR），波数为  $10000 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$ ，主要是倍频和组频；中红外区（IR），为  $4000 \sim 700 \text{cm}^{-1}$ ，是基本振动区，也叫指纹区，常用于化合物的固定；远红外区（FIR），为  $700 \sim 50 \text{cm}^{-1}$ ，是重原子核、弱结合力和纯转动区。表面和吸附分子的重要官能团如—OH、—NH<sub>2</sub>、—CH的振动频率在  $4000 \sim 2500 \text{cm}^{-1}$  范围内，红外光谱往往互

相重叠，很难分离，最好在 NIR 区测量倍频和组频，以便分离。

在红外光谱仪中，傅里叶变换红外干涉分光光度计 (Fourier transform infrared interferometer, FTIR) 具有响应好，光感度、分辨率和波数绝对值精度高的优点。照射到试样上的光束面积大，不需要像分散型那样的细狭缝。因此，即使透过试样的光很弱，如粉末有色甚至不透明，只要对透射光进行多次累计平均，也能获得很好的谱图。因为采用了计算机进行傅里叶变换，信噪比 (S/N) 可以做得很高。而且，还有许多适合各种用途的分析软件。

测量时根据振动频率的范围选择最佳的试样容器材料。近红外光的光感度高，可以使用石英玻璃。把试样研碎成几十微米大小的粉末，均匀地装载在两块镜面光亮的高硬度的金属片之间，加压成型。压力不要太大。然后轻轻地取下来。最好不要将粉末和石蜡或溴化钾混合。难成型的粉末试样可以涂布在石英板或玻璃板上。最好选用能够进行现场吸附和脱附的试样台，试样台必须在实验温度和气体中预处理。作者采用的试样台能够在室温到 1000℃ 的温度下，进行抽真空以及现场测量。液相吸附中，如果溶剂的红外光谱和试样的红外光谱不重叠，也能现场测量，但是如果溶剂对红外光的吸收很强、与试样的红外光谱重叠，如水溶液就是这样，就很难现场测量。

在全反射红外光谱中，把试样夹在单晶体或金属等非常平坦的表面之间，由于能够测量单分子层的振动谱，可被用于研究表面活性剂的吸附排列等特殊情况。此外，对于很不透明的粉末试样，能够测量粉末表面的反射光谱（粉末扩散



反射)。

③ 拉曼散射光谱测量方法 拉曼散射光只是全部散射光的一小部分，要求是单色光源，光强度尽可能大，光的振动频率  $\nu$  比键振动频率  $\Delta\nu$  大很多。通常采用氩激光，这是一种可见光，使用对可见光分辨率高的分光器。如果使用的溶剂对可见光没有吸收，就能够在溶液状态下进行现场测量。键中含有极化率小的轻原子时，如羟基，由于轻原子键振动的拉曼散射很弱，如果试样浓度不高，测量就很困难。此外，由于激光强度大，特别是对于粉末等热导率低的试样，试样中被光照射的部分温度会上升，可能引起分解和脱附。除了一些特殊的情况，目前还不太使用。

④ 光声谱测量方法 采用与分子振动频率  $\nu$  相同的光照射试样，激发试样分子的振动能级，试样局部发热，在邻近的气体中产生振动频率为  $\nu$  的超声波。使用灵敏度非常高的传声器 (microphone) 把超声波转变为电信号，通过放大就能检测键的振动频率。由于利用了声音的传播，在真空中不能测量，但可采用氦和氮作传播介质，加入吸附质就能够进行测量。光声谱 (photoacoustic spectroscopy, PAS) 能够得到表面几百微米深的信息。测定时，把红外光谱仪的试样台换成 PAS 型试样台，使窄频放大器的频率等于分光器干涉光可动镜的扫描频率，进行傅里叶变换。现场测量光声谱理论上可行，但实际上很困难。用 PAS 研究还没有广泛应用。

#### (4) 电子波谱

采用可见光和紫外线照射试样，分子从最低能级轨道激发到较高能级轨道，最终达到反键轨道，试样发生分解。在

测得的吸收谱中，包含了各种不同分子形状的振动能级。利用高分辨率的分光器测量这个电子波谱中的精细结构，就是振动波谱。

对于电子波谱 (electronic spectroscopy) 特性很强的吸附质如不饱和化合物和蛋白质，测量它们对紫外线的吸收能够研究这些吸附质的吸附状态。荧光谱 (fluorescence) 和磷光谱 (phosphorescence, luminescence) 是试样吸收可见光和紫外线后，分子被激发到高能级轨道，然后在很短时间内回落到其他不同能级，并向外辐射能量。可以用可见光分光器测量辐射光，研究吸附状态。

#### (5) 光电子能谱

高能量的光量子 (紫外线和 X 射线等) 或电子照射到真空中的试样表面，原子或化学键轨道中的电子以特定的能量和角度辐射出来。由于从固体内部激发的电子在到达表面前就被试样吸收，所以只有固体表面 2~3 个原子层的电子能够辐射到试样外面。这种激发电子在  $10^{-10}$  Pa 以上的超高真空中很难被气体分子吸收，激发电子进入到测量磁场中。激发电子的能量与原来轨道的能级有关。光电子能谱 (photoelectron spectroscopy) 法只能测量表面几个原子层的电子状态。激发电子的辐射机理与入射粒子的种类有关。根据激发电子的能量和辐射角度能够测量表面原子的种类及其键的性质 (electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA) 或者能量状态 (Auger electron spectroscopy, AES)。光电子能谱法与电子显微镜联用就能得到原子的表面分布。光电子能谱法的缺点是必须采用超高真空，也不能现场测量。

## 6.3 磁共振

### 6.3.1 原理

磁共振 (magnetic resonance) 现象广义上可以说是一种分子分光光度法, 但因为能量的交换机理不同于前述情况, 所以单独介绍。

对具有自旋磁矩  $\mu$  的原子核或者自旋未成对电子施加一个匀强磁场  $H_0$ , 再在原子核或者未成对电子的附近施加多个扰动磁场  $H_n$ , 原子核或者未成对电子的自旋磁矩与磁场发生相互作用, 就像对旋转的陀螺施加转矩后陀螺发生摇头运动一样, 原子核或者未成对电子在外磁场的作用下做进动运动 (图 6-3)。进动的转动能量  $h\nu$  是量子化的, 用常数  $g$  表示磁旋比, 当射频波的能量  $h\nu$  等于两个量子能级之差时, 自旋体系就吸收能量  $h\nu = g\mu(H_0 + \sum H_n)$ 。这种现象叫磁共振。

虽然共振频率主要取决于原子核或电子的自旋磁矩, 但也受相邻的电子轨道、原子核、未成对电子产生的抗磁性或顺磁性扰动磁场  $\sum H_n$  的影响, 在磁共振谱图上出现精细结构, 这叫做化学位移 (chemical shift)。将研究的原子核或电子作为探针, 测量谱线的精细结构, 就能研究探针附近的磁场。磁共振的能量随着磁自旋的大小发生变化, 在 VHF 区是核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR), 在 UHF 区是电子自旋共振 (electron spin resonance, ESR), 也叫顺磁共振 (paramagnetic resonance, PMR)。

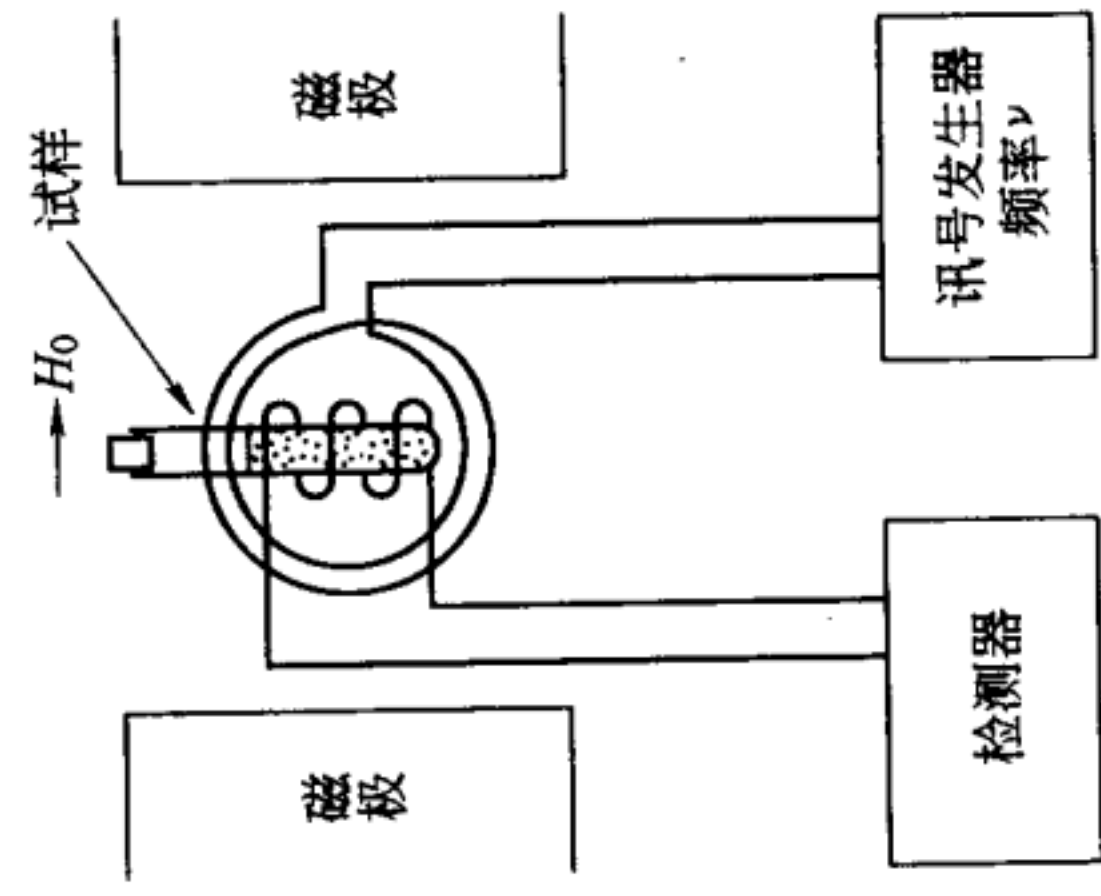
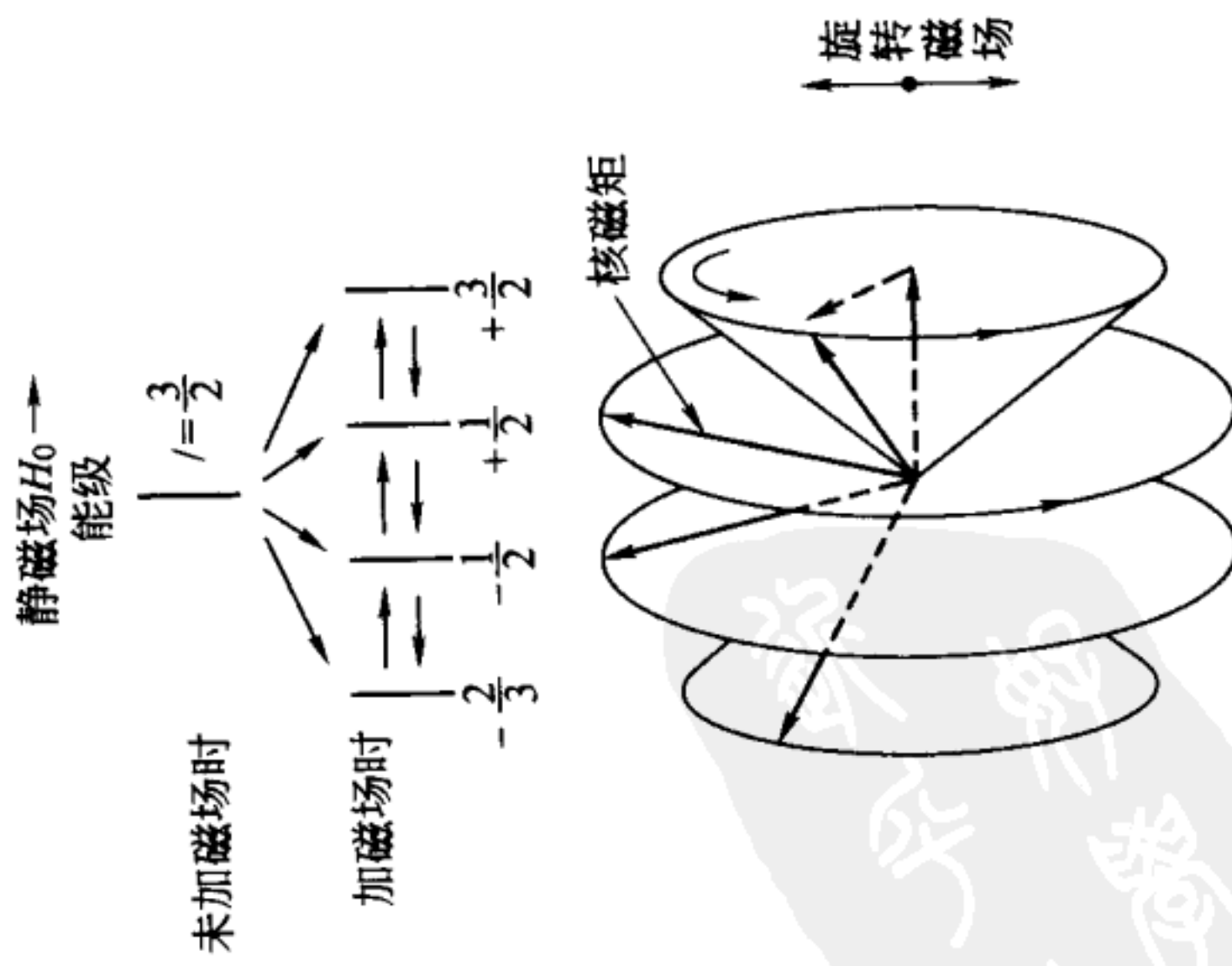


图 6-3 磁偶极矩与磁场的相互作用

固体表面吸附状态的特征

### 6.3.2 核磁共振

在低分辨率的 NMR 装置中,对具有磁偶极矩的原子核(主要是氢原子)施加共振脉冲信号,原子核吸收能量并向外辐射。辐射信号的能量随着辐射过程的不同而发生不同的衰减,辐射信号滞后于原来的脉冲信号。根据衰减率可测量固体表面具有质子磁效应的原子核的能量变化。核磁共振很难得出确切的结论。

在高分辨率的 NMR 装置中,根据液体或溶液中含氢原子的化合物的化学位移测量分子结构是一个很有力的分析方法。如果将固体试样以特定角度转动,就能减小原子核周围的不均匀磁场的影响,观测到固体表面原子核的化学位移。但现场测量核磁共振似乎是不可能的。

### 6.3.3 电子自旋共振

将紫外线、X 射线和  $\gamma$  射线照射试样时,在试样表面产生自由基 (free radical) 和未成对电子。此外,表面电子过剩或电子不足时,表面也有未成对电子。把自旋电子放在强度约为 5T 的磁场中,与前面的原理一样,自旋电子吸收入射微波的能量,产生 ESR 信号。ESR 信号的共振频率很高,与 NMR 比,因为分辨率和测量精度很高,所以即或未成对电子的浓度很低也能测量。ESR 信号与 NMR 一样,也受周围磁场的影响,产生精细结构,常用于研究试样中是否含有未成对电子及其附近原子团的状态。ESR 不需要像 NMR 那样转动试样,但因为试样放在金属制的波导管中,很难现场测量。

Cu 和 Ni 等过渡元素及其化合物（顺磁体）内存在未成对电子，也产生电子自旋共振，因此电子自旋共振可以研究 Cu 和 Ni 被作为催化剂添加到表面中后的化学价态。

## 6.4 抗磁化率

放在磁场中的物质会发生磁极化。具有未成对电子的物质沿磁场方向发生极化，这种性质叫做顺磁性（paramagnetism）或强磁性（ferromagnetism）（磁化率为正）。顺磁性物质因为具有未成对电子也能产生磁共振。由偶对电子组成的物质沿磁场反方向发生磁极化（磁化率为负），这种性质叫做抗磁性（diamagnetism）。在真空条件下，把抗磁体放在高灵敏度的电子天平上，外加磁场使试样磁化，通过测定试样所受的磁场力就能够得到试样的磁化率。例如，活性炭由于原料或制备方法不同，有些碳原子之间的键是正四面体型（ $sp^3$ ）杂化轨道或三角型（ $sp^2$ ）杂化轨道。后者因为是离域  $\pi$  轨道，显示很强的抗磁性，根据抗磁化率（diamagnetic susceptibility）就能够研究它的结构。

## 6.5 各种显微镜

用眼睛观察表面是研究表面不可缺少的方法。已经开发了许多方法，下面只做简单介绍。

### 6.5.1 透射电子显微镜

这种方法很久以前就开发出来了，这里只略做介绍。用

0.3mm 左右的分辨率就能得到原子数量级的二维投影图，还能估计三维结构的形状。但是，如果要提高分辨率，就要求在操作透射电子显微镜（transmission electron microscope, TEM）和制备试样时具有很熟练的技术和坚强的毅力。此外，提高分辨率后，电子束变强，有可能破坏或损伤试样，必须对试样进行冷却。

### 6.5.2 扫描电子显微镜

用电子束扫描试样表面，测量从试样表面反射出来的电子，就可获得像电视那样的二维成像。虽然与 TEM 比，分辨率只有 1/10，但操作容易、试样制备简单。根据表面深度不同，产生的成像对比度不一样，这对于扫描电子显微镜（scanning electron microscope, SEM）观察试样表面的凹凸程度是很方便的。

### 6.5.3 扫描探针显微镜

一个很尖锐的探针接近试样表面，就会产生压电效应。让探针在表面做扫描移动，并采用不同的探针和信号检测方式，可以获得原子数量级的各种表面信息。在表面和探针之间施加一个弱电场，由于表面原子的量子隧道效应产生电流，获得表面成像。扫描探针显微镜 [scanning probe micro (nano) scope, SPN] 能够很清晰地观察到表面高分子的形状。由于尖锐探针（也可以不是金属）接近表面，与表面原子作用，探针发生上下移动，如果将一束激光反射到探针上端的光学镜上，就可检测探针的移动，从而知道表面的凹凸状况。测量强磁性尖锐探针和表面之间的磁相互作用

还能知道表面的磁性质。这些方法适用于任何试样，能够自由选择氛围气体和现场测量。

## 6.6 润湿

液体润湿 (wetting) 固体表面是实际中一个很重要的现象。表面相互作用越强，就越容易润湿。采用接触角 (contact angle) 定量表示润湿的难易程度。接触角  $\theta$  如图 6-4 所示。设固-液界面张力  $\gamma_{sl}$ 、固-气界面张力  $\gamma_{sg}$  和气-液界面张力  $\gamma_{gl}$  三个矢量满足下面平衡：

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{gl} \cos\theta$$

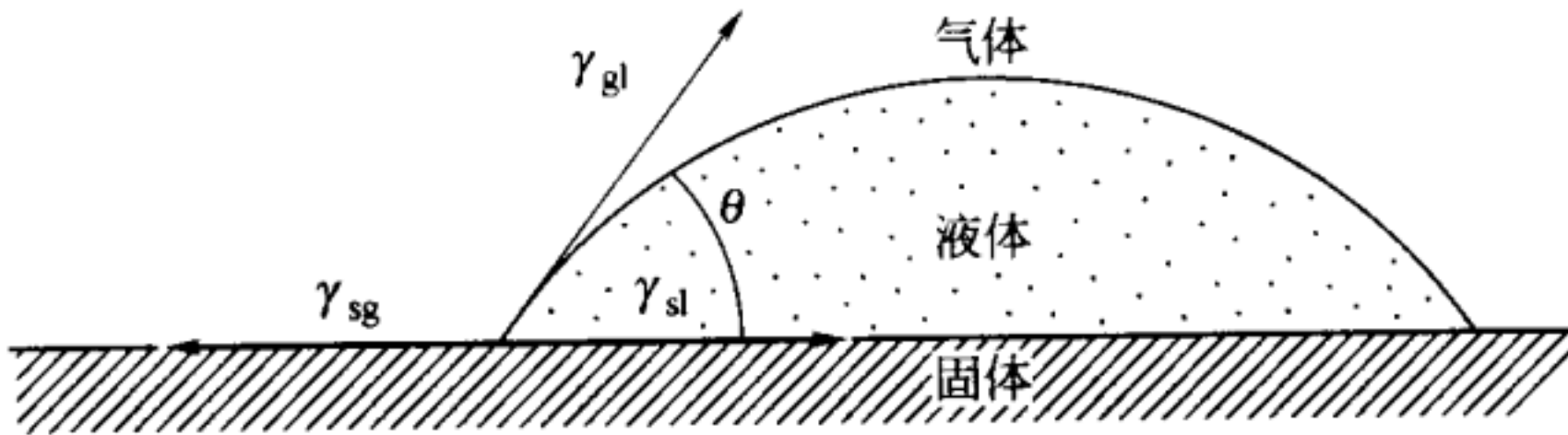


图 6-4 固体表面上的液滴

角度  $\theta$  越小，就越容易润湿。使用接触角是判断润湿程度的最简单方法。一般采用望远镜直接测量接触角。当接触角接近  $0^\circ$  或  $180^\circ$  时，测量就很困难，存在很大的误差。这种方法不能直接测量粉末的接触角，但可以作为间接测量方法。将粉末压成均匀的圆柱状，容积密度一定，溶液在毛细管作用下，在圆柱中上升，测量溶液的上升高度就可以间接判断润湿性。这种间接测量方法受粉末收缩或膨胀、圆柱内粉末间隙的影响。另外一种方法是根据表面的液滴形状与重力、密度、表面张力有关，通过测量液滴高度及其直径就能



知道液滴的形状，根据液滴的形状就能计算接触角  $\theta$ 。

## 6.7 粒子直径

测量粒子直径是表征表面的方法之一，在工业上也很重要。粒子直径与粒子形状有关，所以，确定粒子形状也很重要。粒子形状可以采用各种显微镜测量。如果粒子不是球形，在采用 TEM 时，需要在试样的一个方向用真空镀沉积一层金属，根据影子的形状推测粒子高度。在解释这种测量结果时，要考虑到粒子直径受测量原理和方法的影响。条件许可的话，最好是采用多种方法测量，综合考虑。下面介绍这些方法。

### 6.7.1 沉降法

最简单的方法是让粒子在重力作用下在流体中自然沉降，粒子沉降到流体相中的天平托盘里，根据流体的黏度由沉降量与时间的关系计算粒子直径及粒子直径分布。或者把粉末均匀分散在液相中，测量经过一定时间后在入射光垂直方向的透光率（浊度），假定粒子是球形，根据浊度计算粒子直径及其分布。这些方法简便，但误差大。必须把粉末充分分散在液相中。对于高分子和蛋白质等粒子直径非常小的微粒子，如果能够用高速离心机增加重力加速度使之沉降的话，就能够计算分子量及其分布。

### 6.7.2 瑞利 (Rayleigh) 散射法

丁达尔效应是指光入射到液相中，并从粒子表面原子的

电子轨道上散射，散射光的能量与入射光相同。丁达尔光的强度与粒子直径（大于几微米）、粒子形状、散射角、入射光波长以及粒子的折射率、介质的折射率有关，所以可以用于测量粒子直径。对于粒子容积含量为 50% 的不透明和半透明的乳浊液、悬浊液和凝聚粒子体系，用激光光源和后反射法即使不稀释也能测定，还能用于生产过程的监控。用浊度代替散射光强度也能测定。这种方法简便，粒子直径的测量范围大。

### 6.7.3 X 射线衍射峰半高宽

对于晶体，X 射线衍射峰的宽度与原子排列结构有关。粒子直径大，衍射峰宽度就小。微结晶的聚集体（非理想结晶）也存在这种关系。用这种方法也可以测量超微结晶粒子直径，但可靠性低。

### 6.7.4 X 射线、中子射线的小角度散射和衍射

由于粒子和介质的折射率不同，当采用 X 射线入射时，产生小角度（几度）衍射现象，根据小角度 X 射线的散射强度能够测量粒子直径或孔径。中子与质子之间的作用很强，利用这个特点，也能够测量细孔内含氢吸附质的结构。得到的结果比 6.7.3 的要好<sup>[3]</sup>。

### 6.7.5 电导率法

把粉末分散在含电解质的水溶液中，测量分散液通过内径一定的孔时的电导率变化。因为粒子通过孔时电导率会发生变化，这样就能知道粒子直径和粒度分布，多孔体和凝聚

粒子的测量结果差。适用于几个微米以上的粒子。

### 6.7.6 流体流动阻力法

将粉末装在容器中，形成一定的容积密度和一定的形状。根据流体流过时的压力损失估算粒子直径。过去往往用于工厂的生产管理，但误差很大。

### 6.7.7 表面积法

假定粒子的形状，根据粉末的比表面积计算平均粒子直径。

## 6.8 组合化学

以前也有快速测量并分析多个试样的简单方法，但对于医药等有机化合物，它们的合成条件复杂，只能使用试差法 (trial and error) 寻找最佳合成条件。这种试差法非常费事，最近开始研究能够处理多个微量试样的简便方法，这种方法叫做组合化学 (combination chemistry) 或高效率技术 (high throughput technology)。目前人们正在积极研究将组合化学应用于评价固体非均相体系的物理作用和化学反应。如在研究催化剂、超导体和磷光物质时，通过改变多种组分的浓度和合成条件，达到改变它们性能的目的。利用半导体技术在石英或硅片上钻孔或钻沟槽，将几微克到几毫克的试样蒸发沉积在孔上。覆盖在各个孔上的试样成分不同，孔的数目有几十个甚至几百个。让气体流过试样，利用质量分析法、分光光度法和气体传感器等各种微测量技术分析气体，

测量试样的反应性质。只需几天就可以完成对试样的表征和评价，如果使用过去的试差法则需要数年时间。组合化学研究目前还刚刚开始，世界各国都制定了重大规划，积极研究开发高可靠性的试样制备技术、温度和压力以及各种物理化学参量的控制技术、响应速度和灵敏度高的传感器、计算机软件编制技术等。这方面的研究将来会更加活跃<sup>[4]</sup>。

### 参考文献

- 1) D. R. Brown & A. J. Groszek, *Langmuir*, **16**, 4207 (2000).
- 2) 古賀ら, 熱測定, **27**, 128(2000).
- 3) S. Takahara, *et al*, *J. Phys. Chem.*, **103**, 5810 (1999).
- 4) 上野隆史, 小安幸夫, 触媒, **42**, 268(2000).





## 第 7 章

---

# 常用吸附剂

---

任何具有吸附作用的物质都可以叫做吸附剂，但一般是把能吸附气体或液体的物质叫做吸附剂。除了要求吸附剂具有高选择性外，根据不同目的还要求具有其他许多性能。如低浓度或低压力时的吸附量大，合适的比表面积和孔径分布，容易吸附和脱附，容易再生，性质稳定（如耐蚀、耐热），不腐蚀吸附装置，不改变吸附质的性质，寿命长，价格便宜。如果是微粉末，还要求易成型，不粉化。吸附剂除用于吸附外，还用作催化剂、催化剂载体、填充剂和复合材料。无论是什么情况，都要求制造工艺简单，管理方便，吸附剂质量稳定。氧化钙和氯化钙等吸水性干燥剂虽然价廉，但由于利用了化学反应的性质，又有强腐蚀性，不是吸附剂。

吸附剂的种类很多。本章对使用量很大的吸附剂如活性

炭、硅胶和沸石做简单介绍。本章内容也可以供研究这些物质表面性质的科研工作者参考。

## 7.1 活性炭

很早以前就把多孔性碳素材料作吸附剂使用了，开始主要是使用木炭作吸附剂。1910年，由木炭在二氧化碳中煅烧制成的活性炭首先在欧洲销售。木炭在二氧化碳中煅烧后吸附性能大大提高，此后一直作为典型的吸附剂使用。活性炭的英文为“activated carbon, active carbon, activated charcoal, active charcoal”，现在一般使用“activated carbon”。本节主要介绍活性炭吸附剂的制造、物理性质和应用。

### 7.1.1 活性炭的制造方法

表 7-1 是活性炭的形状和制造方法的分类。只要能变为炭，任何物质都可以作为活性炭的原料，但考虑到活性炭的性能，所以对原料的种类有限制。现在，工业上用的主要原料是木材、椰子壳等果壳和煤等。

表 7-1 活性炭的分类

形状	(a)粉末状 (b)颗粒状:破碎形,圆柱形,中空球形 (c)纤维状:丝状,毡状,布状 (d)其他:二次加工成的各种形状,如蜂窝形等
制造方法	(a)化学药品活化:活化剂(氯化锌、磷酸、氢氧化钾等) (b)气体活化:活化剂(水蒸气、二氧化碳、空气等)

#### (1) 普通活性炭

使原料生成细孔的过程叫做活化 (activation)。活化方法大致可以分为化学药品活化和气体活化。

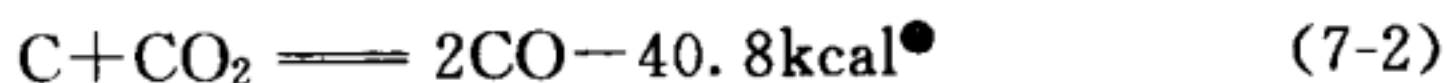
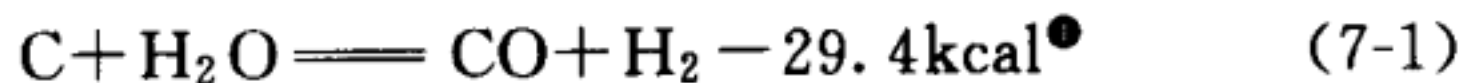
日本主要采用氯化锌作化学药品活化法的活化剂，用木材加工厂的锯木屑作原料，制造脱色用的活性炭。按锯木屑与氯化锌 1:2 (质量比) 在锯木屑中加入质量分数 52%~63% 的氯化锌水溶液 (相对密度 1.6~1.8)，混合后在转炉中加热到 550~650℃ 煅烧，纤维素和木质素发生脱水反应和炭化反应，放出水蒸气，生成炭骨架，形成多孔性结构。由于煅烧物中含有大量氯化锌，因此把煅烧物再浸在盐酸或稀氯化锌水溶液中，使氯化锌溶解，并回收。活性炭的产率约为锯木屑的 30%~35%。

气体活化法常采用水蒸气作活化剂。粉末活性炭的原料采用粉炭 (锯木屑炭化后的产物叫粉炭)，粒状活性炭的原料采用椰子壳或煤的炭化产物。把粒状椰子壳的炭化产物在转炉中加热到 900℃，通入水蒸气，水蒸气与原料炭反应、并浸蚀表面，同时除去焦油类物质，使细孔发达。产率约是原料炭的 40%，是初始 (炭化前) 原料的 10%~15%。粉末活性炭往往是在流动炉<sup>●</sup>中用水蒸气或空气活化。采用空气活化时，原料粉炭中 70%~75% 被燃烧，用于维持炉温，产率低，是粉炭的 25%~30%，是锯木屑的 6%~10%。这种活性炭的粒子表面显碱性，根据不同用途必须用盐酸中和，并水洗。

活化过程中固体炭与水蒸气、二氧化碳反应：

● 在流动炉中，粒径小的粉末粒子在通入的气体或液体作用下处于流动状态，进行高温固体反应。





两个反应都是吸热反应，反应 (7-1) 在 750℃ 以上的温度进行，反应 (7-2) 在 850℃ 以上的温度进行。反应 (7-1) 的速度是反应 (7-2) 的 3 倍，水蒸气活化反应 (7-1) 是主要活化反应。

### (2) 纤维状活性炭

纤维状活性炭 (activated carbon fiber, ACF, 也叫活性碳纤维) 采用高分子纤维作原料。常见工业原料有 4 类 (表 7-2)，产率随着原料含碳率变化。采用酚醛树脂作原料时，制造工艺简单。把酚醛树脂纤维炭化后，再用水蒸气活化。采用沥青作原料时，把沥青熔融，纺丝制成纤维，沥青纤维在氧化性气体中加热进行抗熔融处理，再干馏、活化。采用聚丙烯腈 (PAN) 作原料时，把 PAN 纤维在 200~300℃ 的空气中氧化 (抗火焰) 处理后，进行炭化和水蒸气活化。人造纤维也是先预处理，再进行炭化和活化。

表 7-2 纤维状活性炭的制造

原料	化学式	理论炭化产率/%	纤维状活性炭的特征
人造纤维类	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	44.4	价廉
聚丙烯腈类	$(\text{C}_3\text{NH}_3)_n$	67.9	含氮原子, 具有催化作用
酚醛树脂类	$(\text{C}_{63}\text{H}_{55}\text{O}_{11})_n$	76.6	可制成高表面积活性炭
沥青类	$(\text{C}_{123}\text{H}_{80}\text{NO})_n$	93.1	价廉

### (3) 高表面积活性炭

在石油焦炭<sup>●</sup>等炭材中按质量比加入几倍的氢氧化钾，

● 1kcal=4.1840kJ。

● 焦炭是石油的重馏分在高温下的热分解产物。

混合后在惰性气体中加热到 600~800℃ 处理数小时，可以得到 BET 比表面积 3000m<sup>2</sup>/g 以上的活性炭。活化后必须洗净残留在活性炭中的钾。用氢氧化钾等碱活化不仅能制得高表面积的活性炭，而且产率也高。图 7-1 表明，在活性炭的比表面积相同时，用氢氧化钾活化的产率比用水蒸气活化的产率高<sup>[1]</sup>。一般认为，用氢氧化钾活化时，钾插入到炭层之间使层间距离增加，形成微孔，而用水蒸气活化时，由于炭材发生气化生成细孔，所以水蒸气活化的产率低。

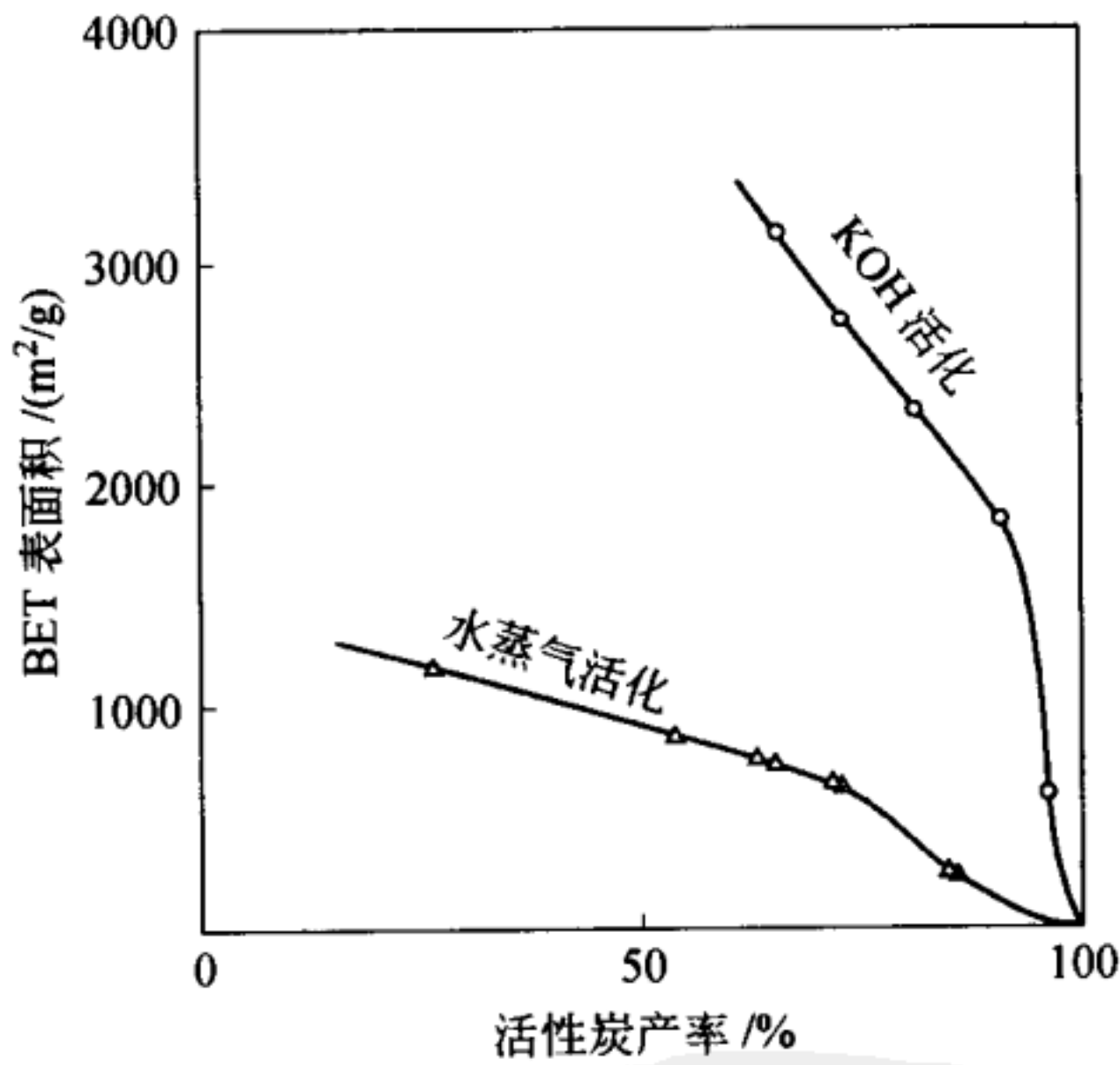


图 7-1 氢氧化钾活化和水蒸气活化对活性炭 BET 表面积和产率的影响  
(原料是椰子壳炭化物质)

(4) 活性炭的再生

吸附了溶剂蒸气的活性炭的再生比较容易，只要加热就能使溶剂脱附。水处理使用过的活性炭由于吸附了大量的不

挥发性有机物，仅靠加热并不能再生。通常，采用与制造活性炭相同的方法进行再生，只是活化时间比制造时短，吸附性能几乎能 100% 恢复。活化时间太长，虽然能增加吸附性能，但活性炭的机械强度显著降低。

### 7.1.2 活性炭的结构

活性炭的组成元素因原料而异，大致含碳 90%~95%，含氧 2%~5%，含氢在 1.5% 以下，几乎不含氮和硫。如果以木材类作原料，活性炭中含金属化合物 1%~2%，以煤作原料时，金属化合物的含量很高，达 5%~10%。由于活性炭大部分是由碳组成，所以活性炭表面的化学性质基本上是憎水的。当活性炭表面含有少量氧时，这些氧原子以羧基、酚羟基和羰基等亲水基团分布在表面，所以表面也具有一定的亲水性。石墨粉末是不沾水的，活性炭粉末可以分散在水中。活性炭和木炭的表面官能团种类及其含量随着热处理温度变化，温度低时酸性基团多，温度高时酸性基团减少、碱性基团增加。

用水蒸气活化法制造的商品活性炭比表面积为 900~2000m<sup>2</sup>/g。活化时间长，微孔增加、比表面积增大，但活化时间过长，微孔减少，中孔增加，这时比表面积反而减小，产率也降低，所以必须根据需求选择最佳活化时间。用氯化锌活化的活性炭最大表面积为 1500m<sup>2</sup>/g。

图 7-2 是常见活性炭微孔和中孔的孔径分布曲线。图 7-2 中 a 是氯化锌活化的粉末活性炭，与水蒸气活化的活性炭相比，孔径分布在较大的一边，2nm 以上的中孔发达。图 7-2 中 b 是长时间水蒸气活化的煤类粒状活性炭，微孔和

中孔都发达。图 7-2 中 a 和图 7-2 中 b 的活性炭孔径大，可用于脱色。图 7-2 中 c 是水蒸气活化的煤类粒状活性炭，用于水处理。图 7-2 中 d 是用椰子壳作原料由水蒸气活化的粒状活性炭。与用煤作原料的活性炭比，几乎全是由 2nm 以下的微孔组成，适合于分子尺寸较小的气相吸附。

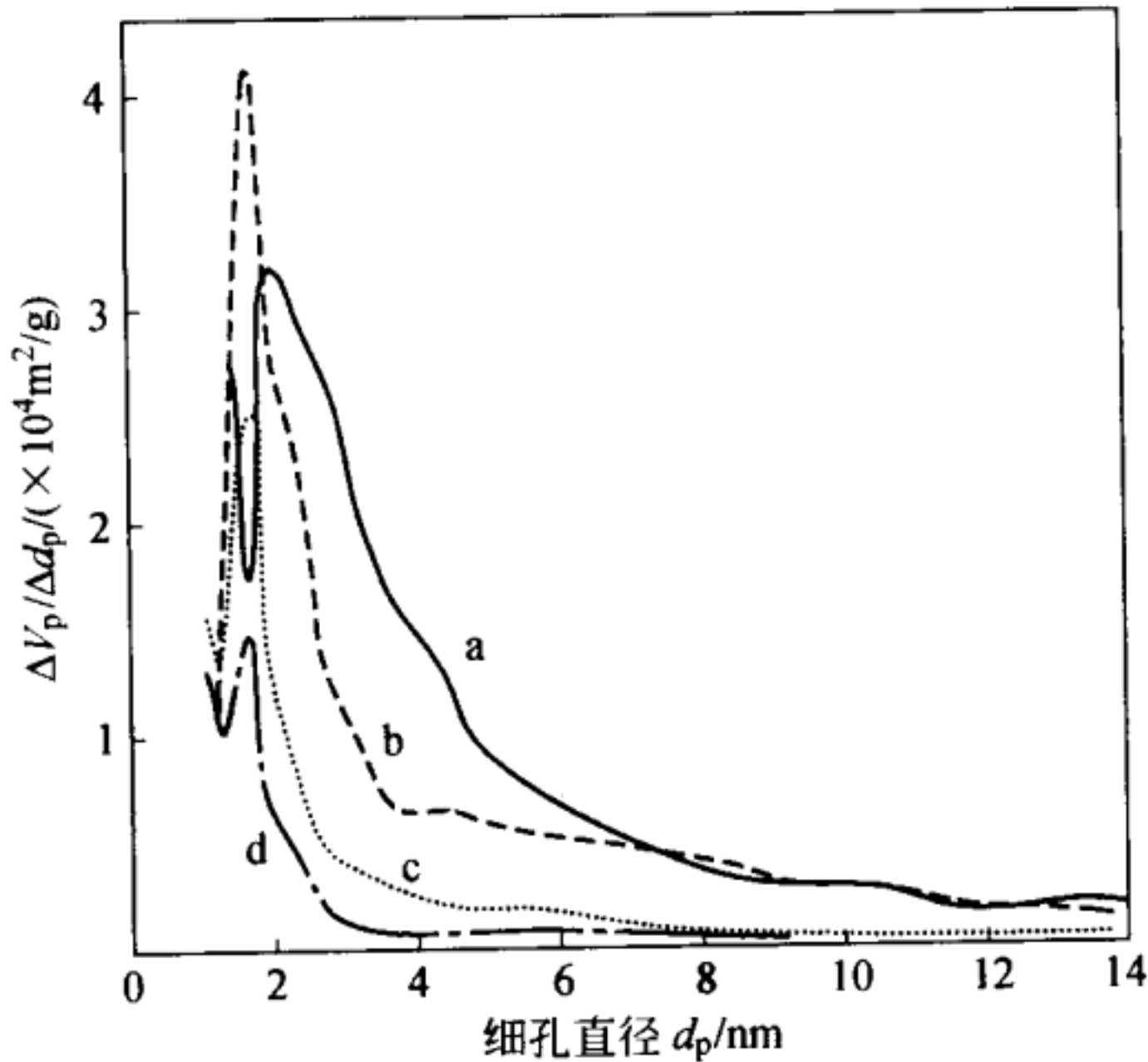


图 7-2 活性炭的孔径分布曲线

a—木炭类氯化锌活化；b—煤类长时间水蒸气活化；  
c—煤类水蒸气活化；d—椰子壳水蒸气活化

活性炭粒子内的细孔分布是分形 (fractal) 的，大孔的壁上分布有中孔，中孔的壁上又分布有微孔。吸附质分子首先在大孔和中孔内扩散，再吸附在微孔中。纤维状活性炭由于纤维表面微孔是开口的，与粒状活性炭相比，吸附和脱附速度都很快。

### 7.1.3 实用吸附装置

在废气和废水处理等各种情况下，由于吸附质浓度、组成、处理量和排出方式不同，有各种形式的吸附装置。

① 固定床吸附装置 粒状活性炭的填充床有单层和多层两种。为了在活性炭再生时能够继续进行吸附操作，至少需要两层。将两层以上的填充层串接使活性炭层变长可以增加吸附时间。为了处理大量的废气和废水，可以增加吸附层的截面积或把两个以上的填充层平行连接。吸附层厚度小时，活性炭的利用效率降低。

② 移动床吸附装置 从吸附塔的上部间歇加入新的活性炭，劣化的活性炭从下部取出并再生。废水从下部往上流，连续处理。活性炭的利用效率高。

③ 流动床吸附装置 用多孔板把吸附塔分成上下几个流动层。在每一层设置特殊的活性炭喷嘴，活性炭在重力作用下从上部往下部运动。球形或小粒径活性炭容易在水流或气流的作用下流动，并能减小活性炭的磨耗。吸附速度快。

### 7.1.4 活性炭的用途

#### (1) 气相吸附

① 溶剂回收 含溶剂蒸气的空气通入到吸附塔中，粒状活性炭吸附溶剂蒸气，然后再将浓缩在活性炭上的溶剂蒸气在  $100^{\circ}\text{C}$  的水蒸气中脱附，水蒸气冷却后将水和溶剂分离并回收溶剂。利用脱附后的水蒸气的液化热再产生低压水蒸气，压缩后又作脱附用的水蒸气。图 7-3 是节能型溶剂回收工艺流程<sup>[2]</sup>。由于溶剂回收中反复进行吸附和脱附，大多

采用吸附速度和脱附速度很快的纤维状活性炭。

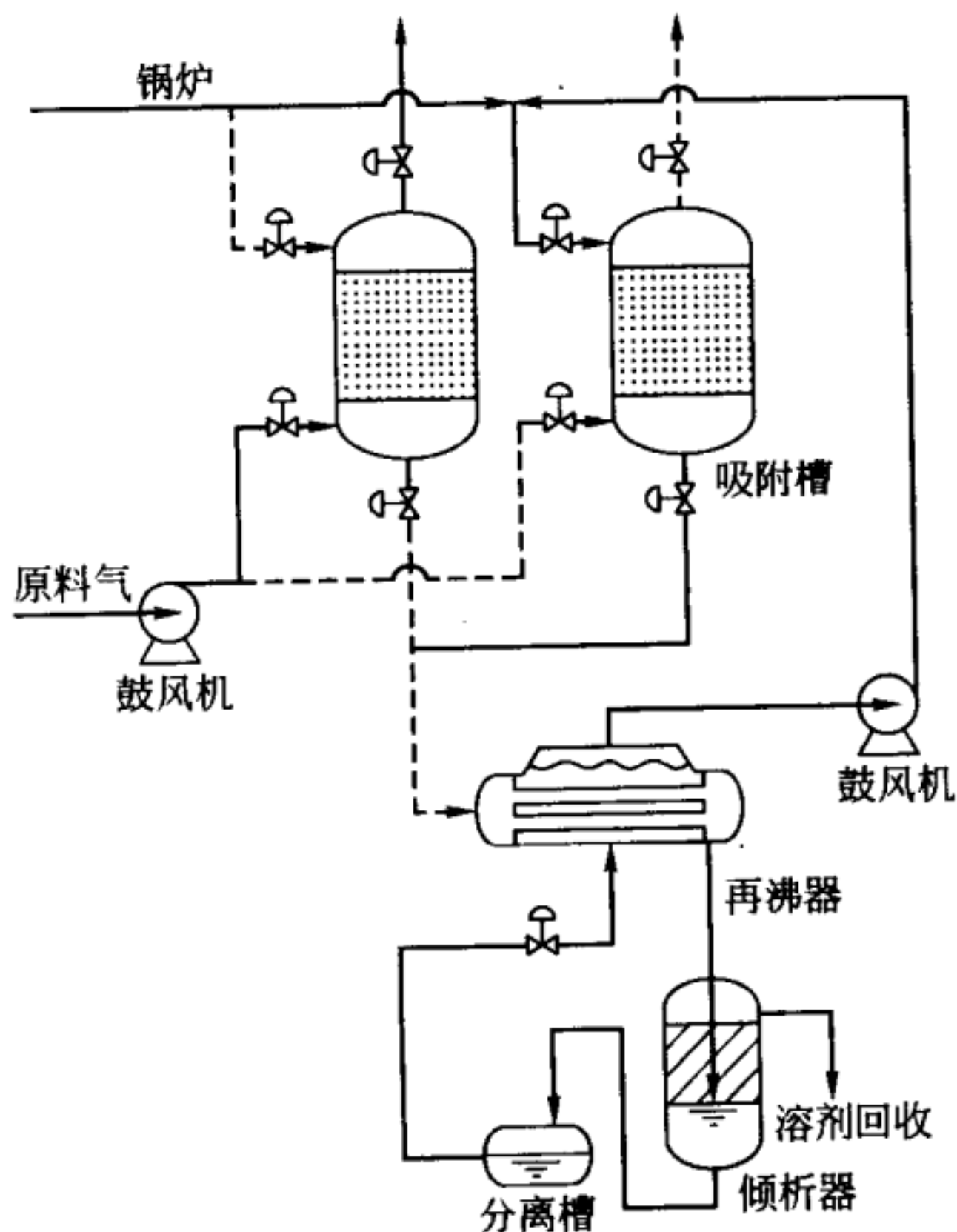


图 7-3 节能型溶剂回收工艺流程

② 除臭 粪便处理厂和下水处理厂使用除臭活性炭。溶剂蒸气在常温就能被活性炭吸附，但沸点低的氨气和硫化氢等臭气物质一般不能在活性炭上物理吸附，必须使用化学处理过的活性炭（浸渍活性炭）才能除去臭气物质。酸浸渍活性炭是把活性炭在硫酸或磷酸等不挥发性酸中进行浸渍处理。酸浸渍活性炭能吸附氨气和三甲胺等碱性气体，碱浸渍活性炭能吸附硫化氢和甲硫醇等酸性气体。由于胺能与醛反应，使用胺浸渍活性炭能除去胶合板家具散发出的甲醛和香

烟烟雾中的乙醛，甲醛是引起办公室症候群（sick house）的原因。

③ 含二噁英废气的处理 城市垃圾焚烧厂产生的废气中含有二噁英，除去二噁英的方法之一是采用粉末活性炭吸附。用鼓风机将石灰和粉末活性炭送进焚烧炉的烟道气流中，活性炭迅速吸附废气中的二噁英、汞和酸性气体。

④ 放射性废气的处理 原子能工业废气中含放射性的碘甲烷。使用添加了5%碘化钾或三亚乙基二胺的高表面积活性炭能吸附除去碘甲烷。

## (2) 液相吸附

① 废水处理 工业废水、下水和粪便的凝聚沉淀中和活性污泥中的COD成分和颜色在二次处理中不能充分除去，必须使用活性炭吸附方法进一步进行深度处理。采用吸附剂除去染料废水中的微量染料比较困难，特别是分散染料、硫化染料和含多个磺酸基的直接染料更难除去<sup>[3]</sup>。着色物质的分子尺寸都比较大，孔径大的煤类活性炭比椰子壳活性炭的吸附速度快，因此采用煤类活性炭比较合适。下水经过深度处理后还可以作工业用水和冲洗厕所。

② 深度净水处理 净水处理中常使用活性炭。特别是为了除去霉臭，从春天到秋天都使用粉末活性炭，粉末活性炭能够吸附除去2-甲基异冰片和地奥明（diosmin）等臭气成分。最近，三卤甲烷的致癌作用也引起了重视。自来水厂常加氯对水进行消毒，三卤甲烷就是氯与水中的有机物反应生成的。为了除去腐殖质等有机物，现在采用臭氧和生物活性炭（biological activated carbon）综合处理的技术。臭氧首先把腐殖质氧化分解为小分子，产生的氧再将繁殖在活性

炭上的霉菌等有机物生物分解。一般使用煤类活性炭，这类活性炭的细孔适合微生物繁殖。

③ 净水器 家庭用净水器已经普及。净水器中使用活性炭主要是为了吸附除去水中的残余氯和三卤甲烷等有害物质。净水器用的活性炭大多采用纤维状活性炭。纤维状活性炭在流水速度很快的情况下吸附能力也不降低。实际上，残余氯不是被吸附在活性炭上，而是同还原剂活性炭反应被分解了。

④ 环境荷尔蒙（激素）的吸附除去 环境中可能扰乱生物正常内分泌的化学物质日益成为人们关注的问题。对于日本环境厅公布的约 70 种化学物质，根据它们的化学结构估算在活性炭上的吸附量，研究表明几乎所有的化学物质都能被活性炭很好地吸附，活性炭能有效地吸附除去环境荷尔蒙<sup>[4,5]</sup>。其原因是这些化学物质大多呈强憎水性，在水中的溶解度低，容易被活性炭吸附。如用活性炭能够吸附除去非离子表面活性剂被微生物分解后形成的 4-壬基苯酚。

⑤ 电双层电容器 活性炭具有导电性和吸附性，这些性质可以用于电双层电容器。把活性炭加工成电极，将两个活性炭电极插入到硫酸水溶液中，由外部电源给两个电极施加电压。在电场作用下，硫酸根离子吸附到正极的活性炭表面，氢离子等正离子吸附到负极的活性炭表面。这时即使撤除外加电压，由于两个电极表面上已吸附了离子，形成了电双层，电极被充电。2g 活性炭能够充电 100F 的电荷。电双层电容器能够用作微机和存储器的备用电源，今后还可能应用于制造大容量电容器、汽车用电源、工厂瞬间停电的备用电源、家庭和办工场所的电力储存等。



## 7.1.5 其他活性炭物质

### (1) 分子筛炭

分子筛炭 (molecular sieving carbon) 的孔径接近分子直径, 因为孔径分布窄, 能够把不同直径的分子分离。分子筛炭的制备方法是把萨兰树脂<sup>●</sup>或酚醛树脂等原料经热分解和炭化而成, 也可以再进一步轻微活化生成更小的细孔或使活性炭高温热收缩生成细孔或在热分解炭上再被覆或蒸发一层炭使孔变小<sup>[6]</sup>。将变压吸附法 (PSA) 结合使用分子筛炭能够分离各种混合气体。采用这种方法分离气体具有成本低、设备少的优点, 能从焦炉煤气中分离氢、制造高纯改性天然气、从空气中分离氮气。

氮气和氧气在常温时在分子筛炭上的吸附等温线几乎没有差别, 但因为氧分子比氮分子稍小, 氧分子的吸附速度很大<sup>[7]</sup>, 如图 7-4 所示。利用这种吸附速度的差别能够从空气中分离出氮气。图 7-5 是使用分子筛炭根据 PSA 原理制造氮气的装置。关闭阀门 11、12, 压缩空气经阀门 7 进入吸附塔 1, 氧被吸附, 从吸附塔 1 的上面得到纯氮气。在吸附塔 1 对氧的吸附临界点前, 将压缩空气转送到吸附塔 2 进行吸附分离。同时, 吸附塔 1 用真空泵减压, 使氧脱附。这样, 不断进行吸附和脱附, 就可以连续制造纯氮气。根据 PSA 法能够从空气中制造纯度为 99.9% 的氮气。

<sup>●</sup> 萨兰 (Saran) 树脂是聚偏氯乙烯树脂或与聚乙烯树脂的共混物。——译者注

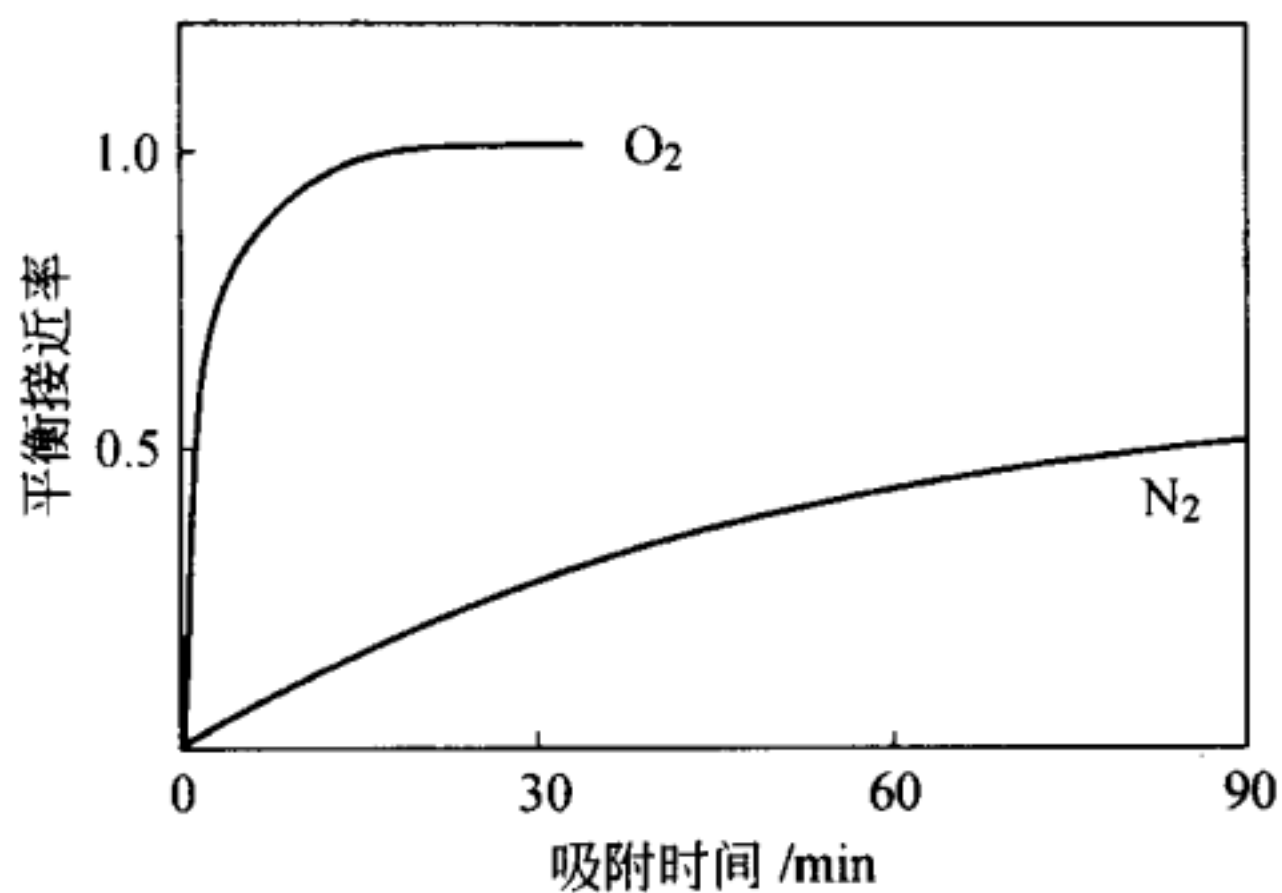


图 7-4 氧气和氮气在分子筛炭上的吸附速度  
[K. Knoblauch, Chem. Eng., Nov. 6, 87 (1978)]

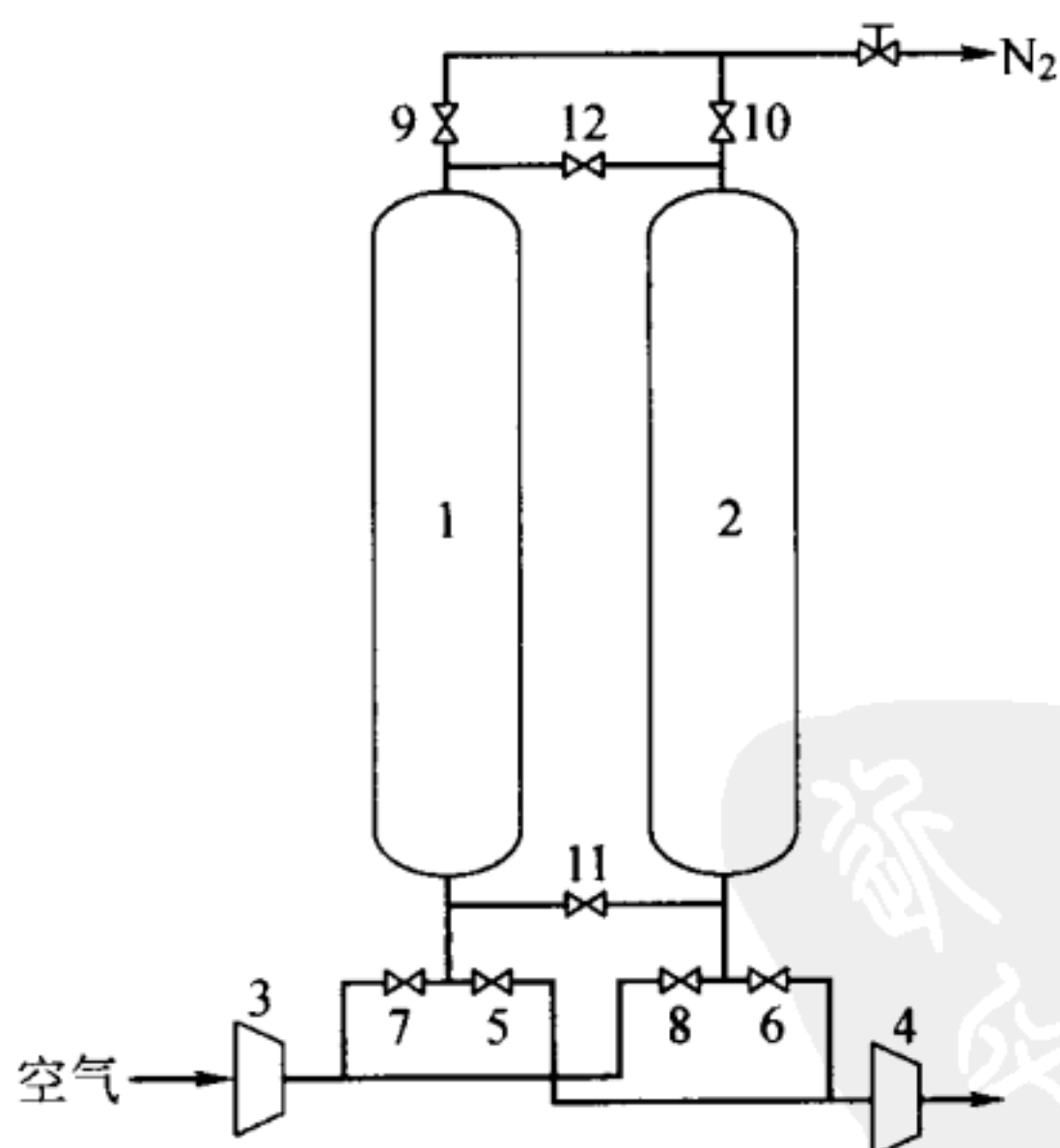


图 7-5 氮气制造装置

1, 2—吸附塔；3—鼓风机；4—真空泵；5~12—阀门

## (2) 木炭

古时候就知道木炭 (charcoal) 具有吸附作用, 现在正在积极开发除吸附剂和燃料以外的新用途。木炭的表面积和孔径一般都比活性炭小, 但反过来利用这种特性, 木炭能够比活性炭更有效地吸附除去自来水中的三氯甲烷和地下水中的三氯乙烯。图 7-6 表明比表面积  $641\text{m}^2/\text{g}$  的日本扁柏对三氯甲烷的吸附量比  $1493\text{m}^2/\text{g}$  的纤维状活性炭还高<sup>[8]</sup>。在吸附低浓度 ( $100\mu\text{g}/\text{L}$ ) 的小分子时, 表面积只决定吸附容量, 微孔的吸附力及其吸附容积才是决定因素, 木炭微孔的吸附力及其吸附容积都大, 所以比纤维状活性炭更适合。此外, 木炭还用于除臭、房屋地板下的湿度调节以及江河湖泊的水质净化。后者的原理和生物活性炭一样。

## (3) 骨炭

骨炭 (bone char, bone black) 是把干燥牛骨在  $600\sim 900^\circ\text{C}$  炭化制成的吸附剂, 含磷酸钙  $70\%\sim 75\%$ 、碳  $8\%\sim 10\%$ 。日本约一半以上的制糖厂使用骨炭对粗糖脱色和精制。骨炭与活性炭不同, 不仅具有脱色作用, 还有离子交换作用, 能够除去水中的重金属离子和氟离子。

## (4) 碳纳米管

自从 1985 年发现由 60 个碳原子组成的  $\text{C}_{60}$  这种足球形分子以来, 对由碳五元环和碳六元环构成的各种大小的富勒烯 (fullerenes) 团簇的研究很活跃。1991 年发现了纳米数量级的细圆筒形的碳纳米管, 碳纳米管由碳六元环组成。最近发现, 碳纳米管的内部能够吸附和储存大量的氢<sup>[9,10]</sup>。氢是一种绿色能源, 希望将来能出现真正的氢燃料汽车和氢燃料电池汽车。

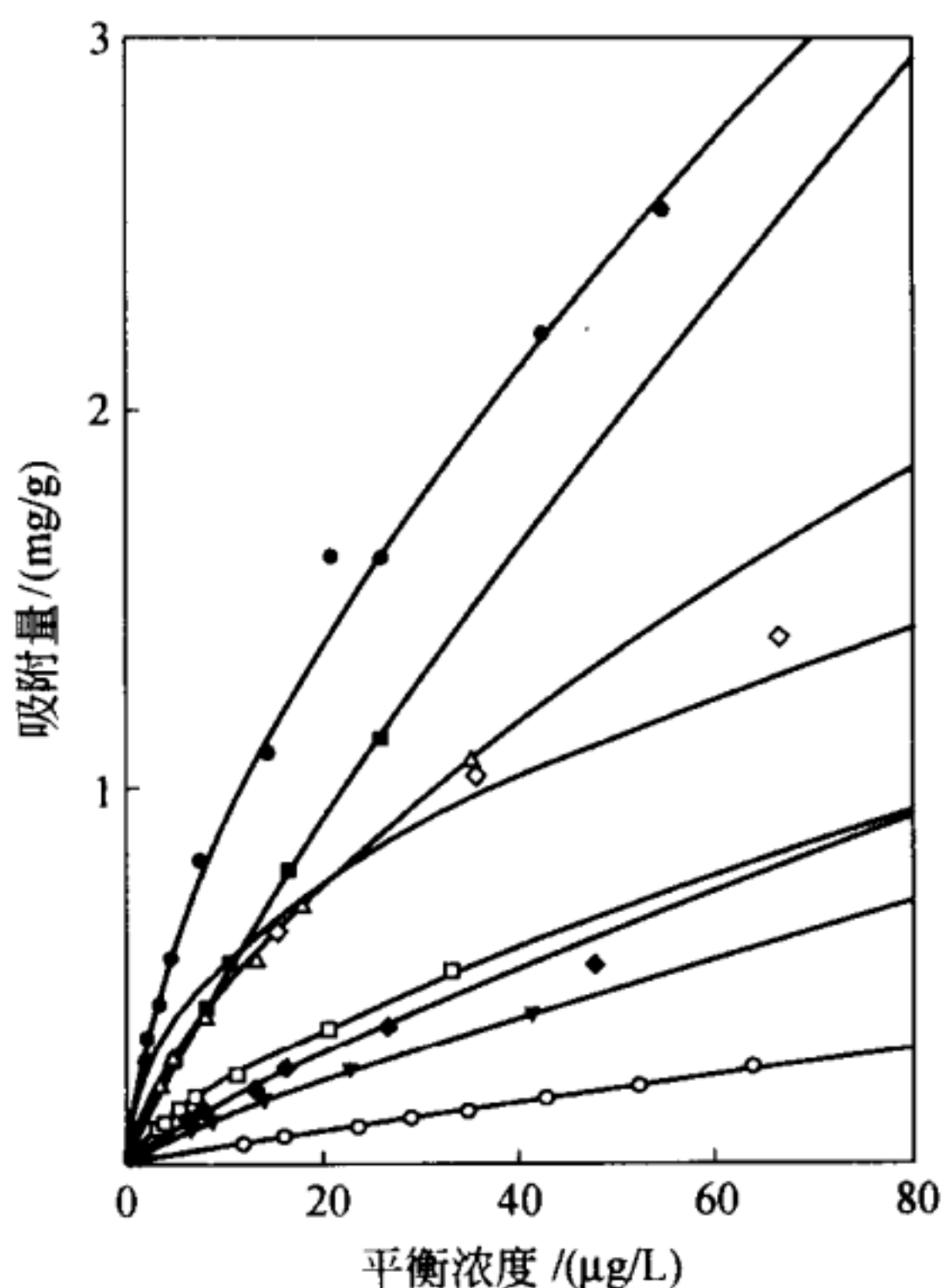


图 7-6 三氯甲烷在活性炭和木炭上的吸附速度

- 日本扁柏木炭；■ 杉木炭；△ 椰子壳活性炭；◇ 纤维状活性炭；
- 煤类活性炭；◆ 枹栎木炭；▼ 备长炭；○ 氯化锌活化的活性炭

## 7.2 硅胶

硅胶 (silica gel) 是二氧化硅微粒子的三维凝聚多孔体 (这种状态的物质叫做凝胶, gel) 的总称<sup>[11,12]</sup>。日本在 1950 年开始工业化制造硅胶, 现在硅胶产品每年达到 1 万吨, 产品有粒状和球状, 直径从几微米到几毫米。用作吸附剂的硅胶要求纯度高、物理化学性质稳定、具有亲水性表面、对极性分子的吸附量大、表面积和孔径分布能大范围可

调、价格便宜等。

### 7.2.1 硅胶的制造方法

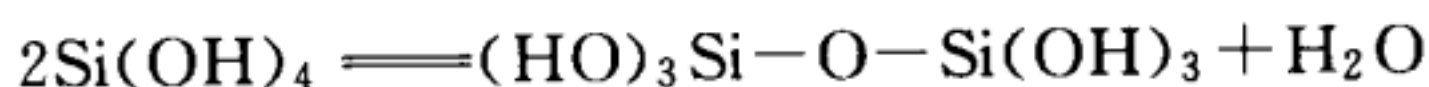
硅胶的工业制造方法是把纯度为 98%~99% 以上的天然硅砂（杂质是 Ti、Zr、Fe、Al、Ca 的硅酸盐和氧化物）和碳酸钠按摩尔比 1 : (3.2~3.7) (JIS3~4 号) 混合熔融，把得到的玻璃溶解在高压温水中。这时硅砂和碳酸钠原料中的大部分杂质以沸石等硅酸盐析出。小规模制造时，把玻璃溶液稀释，慢慢滴入冷稀硫酸并搅拌。大规模制造时，把 10%~20% 的硅酸钠和中等浓度的硫酸在加压下高速从喷嘴喷出，得到硅溶胶。如果制造破碎状硅胶，就可以直接凝胶化处理，制造球状硅胶则调节喷出溶胶的 pH 值，在空气中迅速成为球状凝胶，并落到酸性溶液中。在一定的 pH 值和温度下水热处理一定时间，水洗后，干燥。干燥过程中，要控制蒸发速度使粒子不破碎。

除了上面的制造方法以外，也可以用四氯化硅和乙醇反应制成四乙氧基硅，再把四乙氧基硅溶液蒸馏精制，在一定 pH 值和温度下水解即得溶胶，把水凝胶水洗、干燥。这就是溶胶-凝胶反应。与用硅酸钠作原料得到的产品比较，这种方法的产品纯度高，还容易制成薄片和其他形状，适合作测量试样。此外，用离子交换膜电解硅酸钠，再凝胶化处理，也能得到硅胶。

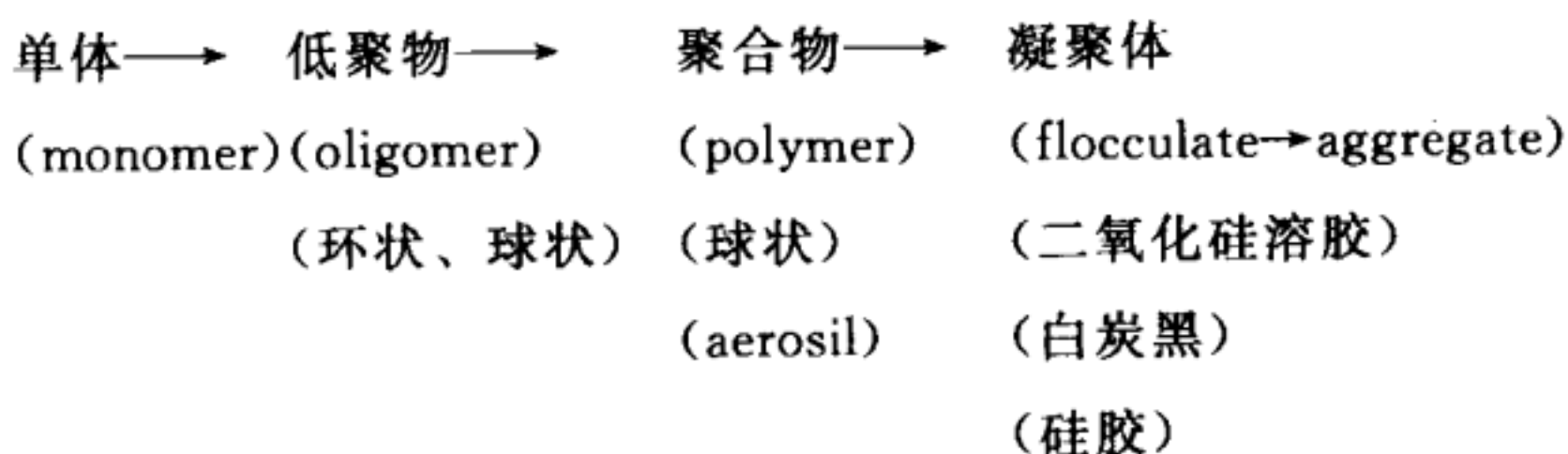
硅胶的吸附等温线是 I 和 IV 的混合型，氮比表面积为 200~700m<sup>2</sup>/g，粒径约 5μm~5mm，细孔直径 1~50nm，由墨水瓶形的中孔和大孔组成。

## 7.2.2 多孔结构的形成过程<sup>[13]</sup>

在前面的各个反应中，首先生成正硅酸 [单硅酸  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ]。在溶液含量  $1 \times 10^{-4}$  以下时，正硅酸单体能够稳定存在，超过这个含量时，羟基之间脱水缩合 (dehydroxylation condensation)。例如生成二聚体：



硅醇键 (silanol group,  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si}-\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$ ) 变成硅氧烷键 (siloxane bond,  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \\ \diagdown \end{array}$ )。脱水缩合逐步进行下去，直至形成凝聚体。



聚合物的稳定形态通常是不含细孔的三维球状高分子，很难形成一维或二维高分子。聚合物的粒径随着二氧化硅浓度、脱水缩合反应速度、pH 值、温度和电解质变化。控制分散剂的电解质浓度、pH 值、聚合物粒子的大小、浓度、表面电荷能够使生成的二氧化硅聚合物不凝聚，由溶胶浓缩法能得到 40% 的高浓度二氧化硅溶胶。

如果溶胶不稳定，易发生凝聚，那么在凝聚过程中，聚合物表面的硅羟基之间就形成氢键，再生成硅氧烷键。图 7-7 是计算机模拟二氧化硅聚合物的凝聚过程。图 7-7(a)~图 7-7(d) 是形成一维凝聚体。在高温下，在稀硅酸钠溶液中

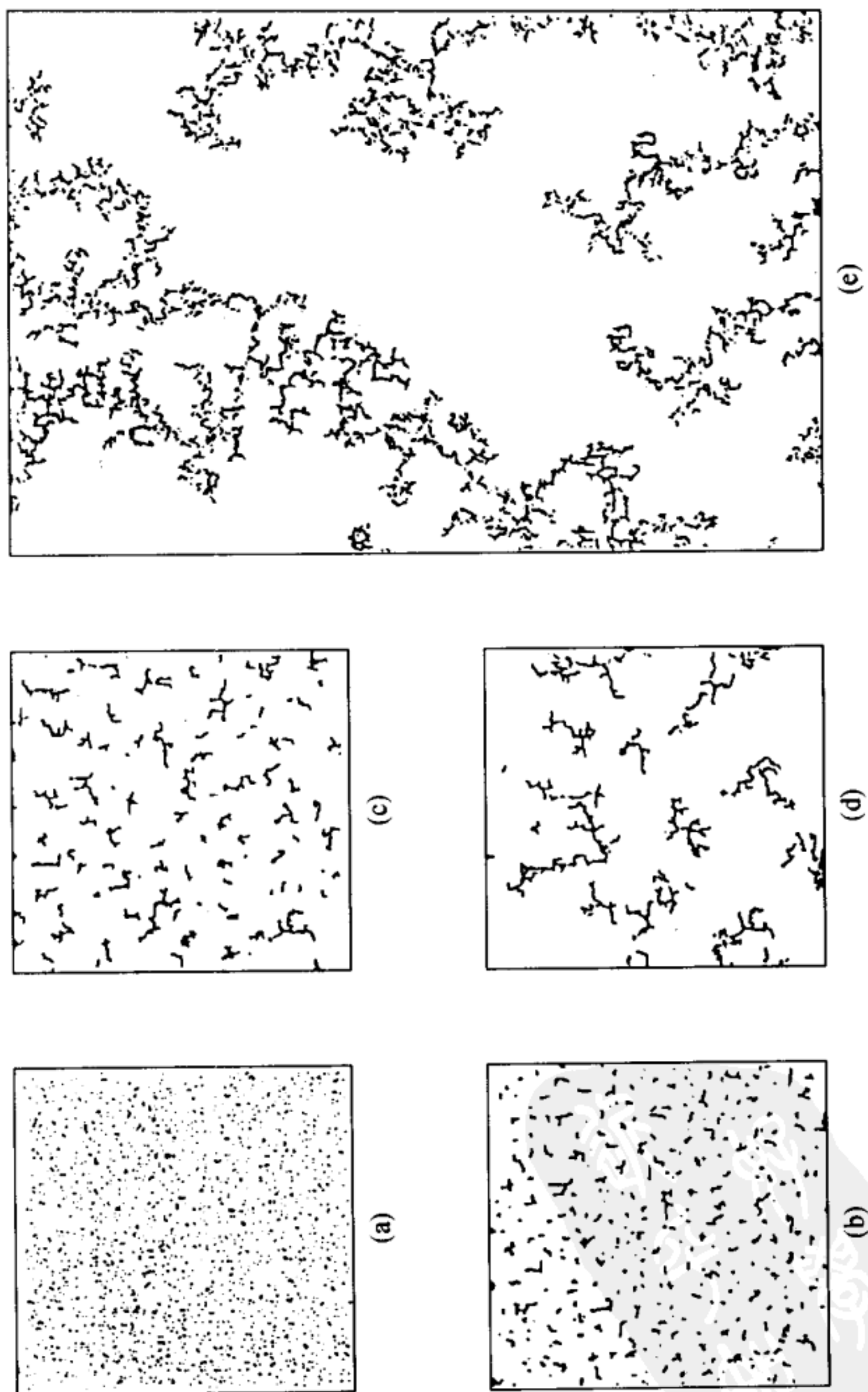


图 7-7 二氧化硅聚合物凝聚过程的计算机模拟

(神保元二、化学工学协会年会 1990 年予稿集)

滴入酸，发生沉淀反应，得到含细孔的白炭黑。如果是较浓的酸性溶胶时，如图 7-7(e)，则发生二次凝聚，生成三维结构的水凝胶。脱去粒子间的水就成为二氧化硅干凝胶。

在凝聚状态时，二氧化硅聚合物凸面的正硅酸溶解度比凹面的溶解度大，凸面上的正硅酸溶解并在凹面析出。这种溶解反应在 pH 值、温度、含水量、离子浓度和气体中水蒸气含量高时进行快。这个过程叫做水热反应 (hydrothermal reaction)。在水热反应中，发生凝胶老化 (aging)，凝胶粒子强度增加，比表面积减少，孔径增大。有些细孔在水热反应过程中被封闭，在细孔表面的硅羟基也被封闭在细孔内。由于用气体吸附法测量不到这些闭孔内的表面积，所以试样发生水热反应后，用气体吸附法测得的有效表面积比硅羟基覆盖的总面积小很多，单位表面积上的硅羟基数表观上就非常小。未老化的凝聚体粒子间的结合弱，容易发生加热脱水和收缩，细孔逐渐减少。老化度越高，脱水干燥引起的收缩就越少，水凝胶的细孔就被保留，细孔径和细孔容积就大。水热反应在干燥工程中也进行。如图 7-7 (e) 所示，在二氧化硅聚合物凝聚体之间的空间根据水热反应的程度能够形成极微孔、微孔、中孔和大孔，硅胶成为含有各种细孔的多孔体。因为细孔是三维网状结构，直径小的孔和直径大的孔混杂在一起，所以等温线的脱附部分呈现出硅胶特有的墨水瓶形的滞后曲线。

### 7.2.3 硅胶的性质

#### (1) 宏观性质<sup>[14]</sup>

由图 7-8 硅胶的氮吸附等温线可以看到硅胶存在各种孔



结构。水热处理对等温线的形状有很大影响。低温老化后干燥得到微孔，100℃加热老化得到中孔，高温高压加热老化得到大孔。在硅胶吸附水时，由于表面自由硅羟基与第一层水分子形成的氢键结合能同第二层以上的吸附水分子之间形成的氢键结合能没有太大的差别，所以水在中孔和大孔上的吸附等温线只稍微偏离 BET 式。吸附水分子截面积  $a_m$  的表观大小与表面自由硅羟基的浓度有关，远大于在极性基少的憎水表面上吸附时的截面积  $0.11\text{nm}^2$ 。因此不能根据水吸附量求硅胶比表面积，只能根据氮比表面积估算表面自由硅羟基的浓度。硅胶表面和中孔、大孔内的吸附水，凝聚水在  $110^\circ\text{C}$  左右脱附，微孔内的吸附水、凝聚水必须在  $150\sim 170^\circ\text{C}$  才脱附。硅胶粒子若短时间内吸附大量水会迅速破碎。

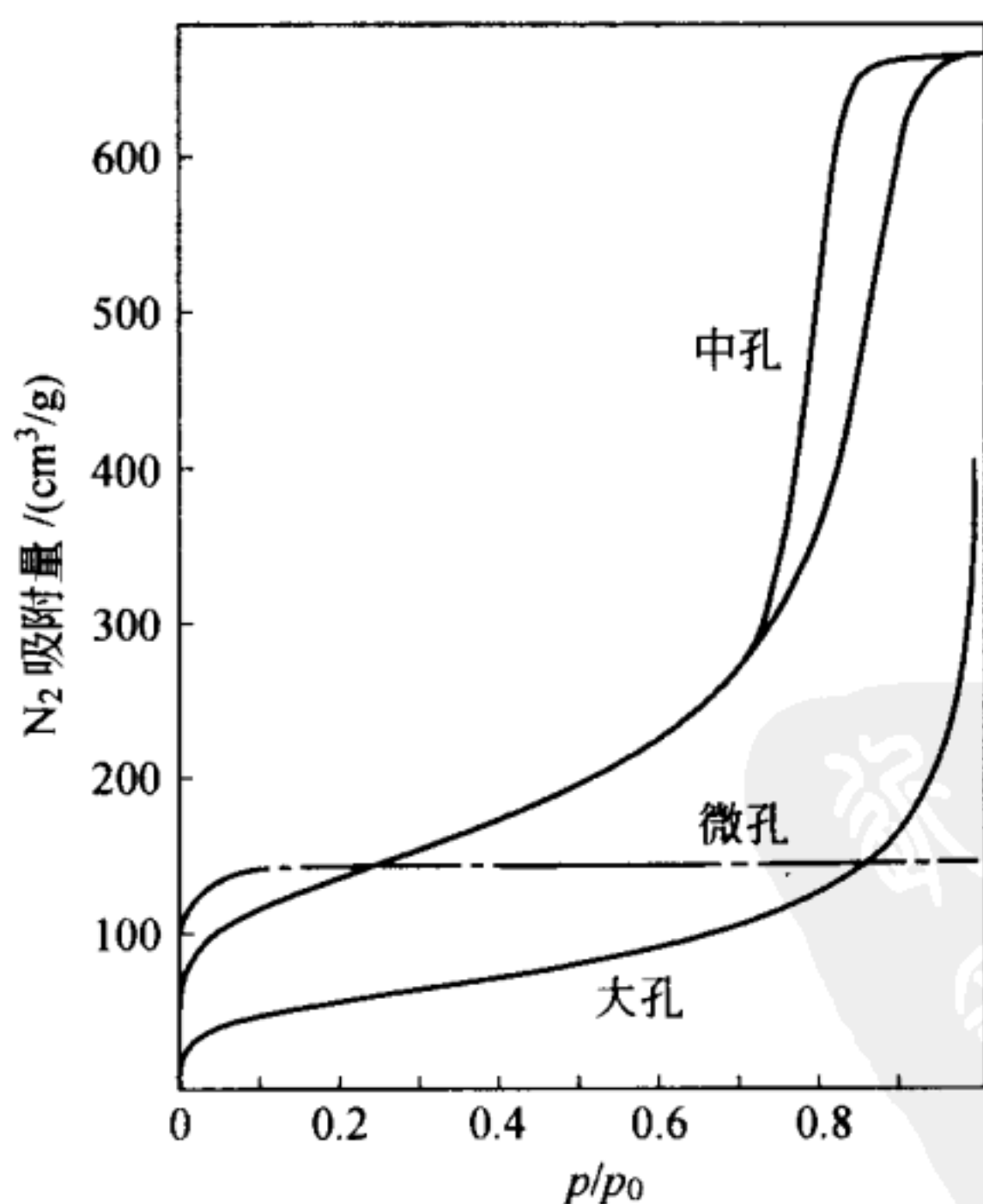


图 7-8 硅胶的氮吸附等温线

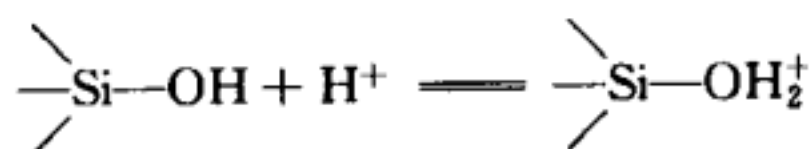
原因是吸附水进入到一次粒子之间，发生急剧的凝聚和收缩。为了防止这种现象发生，必须充分老化（水热反应），增加粒子之间的结合强度。

将硅胶从吸附水的脱附温度加热到 1200℃ 以上时，有 5%~10%（质量比）的水脱出，这是由于各种硅羟基全部脱水缩合产生的。可以采用化学方法测量表面暴露的硅羟基数量，但为了测量包括闭孔内和开孔中的全部硅羟基数量，最好是把 170℃ 的干燥试样加热到 1200℃ 以上，根据质量的减少量计算全部硅羟基数量。

## (2) 表面结构

① 水凝胶中包含的水 根据硅胶的生成过程，一般认为水凝胶中的水包括二次凝聚体之间的通常意义上的水、中孔和大孔内的毛细管凝聚水、微孔内的填充水以及表面吸附水。在细孔内，水的结构不同于通常的水。水凝胶的骨架结构由于水热反应逐步增强并收缩，在表面产生水（叫脱水收缩，syneresis）。水凝胶表面的硅羟基与干凝胶表面的硅羟基一样，水凝胶在水溶液中的吸附性质在本质上也与干凝胶相同。水凝胶中的水能够按乙醇→丙酮→非极性溶剂的顺序被蒸气压高的溶剂置换，溶剂蒸发后生成密度很小的干凝胶。这种低密度干凝胶用于测量放射线强度。

② 硅胶表面的硅羟基<sup>[15]</sup> 硅胶表面被各种硅羟基覆盖，具有氢键、极性和弱电子转移（Bronsted 酸）吸附位。硅羟基带有弱酸性，硅胶是弱固体酸。浆状硅胶和中性水或电解质水溶液平衡时，pH 值为 4~5。当 pH 值改变时，表面电位发生变化：





二氧化硅表面的等电点 (IEP) 为 pH 值 3.0。当溶液 pH 值小于 3.0, 二氧化硅表面带正电, 当 pH 值大于 3.0, 表面带负电。

通过研究水热处理对水凝胶的表面积、硅羟基数量、孔径分布和红外光谱的影响, 硅羟基的化学反应和硅胶在热处理时的变化, 可将硅羟基分为 4 类<sup>[16,17]</sup>。

第一类为自由 (孤立) 硅羟基 (free or isolated silanol group)。自由硅羟基在  $3478\text{cm}^{-1}$  存在一个很尖锐的红外光谱峰。在热处理和化学处理不改变表面结构的情况下, 自由硅羟基的表面密度大约为 3 个/ $\text{nm}^2$ 。此外, 硅胶的真密度为  $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ , 与二氧化硅的一种异构体等轴晶系方英石的密度  $2.3\text{g}/\text{cm}^3$  接近, 因此一般认为二氧化硅聚合物的本体结构与方英石晶体接近。方英石的 (111) 面具有自由硅羟基。

如 2.5.2 节所述, 自由硅羟基是二氧化硅表面的活性吸附位, 烷氧基化和离子交换等质子化反应性质很显著<sup>[10]</sup>。水、氨、醇和其他分子由于与自由硅羟基形成氢键而被表面吸附, 形成第一吸附层。如果第一层是水吸附层, 在水吸附层上面又再吸附相同数量的水分子形成第二吸附层。

自由硅羟基在气相或非极性有机溶剂中, 在室温以上, 与醇、烷基硅烷的氯衍生物、醇盐等表面修饰剂反应, 根据表面修饰剂的种类和覆盖率能够形成各种不同亲水性的二氧化硅表面。这种不同亲水性的二氧化硅能提高在非极性溶剂中的分散性, 还能用作气相或液相中顺相、反相色谱的分离

柱，选择吸附氨基酸和蛋白质等性质非常相似的化合物。此外，使硅酸单体在二氧化钛颜料表面缩聚成为二氧化硅，能够防止表面光化学反应。

自由硅羟基能以 1 个质子对 1 个离子价的比例与金属离子发生交换。还原被交换的金属离子可形成金属原子簇，成为耐酸型负载催化剂。

第二类为粒子间缔合（氢键结合）硅羟基（interparticulate hydrogen-bonded silanol group）。二氧化硅聚合物表面的自由硅羟基与相邻粒子的自由硅羟基通过氢键结合是聚合物粒子凝聚的原因。粒子间缔合硅羟基在  $3500\text{cm}^{-1}$  具有一个很宽的红外光谱峰。粒子间的接触点数（配位数）比面心立方密排结构的配位数 12 小，最多是 10。二氧化硅聚合物的粒径越小，接触面积与总面积的比值越大。因此，凝聚密度越高（孔径小或老化度低）， $3500\text{cm}^{-1}$  红外光谱峰就越强，粒子间缔合硅羟基与自由硅羟基的比值也越大。水热处理和热处理使粒子间缔合硅羟基脱水缩合变为硅氧烷键，粒子间缔合硅羟基减少，红外光谱峰降低，硅胶的机械强度增加。

第三类为表面缔合（氢键结合）硅羟基（surface hydrogen-bonded silanol group）。硅胶等各种二氧化硅胶体在 pH 值 11 的碱性和高温条件下水热处理后，在  $3500\text{cm}^{-1}$  出现很宽的红外光谱峰。在  $400^\circ\text{C}$  加热，这个谱峰消失，如果吸附水，谱峰又出现。这个谱还可以进行 H-D 同位素交换。据此可以推定二氧化硅粒子表面存在缔合硅羟基。这种表面缔合硅羟基与粒子间缔合硅羟基完全不同，例如不能像方英石晶体（110）面（正 12 面体的一个面）的硅羟基那样形成

一维锯齿状氢键链。二氧化硅表面覆盖了这种硅羟基后，表面溶解度低，难发生离子交换和烷氧基化反应。

第四类是内部硅羟基 (inner silanol group)。水热反应很剧烈时，在  $3670\text{cm}^{-1}$  出现强吸收带。这个谱带随着水热反应的发生变大，不能发生 H-D 同位素交换，不能简单固定这个吸收谱带，一般认为可能是由于闭孔内部的硅羟基。因为硅胶细孔的入口在水热反应过程中被二氧化硅覆盖，最后形成封闭细孔。

缔合硅羟基模型中的邻接模型和孪生模型<sup>●</sup>还存在一些问题。例如，这两种模型的氢键键角  $\angle\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  比  $\sigma$  轨道的  $180^\circ$  小很多。在邻接模型中，表面只形成硅氧烷键的二维结构，不能形成硅氧烷键的三维结构，所以从结晶学看是不合理的。方英石晶体 (100) 面 (正六面体) 可能符合孪生模型，但是，这种孪生模型结构的化学性质应该是不稳定的，能够脱水形成硅氧双键  $\text{Si}=\text{O}$  这种表面官能团，但实验没有发现方英石晶体有硅氧双键。此外，这两种模型都忽略了二氧化硅的凝聚机理。

#### 7.2.4 杂质的影响

商品二氧化硅的杂质来源于硅砂中的杂质和制造中的残余钠离子，多孔质玻璃还残留有制造过程中加入的硼酸。二

● 邻接模型认为硅羟基中的氢原子与邻接硅羟基中的氧原子形成氢键，同时，前面这个硅羟基中的氧原子还与另一个邻接硅羟基中的氢原子形成氢键，如此循环。孪生模型认为硅羟基中的氢原子与连接在硅原子上的其他氧原子形成氢键，类似于分子内氢键。——译者注

氧化硅表面存在  $\text{Ti}^{4+(2+)}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^{+}$  等金属离子杂质时，会发生各种变化。如离子价或电负性不同的原子混合会产生给电子吸附位或受电子吸附位，Lewis 酸性位或 Bronsted 酸性位使有机化合物发生接触分解反应。如采用这种含杂质的硅胶作干燥剂除去空气中的水蒸气时，空气中的有机物如氟利昂与杂质作用发生分解，使硅胶表面和细孔炭化，硅胶的吸附性能迅速降低。硅胶含碱性离子时，硅胶的烧结温度降低（见 7.2.5），在反复进行加热再生（活化）和吸附时，硅胶的吸附性能降低，寿命缩短。

### 7.2.5 热性质

硅胶在各种气体中加热时，吸附水在  $100\sim 170^{\circ}\text{C}$  脱去，然后发生粒子间缔合硅羟基的脱水缩合。碱杂质含量越低，脱水缩合开始温度越高，开始温度最高为  $600^{\circ}\text{C}$ 。在脱水开始的同时，还发生表面积降低和细孔缩小，这就是烧结现象。到最后，在高温下自由硅羟基也开始减少，但内部硅羟基生成闭孔反而增加。根据杂质含量的不同，大致在  $700\sim 1100^{\circ}\text{C}$  收缩最大。同时，内部硅羟基之间脱水缩合产生水蒸气并形成气泡，二氧化硅变软，硅胶起泡，成为海绵状硅胶。杂质  $\text{Na}^{+}$  加速硅酸离子的表面扩散和体积扩散，因此为了提高吸附剂的性能，必须进行盐酸处理，尽可能提高硅胶纯度。

水蒸气在硅胶热处理过程中能加速硅酸离子的表面扩散，所以水蒸气的影响很大。在前处理的加热过程中，当细孔内产生的水蒸气浓度变大时，能加速硅酸离子的表面扩散，在细孔内发生水热反应，改变表面积和细孔结构。因

此，必须控制前处理的气体组成、真空度和试样温度的上升速度使不破坏硅胶表面结构，并及时除去产生的水蒸气。

### 7.2.6 吸附热

自由硅羟基与水、醇发生氢键，偶极子和 van der Waals 相互作用，在吸附第一层时放出大量的热。硅胶是多孔体，分子在细孔内的扩散时间长，放热速度慢。在设计工业吸附装置时必须考虑吸附热提高吸附剂温度的现象。

### 7.2.7 硅胶的用途

硅胶的日本工业标准有 JIS K 1150（物理性质测定方法）和 JIS Z 0701（包装用硅胶干燥剂）。硅胶的特点是化学物理性质稳定，能大范围调节表面极性、表面积、细孔径、细孔容积和粉末粒径。由于硅胶具有这些特点，它的用途很广泛。在前面各章已介绍了很多应用实例。

① 选择吸附、干燥剂、吸附剂 用于出口产品的干燥、食品和医药的干燥保存。孔径稍大的中孔硅胶在相对湿度50%~90%时，吸附等温线迅速上升，在湿度高时吸附量大，具有防止高湿和干燥的作用。这种调湿作用可用于美术品、衣服和乐器的保存，房屋地板和壁柜的防止结露、干燥、防虫。

② 食品 用于食品的保存和干燥，啤酒、酱油、酒和醋等发酵液体食品中有害蛋白质的选择吸附去除。在缩短发酵食品的熟化时间、延长保存期、提高质量方面也能发挥作用。

饮用水、自然食品和人体中本来就含有较多的二氧化硅。硅胶及其微粉末的固体结构是无定形的，在水中的溶解度很高，如果不是大量摄入，一般不会引起硅沉着病和体内

结石。

③ 色谱分离柱 用烷基、氨基和卤素置换二氧化硅表面的部分亲水基（羟基），使表面具有不同程度的憎水性和碱性就能控制表面的亲水性质，用于选择吸附并分离各种混合物。高速液相色谱柱最好采用粒径为几个微米且分布窄的球状微粉末。

④ 二氧化硅微粉末 将二氧化硅气凝胶或水凝胶在高压过热水蒸气中用气流粉碎机破碎成粒度分布均匀的微粉末。这种微粉末是球形多孔体，粒径大于几个微米，粒径分布窄，具有细孔结构。性质与干凝胶相似，比表面积为  $700\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。二氧化硅微粉末经改性后，表面具有憎水性质。用于吸附剂、涂料消光剂、高速印刷油墨、树脂膜的防堵剂、黏度控制、粉末干燥、啤酒等液体食品的过滤和有害蛋白质的去除。

⑤ 催化剂及其载体 粒状或微粉末状二氧化硅可以直接用作催化剂，或在表面负载活性金属后作催化剂。由于具有多孔结构，气体分子扩散快，而且耐酸，能在酸性气体中使用。

## 7.2.8 其他胶体状二氧化硅

下面介绍无定形胶体状二氧化硅产品，高结晶二氧化硅沸石在 7.3 节介绍。

① aerosil 由气态四氯化硅在水蒸气中水解生成。aerosil 是德国 Degussa 公司的商品名称，也是这种二氧化硅的通用名称。同类产品在美国有“Cabosil”。aerosil 是非多孔的极微粉末，粒径几纳米到几十纳米，凝聚性低，单分



散，比表面积  $200\text{m}^2/\text{g}$  以下。把 aerosil 加入到对二氧化硅分散性差的液体中，例如分散在液体树脂中，搅拌液体，二氧化硅就连成线状，黏度降低，显示触变性质，被用作液体增稠剂。

② 白炭黑 在高温下搅拌硅酸钠水溶液并同时滴加硫酸，生成粒径数微米的含微孔和大孔的微粉末，水洗后即得白炭黑。白炭黑是微粉末，比表面积在  $200\text{m}^2/\text{g}$  以下，容积密度小，碱离子杂质多。在有机物中分散性好的白炭黑可用作橡胶填充剂。白炭黑用作吸附剂、肥料等粉末的增流剂和固结防止剂、农药稀释剂。

③ 高硅黏土 例如酸性白土。由酸处理二氧化硅氧化铝类黏土制得。酸处理后，黏土中氧化铝含量减少，表面积增加。用作助滤剂、吸附剂和催化剂。

④ 二氧化硅溶胶 二氧化硅溶胶 (silica sol) 是高浓度二氧化硅的稳定悬浮液，由单分散、非多孔的球形二氧化硅分散在水中或有机溶剂中形成。用作纸张和纤维的涂覆剂和粘接剂。

⑤ 多孔质玻璃 多孔质玻璃 (porous glass) 和二氧化硅纤维都不是胶体凝聚体，但都是无定形结构。多孔质玻璃是把以硼硅酸钠为主要成分的玻璃在熔融状态下缓慢冷却，分离成氧化硼和二氧化硅两个相，用酸浸蚀使氧化硼相溶解，在含硼的二氧化硅玻璃中生成细孔。由于在浸蚀过程中不溶解的无定形二氧化硅残留在细孔中，在分析吸附特性和细孔结构时，需要用稀碱除去。多孔质玻璃的孔径分布比较均匀，能加工成膜和管。现在正在研究开发将多孔质玻璃用作过滤器和乳化器 (利用多孔性)。通过成型后再煅烧可制

成高二氧化硅玻璃制品 (vycol)。

⑥ 二氧化硅纤维 用酸浸蚀硅酸钠玻璃纤维生成极微孔，能选择性地吸附水和铯离子。

⑦ 硅藻土 由自然界的植物性浮游物分解堆积形成，主要成分是二氧化硅。能登半岛出产硅藻土。骨架很漂亮，具有大孔结构，主要用作助滤剂和隔热材料。

⑧ 硅酸钙 利用水热反应由硅酸钠和硅酸钙盐制成硬硅钙石、雪硅钙石和白钙沸石。是微孔性多孔体，成型性好，用作建筑材料和保温材料。

## 7.3 沸石

沸石 (zeolite) 原是天然铝硅酸盐矿物的名称<sup>[16]</sup>，这种矿物的骨架中含有结晶水，骨架结构稳定，在结晶水脱附或吸附时都不破坏。除了这种天然沸石外，后来还陆续合成了和天然沸石的结构、性质相似的物质，称为人造沸石。如图 7-9 所示，人造沸石的骨架结构基本单元是由周期表中 III、IV、V 族元素的氧化物构成的四面体，六面体和八面体，这些多面体通过共用顶角、边和面组合形成各种新结构，1 价和 2 价金属离子插在骨架中间使骨架的电荷平衡。现在通常把骨架结构排列规则且在吸附和脱附时骨架结构不破坏的吸附剂和催化剂广义上都叫“沸石”。

### 7.3.1 天然沸石

天然沸石是一种黏土矿物，由火山喷发的岩浆发生水热

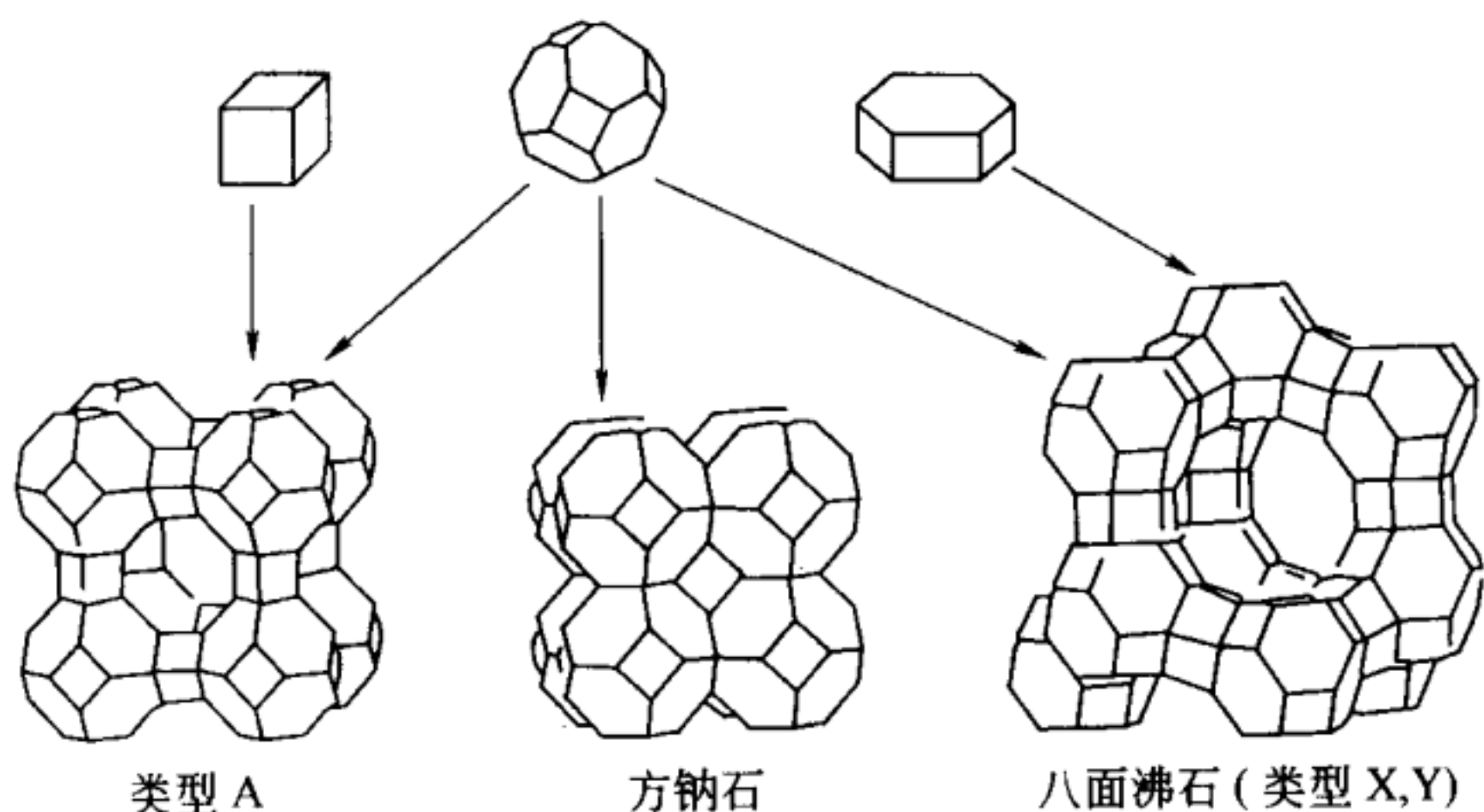


图 7-9 沸石的晶体结构

反应形成，是火山灰的沉积物。天然沸石在日本东北、九州  
的火山地区和日本沿海地区广泛分布。自 1756 年第一次发  
现沸石——辉沸石 (stilbite) 以来，至今已经发现了 30 余  
种天然沸石矿物。根据晶体结构将沸石分为 9 类，见表 7-3。  
沸石这个名字是希腊语“沸腾的石头”的意思，因为加热这  
种矿物时产生大量水蒸气。

天然沸石和人造沸石的骨架中包含了大量化学计量的结  
晶水。结晶水脱附形成微孔，微孔尺寸随着晶体种类变化。  
能够选择吸附分子尺寸比孔径小的非极性分子和极性分子。  
晶体内的碱性离子能够与其他离子交换，可用作硬水软化剂  
和人造沸石的原料。

### 7.3.2 人造沸石——分子筛

1940 年合成了与天然沸石的晶体结构和性质类似的新  
晶体，UCC 的 Linde 事业部在日本申请了 200 多个人造沸

表 7-3 沸石的类型

名 称	理想的化学组成	晶 系
(1) 方沸石 (analcime)	$\text{Na}_{16} [ (\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{32} ]_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$	等轴
(2) 钠沸石 (natrolite)	$\text{Na}_{16} [ (\text{AlO}_2)_{16} (\text{SiO}_2)_{24} ]_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$	斜方
(3) 片沸石 (heulandite)	$\text{Ca}_4 [ (\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{28} ]_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$	单斜
(4) 钙十字沸石 (phillipsite)	$(\text{K}, \text{Na})_5 [ (\text{AlO}_2)_5 (\text{SiO}_2)_{11} ]_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$	单斜
(5) 发光沸石 (mordenite)	$\text{Na}_8 [ (\text{AlO}_2)_3 (\text{SiO}_2)_{48} ]_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$	斜方
(6) 菱沸石 (chabazite)		
菱沸石	$\text{Ca}_2 [ (\text{AlO}_2)_4 (\text{SiO}_2)_8 ]_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$	斜方
方钠石	$\text{Na}_6 [ (\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_6 ]_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	等轴
沸石 L	$\text{K}_6 \text{Na}_3 [ (\text{AlO}_2)_9 (\text{SiO}_2)_{27} ]_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$	六方
(7) 八面沸石 (faujasite)		
八面沸石 (沸石 X, Y)	$\text{Na}_{12} \text{Ca}_{12} \text{Mg}_{11} [ (\text{AlO}_2)_{59} (\text{SiO}_2)_{133} ]_{260} \cdot \text{H}_2\text{O}$	等轴
沸石 A	$\text{Na}_{12} [ (\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12} ]_{27} \cdot \text{H}_2\text{O}$	等轴
沸石 ZSM		等轴
(8) 其他沸石		
(9) 高硅沸石	例如 ZSM-5 (Mobil Oil)	

石的制造专利，生产了大量的人造沸石用作选择吸附剂和催化剂。人造沸石的组成是碱金属、碱土金属、过渡金属和稀土金属的 1 价和 2 价阳离子的铝硅酸盐晶体。根据碱金属和碱土金属的种类及其含量、反应条件、二氧化硅与氧化铝的比值（一般在 10 以下）的不同，可以制成各种各样的晶体结构。

① 合成方法 人造沸石的制造比较简单。主要原料是二氧化硅、氧化铝、碱金属和碱土金属的氢氧化物。把这些碱性水溶液在适当的 pH 值（一般在 10 以上）、温度（室温 $\sim$ 500 $^{\circ}$ C）和压力（与加热的温度有关）下，水热反应一定时间就生成晶体。

二氧化硅原料是溶解度大的二氧化硅凝胶和溶胶，氧化铝原料是铝酸钠和氢氧化钠，或者采用同时含二氧化硅和氧化铝的水铝英石、黏土、火山灰、结晶度小的天然沸石。无论采用哪种原料，都希望采用溶解速度快的胶体原料。此外，根据 Mitcherlich “同形定律”用 Ge、Ga 和 P 原子置换 Si 和 Al 后的产物也用于合成。

天然沸石中偶尔也有粒径几厘米到几毫米的单晶体，一般的人造沸石中几乎都是粒径几微米的微晶胶体。因此作吸附剂时需要使用胶黏剂把微粉末加工成颗粒状、蜂窝形和薄膜使沸石使用方便、并防止微粉末混进吸附质内。胶黏剂的制造方法是把优质黏土、磷酸盐和低熔点玻璃混合后，在低温下煅烧。要求胶黏剂不降低吸附速度。工业胶黏剂一般都含有百分之几的杂质。无论胶黏剂怎么好，沸石在保存过程中都会有不同程度的粉化，这些微粉末容易混入到吸附质中，特别是在水溶液中很难避免混入，所

以吸附处理后必须除去混入的沸石微粉末。加入的胶黏剂也影响沸石的吸附位，吸附性能低于纯净沸石，反应性质也会发生一些变化。人造沸石在制造过程中加入了许多碱性成分，虽然通过酸处理能使钠离子与质子发生交换，但这种酸处理或吸附二氧化碳等酸性气体后容易破坏人造沸石的结构。加热到 500℃ 以上人造沸石开始分解成为无定形。

② 表面特性 图 7-10 是 MS 5A 的氮吸附等温线、Langmuir 图和  $t$  图。吸附速度由氮分子在微孔内的扩散速度控制，到达平衡的时间特别在温度低时很长，在测量等温线时必须注意。如果是由胶黏剂加工成型的颗粒状沸石，在微晶体之间也有氮分子的扩散。由胶黏剂成型的沸石中存在中孔和大孔，等温线有点与 IV 型类似，在高压时吸附量增加。因为沸石的孔径随着沸石种类变化，表面具有极性，与极性分子发生很强的氢键、偶极子、电子转移相互作用，所以能够用于分离分子大小不同和极性不同的混合气体或混合液体。表 7-4 是各种人造沸石的孔径、细孔容积和可吸附的分子。沸石 3A 的孔径非常小，能够分离醇和水。用沸石作吸附柱能够分析非极性气体的混合物。采用变压吸附法能够从空气中分离得到 99% 的纯氮。沸石能吸附气体中的微量水分和乙醇中的水分，如用于氟利昂的精制、氟利昂被用作冷冻机的冷却剂和 IC 基板的清洗剂。但在反复使用时，与硅胶比较，沸石的力学性能、物理性能和化学性质不稳定，催化活性大，可能引起被干燥物质的分解。

③ 表面吸附位 可以用红外光谱研究沸石表面存在的

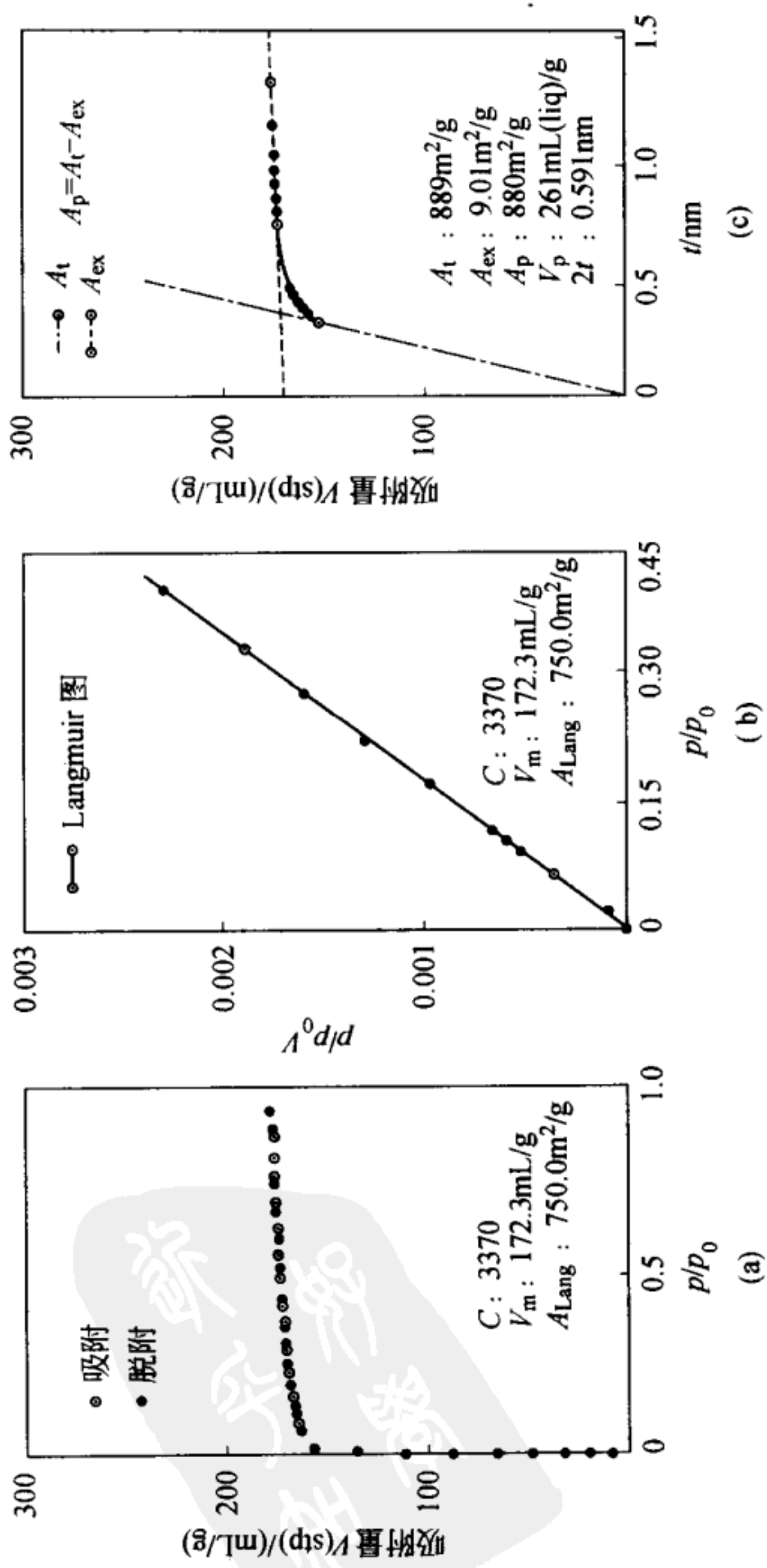


图 7-10 MS 5A 的氮吸附图  
 (a) 吸附等温线; (b) Langmuir 图; (c) t 图

表 7-4 人造沸石（纯粉末）的孔径、细孔容积和可吸附的分子

类型	离子	孔径 /nm	细孔容积 / (mL/g)	吸 附 分 子
3A	Li	0.3	0.23	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , 甲醇
4A	Na	0.4	0.28	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , 甲醇, CH <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> 等
5A	Ca	0.5	0.28	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , 甲醇, 正烷烃及其氯的衍生物等
10X	Ca	0.9	0.30	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , 甲醇, 异烷烃等
13X	Na	1.0	0.34	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , 甲醇, 二丁基胺
ZSM-5	—	0.5		非极性烃

羟基。羟基的基本伸展振动频率在  $3700 \sim 3500\text{cm}^{-1}$  附近，虽然吸收带弱，羟基少，但吸收峰比较尖锐，一般认为是自由（孤立）羟基。 $3740\text{cm}^{-1}$  附近的峰可能是水热处理、水解或酸处理引起沸石分解形成的无定形的羟基或胶黏剂的羟基。这些羟基可能是一种比较弱的 Brønsted 酸性吸附位，还能与吸附分子形成氢键。

沸石结构中含有硅氧键、铝氧键或由离子引起的电子过剩或电子不足，能够形成电子转移型络合物，是强 Lewis 酸性位或强 Lewis 碱性位。与过渡族元素离子交换后，由于过渡族元素 d、f 轨道的作用能够形成吸附络合物。这些吸附位都具有催化作用，通过选择沸石和交换离子的种类能够制成具有高选择性的催化剂，广泛用于分解、氧化、聚合、脱水、加氢、改质、环化、异构化和烷基化。

沸石晶体内的阳离子有不同的存在形态，如八面沸石有 3 种不同的阳离子存在形态，有些难交换，有些易交换。把天然



沸石或人造沸石反复浸在适当 pH 值的金属盐溶液中，沸石中原来的阳离子被交换成新阳离子，能得到不同孔径的沸石。

发光沸石中的  $\text{Na}^+$  能被  $\text{NH}_4^+$  迅速交换，价格便宜，用于吸附动物排泄物和胶状污泥中的氮化合物。高价离子的交换能力大，常用于放射性废弃物离子的吸附和玻璃化。沸石的孔径随着交换离子种类发生变化。例如，对于 A 型沸石，如是  $\text{Na}^+$  时就能吸附氧，如是  $\text{K}^+$  时就难吸附氧。表面离子的交换也可以改变有效孔径。

沸石能选择吸附直径比孔径小的分子，这种性质对于分离吸附低浓度杂质特别重要。沸石由于具有离子交换性质，可以用作硬水软化剂，还可以用作磷酸钠的替代品加到洗涤剂中防止水的富营养化。

④ 细孔解析方法 有许多沸石含有极微孔，而且细孔内表面含有很强的酸性吸附位和碱性吸附位。用流动法测量吸附热时，氮在室温以上也能在极微孔上弱吸附，可以用氮交换吸附氮，再用氨交换吸附氮。不仅沸石，许多物质的极微孔都具有强化学吸附作用。虽然很多情况都采用氮吸附等温线解析细孔结构，但是必须注意这种作用。为了加快室温以上的吸附速度、确保达到吸附平衡，有时采用二氧化碳作吸附探针解析极微孔，但当沸石具有强碱性吸附位时，由于二氧化碳往往容易碳酸化、与强碱性吸附位反应，这时就不能采用二氧化碳。在研究吸附和脱附的不可逆性时，也必须注意这种现象。

### 7.3.3 高硅沸石——ZSM-5

1977 年 UCC 的 Linde 事业部用纯二氧化硅作原料，加

入强碱性的三乙基烷基胺。水热处理后，作为模板剂的三乙基烷基胺被夹在二氧化硅晶格之间，煅烧除去三乙基烷基胺后，剩下二氧化硅的晶体骨架，这种晶体具有三维憎水性细孔，细孔直径为 0.5nm。他们把这种晶体命名为“silicalite”，这个研究震惊了世界<sup>[17]</sup>。近藤当时还见到了其中的一个研究者——Flannigen 博士。可是，Mobil Oil 公司却首先取得了被称做 ZSM-5 二氧化硅晶体的制造专利，也取得了日本专利，因此，光荣赋给了 ZSM-5。ZSM-5 采用了二氧化硅/氧化铝比 $\geq 10$ 的高二氧化硅含量的混合物和烷基胺类模板剂<sup>[18]</sup>。这些物质与沸石不同，只含很少的硅羟基，表面基本是憎水的，能够从水溶液中吸附分离憎水性化合物。氮吸附等温线一般是 I 型，水吸附等温线接近 IV 型。虽然现在还没有很大的用途，但能够高效回收工业合成中用过的烷基胺。

#### 7.3.4 有序中孔二氧化硅——MCM41、FSM16

在 1950 年就尝试使用烷基胺类模板剂合成有序二氧化硅凝聚结构。Mobil Oil 公司也进行了不懈努力。Mobil Oil 公司以二氧化硅作主要氧化物，用长链烷基伯胺作模板剂，水热处理后，二氧化硅高分子包围模板剂分子，凝聚成蜂窝状，在一层二氧化硅上堆一层模板剂分子，如此重叠，生成二氧化硅凝聚体，模板剂分子在二氧化硅中有序排列。除去模板剂分子后，就得到一系列多孔体，这些多孔体含有孔径一定的中孔，呈蜂窝状，被命名为 MCM41，并取得了包括组成和结构的物质专利<sup>[19]</sup>。可是，比这早两年，早稻田大学黑田（丰田公司中央研究所稻垣后来也参加了研究）用层

状硅酸盐黏土 kanemite 作二氧化硅原料以同样的方法合成了与 MCM41 相同的多孔体, 并命名为 FSM16<sup>[20]</sup>。Mobil Oil 公司知道后, 觉得这是一个大问题。稻垣在他的论文中介绍了这件事<sup>[21]</sup>。稻垣后来还合成了各种不同结构的无定形二氧化硅粒子凝聚体。这类物质被称为有序中孔二氧化硅 (ordered mesoporous silica)。

这些物质的形成机理还不太清楚, 但改变模板剂胺的烷基种类就能够改变孔径这个性质很有意义。部分硅原子还能被其他原子置换。通过表面改性或加入各种元素能够用作孔径均匀的中孔吸附剂、催化剂及其载体。表面改性是通过增加硅羟基, 使之具有两亲性质。这些研究正在积极进行, 有望实现。但是, 这些物质的骨架是无定形二氧化硅的凝聚体, 力学性能差, 只要加压结构就破坏。目前, 正在研究通过改变原料、添加少量元素和改变煅烧方法来克服这些缺点。

### 7.3.5 其他沸石型物质

#### (1) 层间架桥多孔体

具有层状结构的二氧化硅和氧化铝等天然黏土或人造黏土和五氧化二钒都是层状结晶的无机化合物, 这些层状结晶无机化合物的层与层之间含有金属离子, 层与层之间的相互作用是 van der Waals 力或静电引力, 比层内的作用力弱, 层与层之间吸附水 (溶胀) 或离子交换后形成层间化合物 (intercalation)<sup>[22]</sup>。在层间插入离子或烃能改变层间距离, 但这种变化是可逆的, 不能作为分子的选择吸附剂。为了固定层间距离必须使插入的离子稳定或者把离子置换为其他物

质，置换进入的物质就成为支柱。这类物质叫做层间架桥多孔体，特点是孔径在中孔至大孔范围内可调<sup>[23]</sup>。

## (2) 其他结晶性微孔体

① 磷酸铝 ( $\text{AlPO}_4$ ) 及其衍生物 天然沸石和人造沸石的基本结构单元是由硅原子的  $\text{Si—O}$  和铝原子的  $\text{Al—O}$  形成的四面体、八面体，这些多面体组合成沸石的各种笼状结构。 $\text{P—O}$  和  $\text{Ga—O}$  也能够形成四面体、六面体和八面体，也应该能形成具有各种细孔的合成结晶。在正磷酸和构成骨架的其他元素的氢氧化物胶体中加入模板剂（主要是胺类化合物）和晶体生长剂（如氟离子），调整 pH 值（大多是微酸性）、压力和温度，通过水热反应制得了结晶性微孔体<sup>[24]</sup>。最近陆续发现了各种具有不同直径细孔的一维、二维和三维的晶体。例如，铝硅磷酸<sup>[25]</sup>、微孔型磷酸镓<sup>[26]</sup>、具有二维和三维细孔结构和离子交换作用的磷酸锆及其相关物质<sup>[27]</sup>、磷酸钒<sup>[28]</sup>等。

② 海泡石  $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  海泡石 (sepiolite) 是一种具有纤维结构的矿物质，土耳其产，是优质的香烟过滤嘴材料。纤维结构之间的缝隙构成微孔和中孔，作为多孔体材料开始受到关注<sup>[29]</sup>。

## 参考文献

- 1) 音羽利郎, 科学と工業, 64, 331(1990).
- 2) 真田雄三, 鈴木基之, 藤元薫編: 活性炭, 講談社サイエンティフィック(1992)p. 184.
- 3) 安部郁夫, 染色工業, 40, 314(1992).
- 4) 安部郁夫, 用水と廃水, 41, 43(1999).
- 5) 安部郁夫, 岩崎訓, 福原知子, 中西俊介, 川崎直人, 中村武夫, 棚田成紀, 炭素, 234(1998).
- 6) M.M. Dubinin, O. Kadlec, A. Zukal, *Nature*, 207 (4992), 75 (1965).
- 7) K. Knoblanck, *Chem. Eng.*, Nov. 6, 87 (1978).
- 8) I. Abe, N. Ikuta, I. Kawafune, H. Tatsumoto, M. Hitomi, H. Kominami, Y. Kera, *Seikatsu Eisei*, 42, 87 (1998).

- 9) A. Chambers, C. Park, R.T.K. Baker, N.M. Rodriguez, *J. Phys. Chem.* **B102**, 4253 (1998).
- 10) A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, *Nature*, **386**, 377 (1999).
- 11) 近藤精一, 亀山秀雄, “新しい工業材料の科学”, B-8, 金原出版(1967); 近藤精一, 表面, **10**, 321(1973); K.K. Unger, “Porous Silica”, Elsevier, Amsterdam (1979).
- 12) R.K. Iler, “The Chemistry of Silica”, John Wiley & Sons (1989).
- 13) S. Kondo, *Adsorption Sci. Technol.*, **3**, 109 (1986); 近藤精一, 表面, **24**, 177(1986).
- 14) H. Yamauchi, S. Kondo, *Colloid Polym. Sci.*, **226**, 855 (1980).
- 15) S. Kondo, *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 328 (1980); 近藤精一, 日化, 1985, (1106); T. Ishikawa, *et al.*, *Mem. Osaka Kyouiku Univ.*, III **35**, 29(1986); 近藤精一, 表面, **14**, 419(1977).
- 16) R.M. Barrer, “Zeolites and Clay Minerals”, Academic Press, 1978; B.M. Lok, T.R. Cannan & Messina, *Zeolites*, **3**, 282 (1983).
- 17) R.W. Grose, E.M. Flannigen, U.S. Pat. 4,061,724(1977); E.M. Flannigen *et al.*, *Nature*, **271**, 512(1978).
- 18) B.P. Perline, U.S. Pat., 4,100,262(1978); 日本特許, 昭53-58499(1978).
- 19) U.S. Patent, 5,057,296(1991); C. T. Kresge, M.E. Leonowicz, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **359**, 710(1992).
- 20) 柳沢, 清水, 黒田, 加藤, 日本化学会1988年春期年会予稿集, p.716; Kuroda *et al.*, 9th Int. Clay Conf., abstract, 222(1989); S. Inagaki, *et al* Proc. 9th International Zeolite Conf., I, 305(1992); S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Commun.*, 680-682(1993).
- 21) 稲垣ら, *J. Sco. Powder Technol. Jpn*, **33**, 868(1996).
- 22) M.S. Whittingham, *et al.*, “Intercalation Chemistry”, Academic press (1982).
- 23) 山中, 表面, **27**, 290(1998).
- 24) M.E. Davis, *et al.*, *Nature*, **331**, 698(1988).
- 25) R.M. Lok, *et al.*, U.S. Patent 4,440,871(1984).
- 26) A.M. Chippindale, A.R. Cowley, *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**, 271(1998).
- 27) “Inorganic Phosphate Materials”, T. Kanazawa, Ed., Kodansha(1989).
- 28) T. Abe, M. Iwamoto, *Chem. Mater.*, **7**, 1429(1995).
- 29) 大塚ら, 粘土科学, **24**, 1137(1984).

# 中文索引

(以汉语拼音先后排序)

## B

- 白炭黑 ..... 254
- 半导体应变型传感器 ..... 186
- Kelvin 半径 ..... 63, 69
- 比表面积 ..... 45
- 比蒸发率 ..... 99
- 闭孔 ..... 15
- 变温吸附 ..... 190
- 变压吸附法 (PSA) ... 4, 238
- 标准吸附等温线 ..... 53
- 表观密度 ..... 15
- 表面 ..... 3
- 表面电荷 ..... 12
- 表面覆盖率 ..... 41
- 表面官能团 ..... 11
- 表面扩散 ..... 11, 109, 146, 150
- 表面修饰 ..... 28
- 表面张力 ..... 3
- 不可逆吸附 ..... 8

## C

- 层间化合物 ..... 264
- 层间架桥多孔体 ..... 264
- 差热分析 ..... 207
- 插层 ..... 96
- 超微孔 ..... 14

- 程序升温脱附法 ..... 208
- 除臭 ..... 235
- 磁悬浮天平 ..... 181, 191, 193
- 催化剂载体 ..... 13, 25, 227

## D

- 大孔 ..... 14
- 大孔径分布 ..... 81
- 带电序 ..... 20
- 单分子层吸附量 ..... 41
- 蛋白质吸附 ..... 172
- 等电点 ..... 24, 248
- 等量微分吸附热 ..... 32
- 等张比容 ..... 155
- 第二层吸附 ..... 171
- 第二 Virial 系数 ..... 191
- 电导率 ..... 208
- 电负性 ..... 10, 27
- 电荷转移相互作用 ..... 25
- 电荷转移型 ..... 11, 13
- 电荷转移型吸附相互作用 ... 11
- 电容器型压力传感器 ..... 185
- 电双层电容器 ..... 237
- $\zeta$  电位 ..... 23
- 电泳 ..... 23
- 电子不足 ..... 11, 27, 261
- 电子过剩 ..... 11, 27, 261
- 电子天平 ..... 181, 193

电子自旋共振 ..... 216, 218  
 Gurvitsch 定律 ..... 71  
 Henry 定律 ..... 7  
 Schultz-Hardy 定律 ..... 24  
 Trouton 定律 ..... 151  
 多孔体 ..... 13, 241, 264  
 多孔质玻璃 ..... 254  
 多组分溶质吸附 ..... 139

### E

二噁英 ..... 236  
 二氧化硅溶胶 ..... 243  
 二氧化硅纤维 ..... 255

### F

发热 ..... 203  
 BJH 法 ..... 80  
 Cranston-Inkley 法 ..... 76, 80  
 Dollimore-Heal 法 ..... 73  
 Horvath-Kawazoe 法 ..... 95  
 Pierce 法 ..... 77  
 Saito-Foley 法 ..... 95  
 方英石 ..... 248  
 放射性废气 ..... 236  
 非孔体 ..... 13  
 废水处理 ..... 236  
 沸石 ..... 255  
 分子扩散 ..... 105  
 分子连接性指数 ..... 162  
 分子筛 ..... 4, 108, 256  
 分子筛炭 ..... 238

分子占有面积 ..... 47  
 粉末扩散反射 ..... 213  
 浮力 ..... 181, 191  
 负吸附 ..... 6

### G

高分子吸附 ..... 168  
 高压气体吸附装置 ..... 190  
 Clausius-Clapeyron 公式 ..... 202  
 Dubinin-Radushkevich 公式 ..... 93  
 Henry 公式 ..... 35, 120  
 Kelvin 公式 ..... 63, 69  
 Washburn 公式 ..... 82  
 汞压入法 ..... 81  
 孤对电子 ..... 26  
 骨炭 ..... 240  
 固定床 ..... 103, 234  
 光声谱 ..... 214  
 硅沉着病 ..... 252  
 硅胶 ..... 241  
 硅羟基 ..... 248  
 硅酸钙 ..... 255  
 硅藻土 ..... 255  
 $\pi$  轨道相互作用 ..... 27

### H

海泡石 ..... 265  
 核磁共振 ..... 218  
 红外吸收光谱 ..... 210  
 虎克定律 ..... 210  
 化学位移 ..... 216

化学吸附…… 8, 70, 197, 262  
 化学需氧量 (COD) …… 145  
 化学药品活化法 …… 229  
 环境荷尔蒙 (激素) …… 237  
 辉沸石 …… 256  
 活性炭孔径分布 …… 233  
 活性炭再生 …… 231  
 活性炭纤维 …… 230  
 活性炭元素组成 …… 232

## J

极微孔 …… 14  
 极性表面 …… 12  
 碱性位 …… 22  
 焦油类物质 …… 229  
 阶梯型等温线 …… 34  
 接触电位差 …… 20  
 接触角 …… 221  
 结合等温线 …… 122  
 Debye 型介电弛豫 …… 210  
 Maxwell-Wagner 型介电  
   弛豫 …… 209  
 界面 …… 3  
 界面张力 …… 9  
 浸渍活性炭 …… 235  
 净水器 …… 237  
 净吸附能法 …… 130  
 竞争吸附 …… 8, 96  
 局部麻醉药 …… 156  
 绝对压力传感器 …… 183  
 绝热法 …… 203

## K

抗磁化率 …… 219  
 可逆吸附 …… 8  
 孔径分布…… 13, 72, 80, 232  
 孔容积 …… 13  
 孔直径 …… 13  
 Kundsén 扩散 …… 106

## L

拉曼散射 …… 210, 214  
 累计容积曲线 …… 82  
 离子交换 …… 24  
 离子交换剂 …… 25  
 Dubinin-Astakhov 理论 …… 94  
 Dubinin-Radushkevich (DR)  
   理论 …… 91  
 Dubinin-Stoeckli 理论 …… 94  
 Langmuir 理论 …… 37  
 理想吸附溶液理论 …… 100  
 Van der Waals 力 …… 20  
 粒径 …… 222  
 粒子间缔合硅羟基 …… 249  
 粒子内有效扩散系数 …… 109, 147  
 连续流动法 …… 196  
 两亲性 …… 12  
 磷光谱 …… 215  
 流动床 …… 103, 234  
 流体界面膜 …… 104  
 流通法热量计 …… 206



## M

毛细管扩散 .....	106
毛细管凝聚 .....	63
密度函数理论 (DFT) .....	95
模板剂 .....	263, 264
摩尔折射率 .....	130, 155
墨水瓶形孔 .....	70
墨水瓶形滞后 .....	245
木炭 .....	240

## N

内部硅羟基 .....	250
凝胶 .....	241

## O

偶极子相互作用 .....	18
---------------	----

## Q

气体的非理想性 .....	181, 187
气体活化法 .....	229
气体状态方程 .....	180
亲和系数 .....	92
亲水性表面 .....	12
亲液性表面 .....	12
氢键 .....	25
全反射红外光谱 .....	213

## R

染料分子 .....	117
热处理 .....	251

热传导法 .....	203
热对流 .....	191
热分析法 .....	207
Tien-Clavet 热量计 .....	203
热重分析 .....	207
容积密度 .....	15
溶剂回收 .....	234
溶解度参数 .....	132
溶胀 .....	7, 264
润湿 .....	221

## S

三维凝聚多孔体 .....	241
Rayleigh 散射 .....	222
扫描探针显微镜 .....	9, 220
London 色散力 .....	17
色素吸附法 .....	198
烧结 .....	11, 251
深度净水处理 .....	236
生化需氧量 (BOD) .....	145
石英弹簧法 .....	191
石英天平法 .....	181
示差膨胀法 .....	208
示差扫描量热法 .....	207
BET 式 .....	43, 125
Freundlich 式 .....	123, 125, 126, 127
Langmuir 式 .....	36
Markham-Benton 式 .....	99
双电层 .....	23
双组分混合气体吸附 .....	96

## 双组分混合气体

- 吸附等温线 ..... 182  
 水热反应 ..... 245  
 死容积 ..... 182  
 四极子相互作用 ..... 19  
 四氯化硅 ..... 242  
 四乙氧基硅 ..... 242  
 Brønsted 酸 ..... 27  
 Lewis 酸 ..... 27  
 酸性位 ..... 22

## T

- 碳纳米管 ..... 240  
 特性曲线 ..... 51  
 特异吸附 ..... 37  
 体积填充 ..... 92  
 同位素置换 ..... 212  
 同形定律 ..... 258  
 $t$  图法 ..... 57, 88  
 $\alpha_s$  图法 ..... 60, 88  
 脱附 ..... 7  
 脱附热 ..... 205  
 脱附速度 ..... 37  
 脱水缩合 ..... 243

## W

- 烷基胺 ..... 263  
 微分吸附焓 ..... 202  
 微分吸附热 ..... 7  
 微孔 ..... 57, 84, 177  
 微孔填充 ..... 84

- 微小表面积测定装置 ..... 190  
 无定形固体 ..... 9  
 无机性值 ..... 157, 165  
 物理吸附 ..... 8

## X

- 吸附 ..... 6, 17  
 end-on 吸附 ..... 173  
 side-on 吸附 ..... 173  
 吸附等量线 ..... 7, 32, 202  
 吸附等温线 ..... 57, 115, 118, 119, 135, 164, 177  
 吸附等温线 (混合溶液) ... 137  
 吸附等温线 (稀溶液) ... 135  
 吸附等压线 ..... 7, 32  
 吸附剂 ..... 6, 227  
 BET 吸附理论 ..... 40  
 Frenkel-Halsey-Hill  
   吸附理论 ..... 51  
 Polanyi 吸附理论 ..... 49  
 吸附平衡 ..... 7  
 Gibbs 吸附式 ..... 127  
 吸附势 ..... 50, 91, 128  
 Polanyi 吸附势 ..... 91, 128  
 吸附速度 ..... 97, 101  
 吸附天平 ..... 193  
 吸附现象 ..... 1  
 吸附质 ..... 6  
 吸附滞后 ..... 34, 66, 69, 96  
 吸附装置 ..... 103, 234  
 吸热 ..... 203

吸收 ..... 7  
 细孔解析法 ..... 262  
 细孔扩散 ...104, 106, 146, 150  
 PAN 纤维 ..... 230  
 选择吸附 ..... 262

**Y**

压力传感器 ..... 185  
 液相吸附作用 ..... 115  
 一点法 ..... 47, 195  
 移动床 ..... 103, 234  
 乙二醇吸附法 ..... 198, 199  
 异相催化 ..... 13  
 荧光谱 ..... 215  
 有机性值 ..... 157, 165  
 有序中孔二氧化硅 ..... 263  
 预处理 ..... 177  
 预吸附法 ..... 91

**Z**

憎水性表面 ..... 12  
 憎水性吸附 ..... 152  
 憎水性吸附剂 ..... 166  
 憎液性 ..... 12  
 真密度 ..... 15  
 真实气体状态方程 ..... 180  
 正吸附 ..... 6  
 脂肪酸吸附法 ..... 198  
 中孔 ..... 14, 58  
 准可逆吸附 ..... 8  
 自由(孤立)硅羟基 ..... 248  
 自由基 ..... 27, 218  
 总孔容积 ..... 70  
 总有机碳 (TOC) ..... 145  
 组合化学 ..... 224



# 英文索引

(按英文字母先后排序)

activated carbon	.....	228	FSM16	.....	263
adsorption	.....	6	interface	.....	3
adsorptive	.....	6	MCM 41	.....	263
aerosil	.....	253	surface	.....	3
aggregate	.....	243	surface tension	.....	3
flocculate	.....	243	ZSM-5	.....	262

