

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

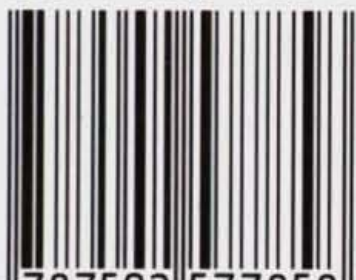
Chemical Industry Press



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 9 1/4 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、 π 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 α_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	267
英文索引	273

新华书店

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^① 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^[1,2]。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 1nm (这种胶体称为亚胶体^①), 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

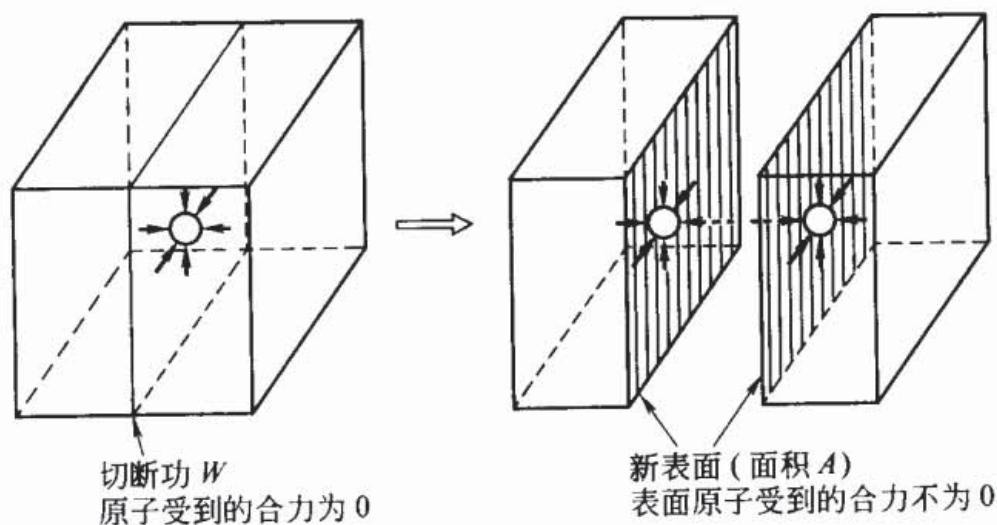


图 1-1 表面和本体内部原子间力的差异

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^[3]以及各种学会^[4]、解说书籍^[5]，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、钯金属吸收 (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”^① 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 σ 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 ρ 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 ρ , 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 defficient）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。

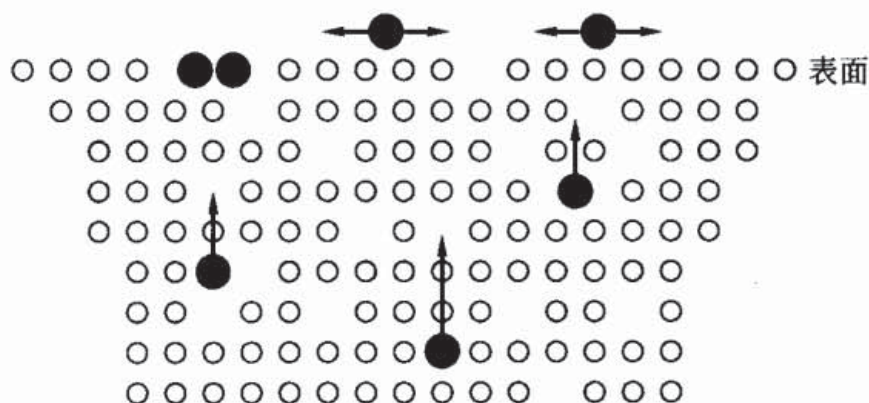


图 1-2 杂质原子的运动

○ 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 π 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 孔の分類

極微孔 (ultramicropore)	$< 1.5 \text{ nm}$
超微孔 (supermicropore)	$0.5 \sim 2.0 \text{ nm}$
中孔 (mesopore)	$2.0 \sim 50 \text{ nm}$
大孔 (macropore)	$> 50 \text{ nm}$

外部进入の孔叫做开孔 (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, ゼオライト学会, 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", ブラックー, 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, 模書店(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).
 "圧力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 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。

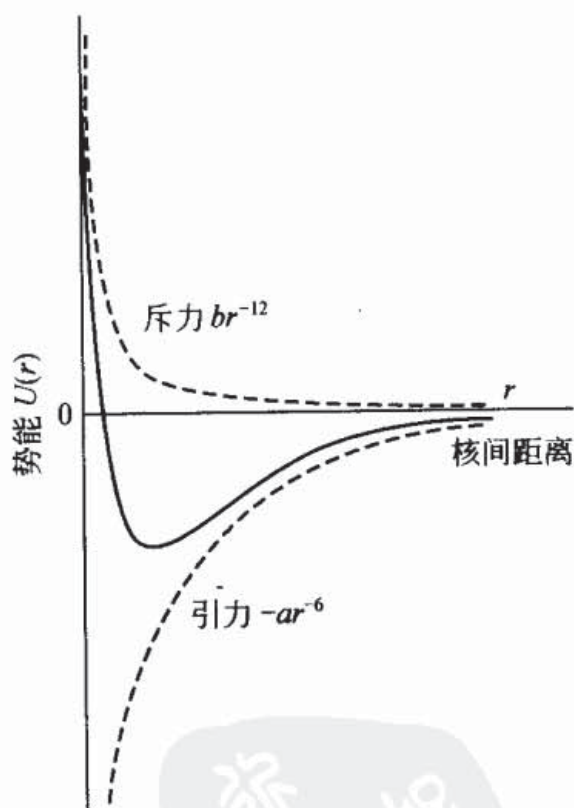


图 2-1 势能曲线

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

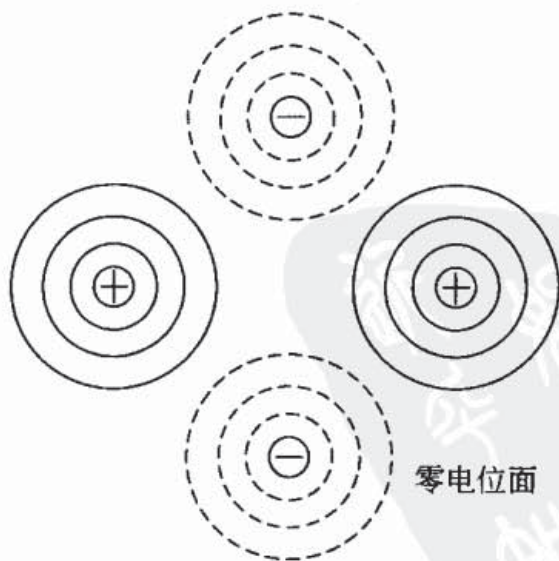


图 2-2 表面四极矩模型

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 0.13nm^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 0.162nm^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

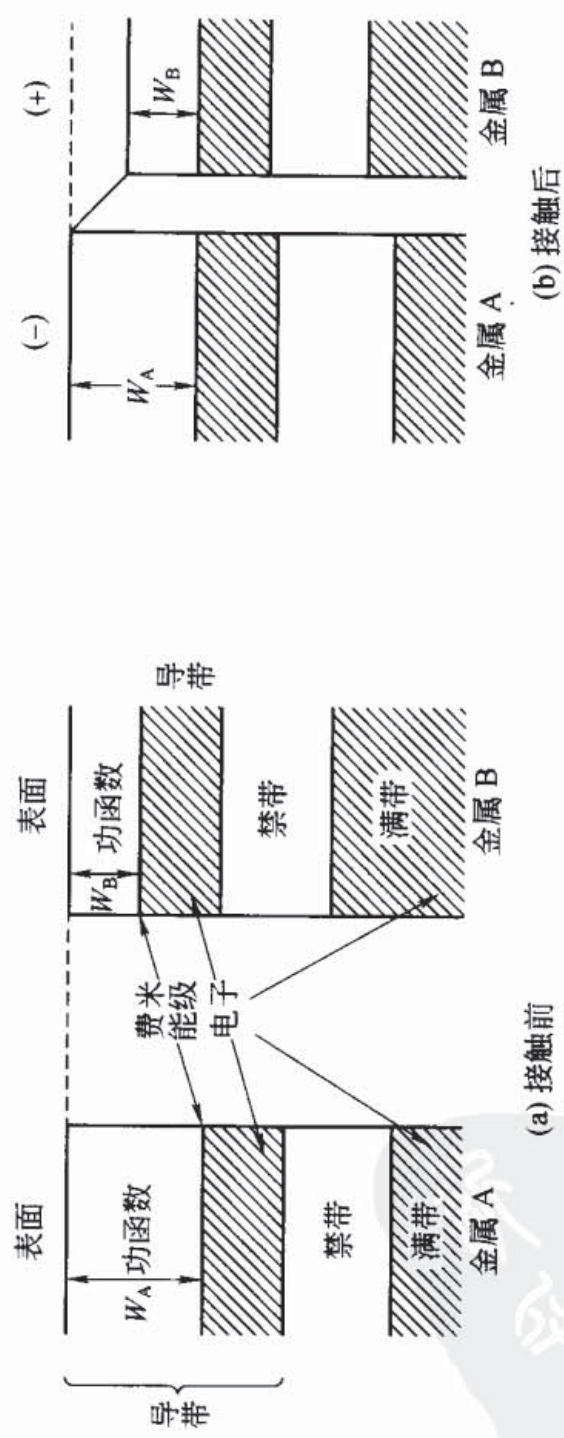


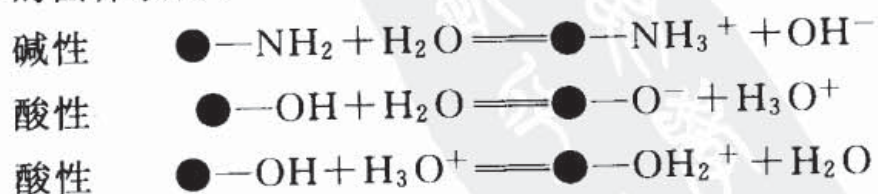
图 2-3 固体表面电位的形成

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）

(+)	
含石英微粉末的硅橡胶	聚苯乙烯
硼硅酸玻璃	酚醛塑料
聚甲基丙烯酸甲酯	环氧树脂
乙基纤维素	丁腈橡胶
尼龙 66	天然橡胶
食盐	聚丙烯腈
甲醛树脂	硫磺
羊毛	聚乙烯
丝	聚氯乙烯
醋酸纤维素	聚四氟乙烯塑料
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 ϵ ，黏度为 η ，有效表面电位为 ζ ，则：

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

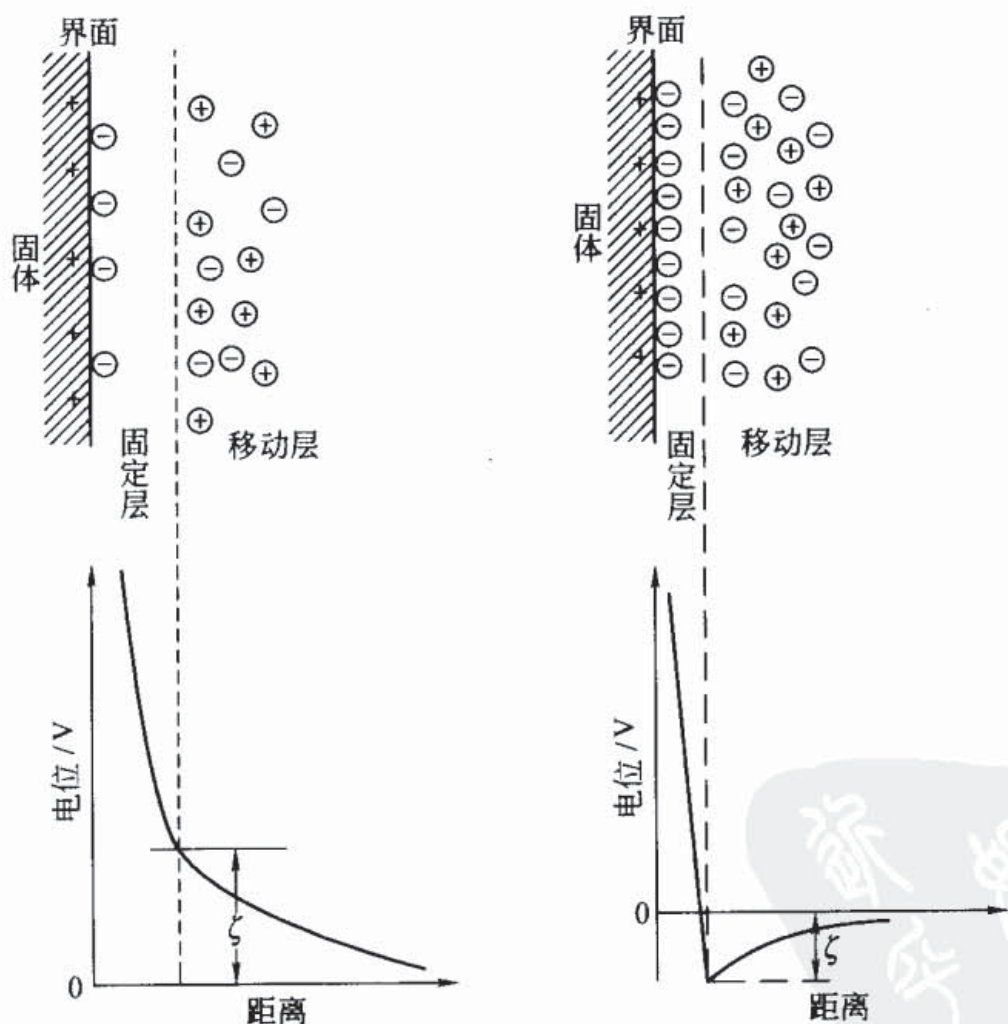


图 2-4 固体表面的双电层

ζ 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， ζ 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。

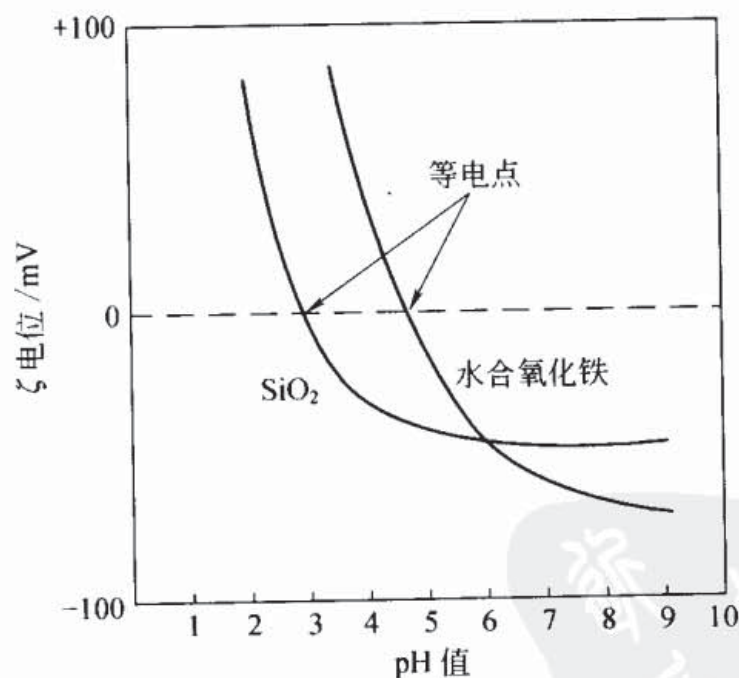
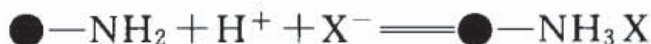


图 2-5 胶体粒子的 ζ 电位随 pH 值的变化

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（—SO₃H）等酸性基团或氨基（—NH₂）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（—SO₃H）、磷杂醇基（—POH）、氨基（—NH₂）和亚氨

基 (—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 $\angle \text{O—H} \cdots \text{X}$ 约为 180° 的氢键 (hydrogen-bond) (直线型 σ 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。

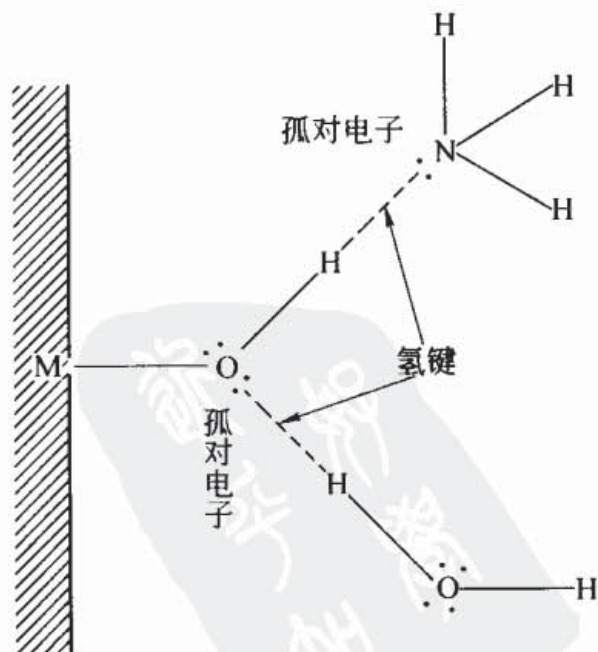


图 2-6 表面的氢键吸附模型

2.5.2 酸、碱、 π 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、 γ 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。

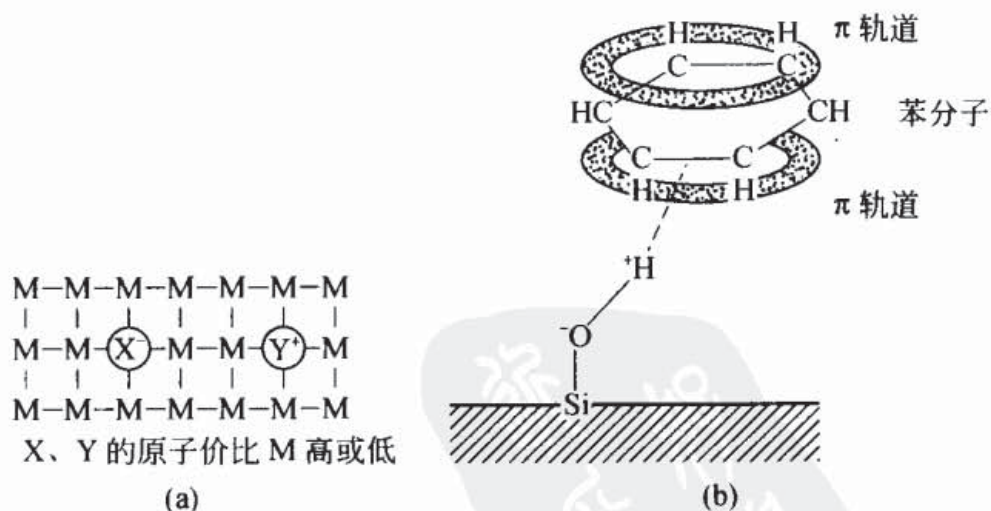


图 2-7 杂质的给电子性质和受电子性质 (a);
表面羟基接受 π 轨道电子 (b)

如图 2-7 (b) 所示, π 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 π 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, π 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 Ti^{4+} 外，还存在 Ti^{3+} 和 Fe^{3+} 、 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二氧化钛，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