

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

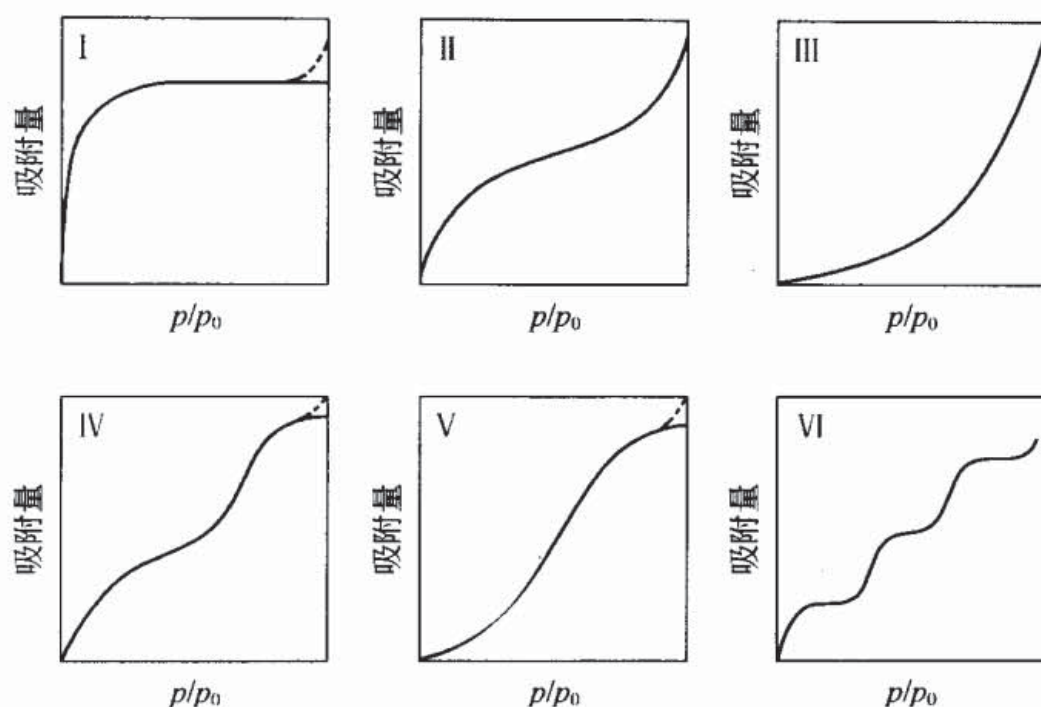


图 3-1 吸附等温线的分类

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、氪。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個表面,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、 $\dots$ 、 $i$  层分子的吸附位数分别为  $s_0$ 、 $s_1$ 、 $s_2$ 、 $\dots$ 、 $s_i$ 。在第 1 层, 与 Langmuir 理论相同。达

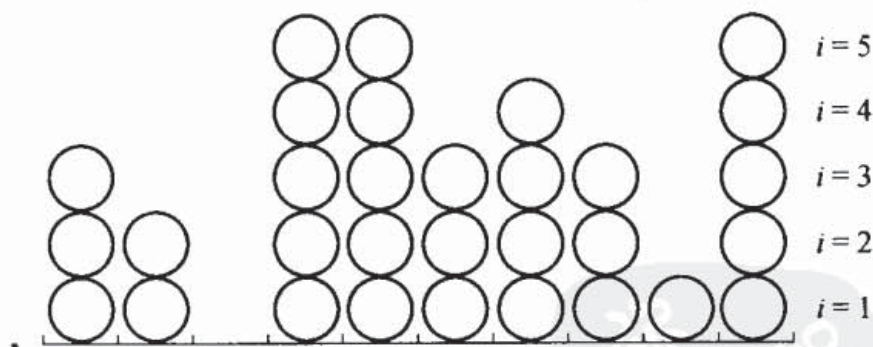


图 3-2 多分子层吸附模型

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

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

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



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：

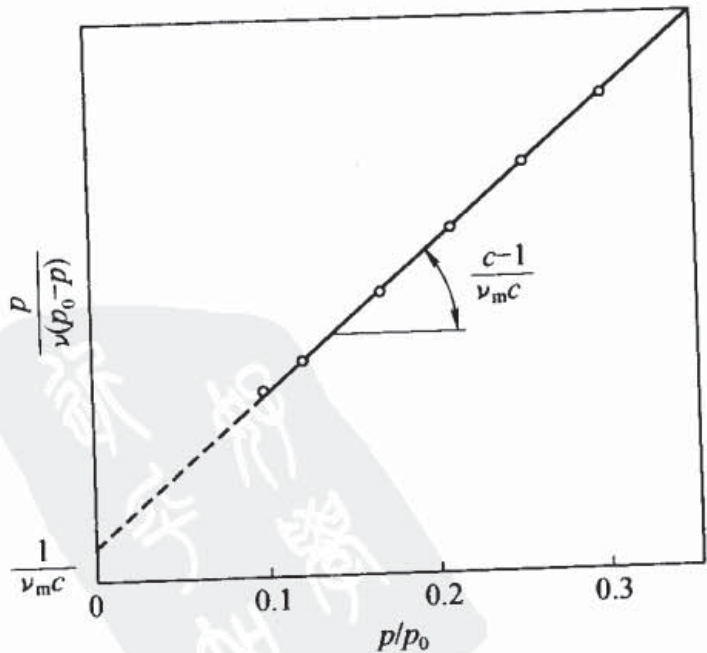


图 3-3 BET 图  $\{p/[\nu(p_0 - p)] - p/p_0$  的关系}

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

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;

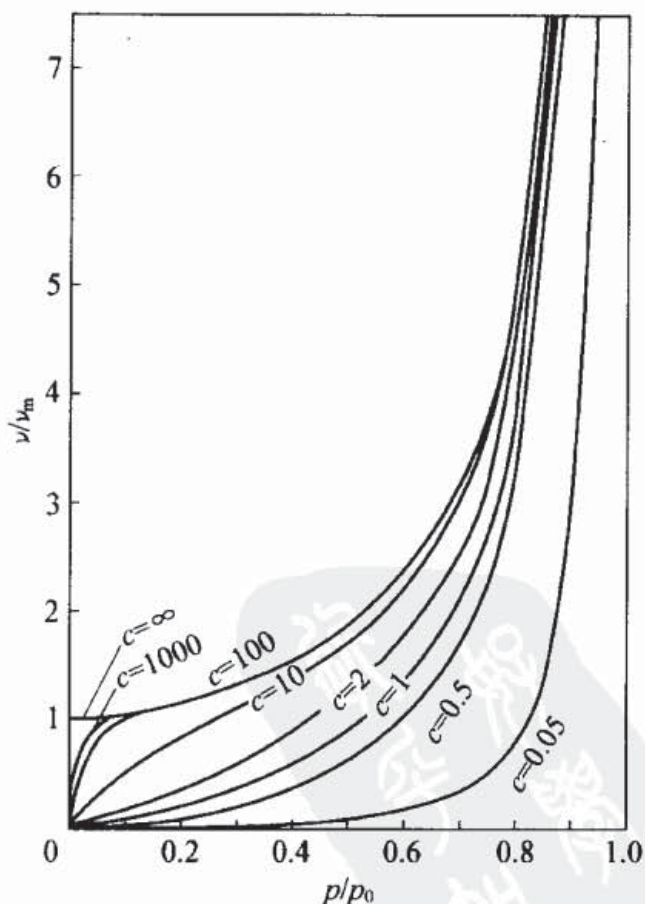


图 3-4 吸附等温线形状与 BET 常数  $c$  的关系



$c$  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  $\theta = v/v_m$  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  $m^2/g$ )。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  $v_m$  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

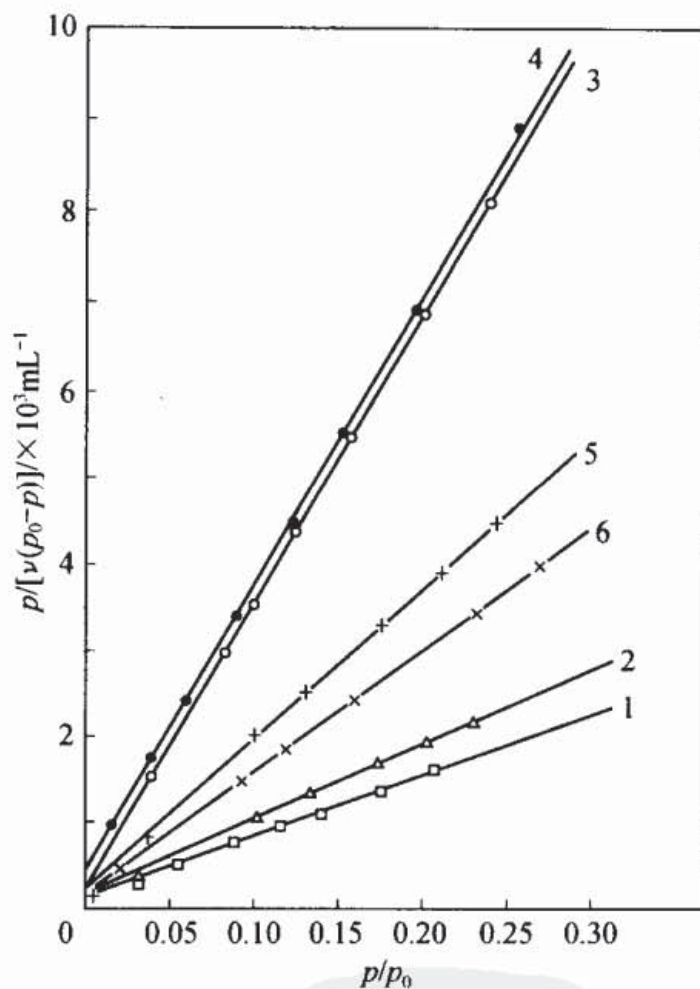


图 3-5 各种固体吸附氮的 BET 图 (77K)

[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， $\nu_m(\text{STP})$  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、氦、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
四氯化碳( $\text{CF}_4$ )	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  $\phi$

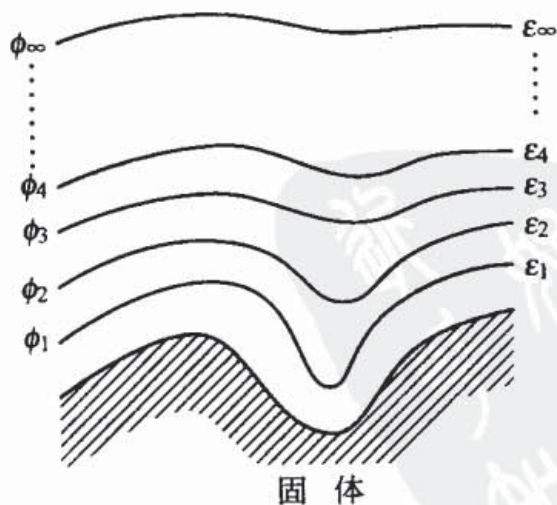


图 3-6 吸附势



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。

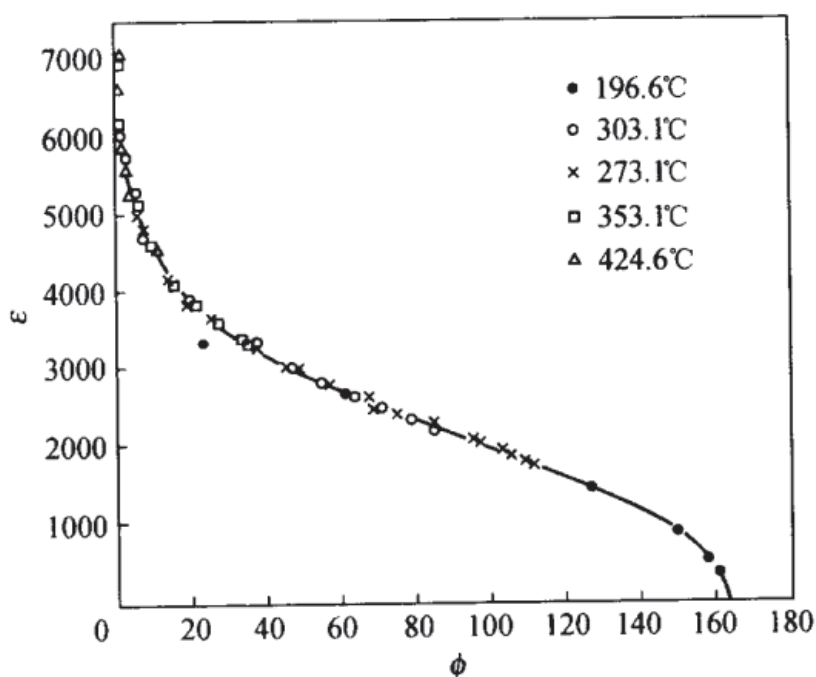


图 3-7 活性炭吸附二氧化碳的特性曲线

[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。

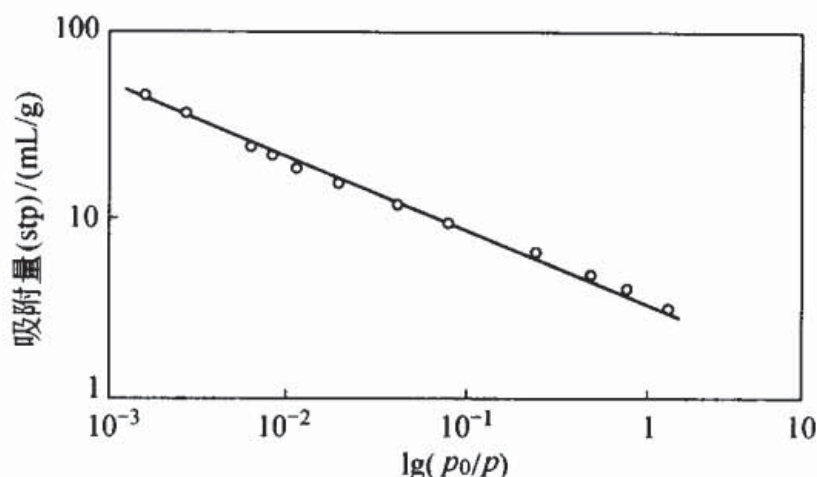


图 3-8 锐钛型氧化钛吸附氮的 FHH

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。

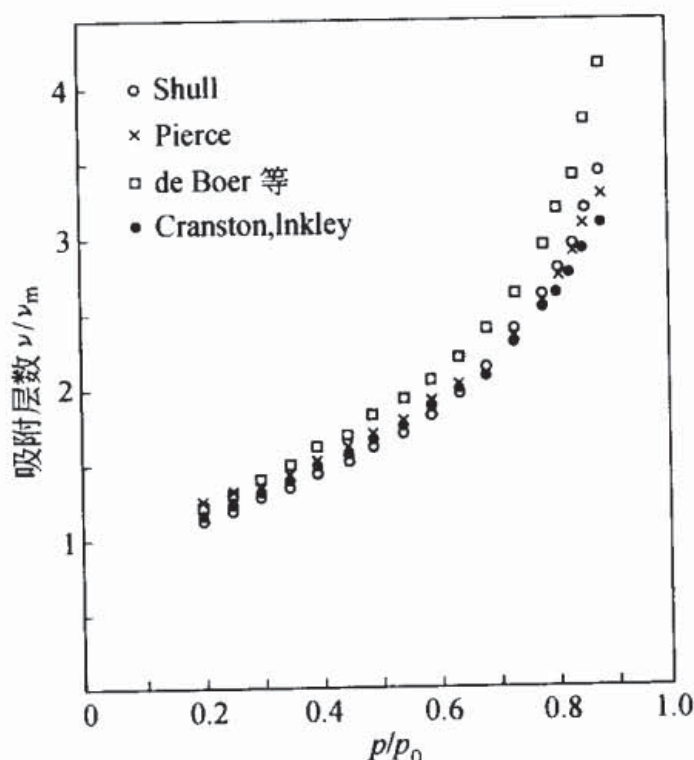


图 3-9 77K 氮吸附的标准等温线

[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

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  $\sigma$ ：

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

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：

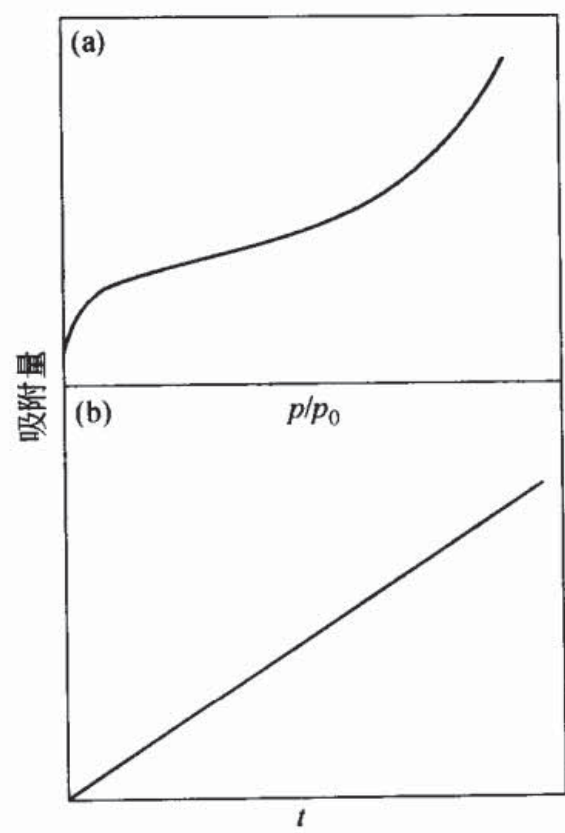


图 3-10 非多孔体的吸附等温线 (a) 和  $t$  图 (b)

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

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)]。



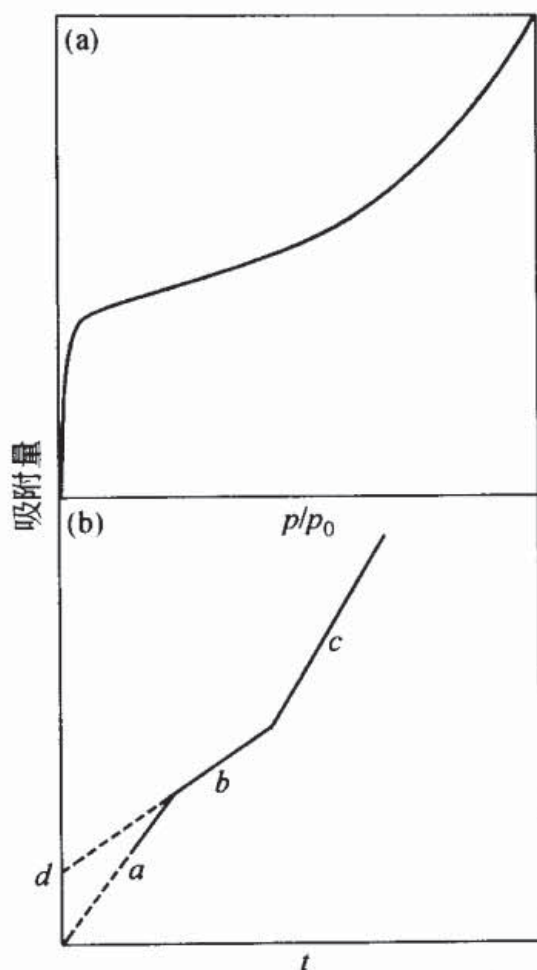


图 3-11 固体含中孔和微孔时的吸附等温线 (a) 和  $t$  图 (b)

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  $A$  (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/ $(\times 10^{-6} \text{ mol/m}^2)$	$\alpha_s = \nu/\nu_{0.4}$
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

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 Dunin 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

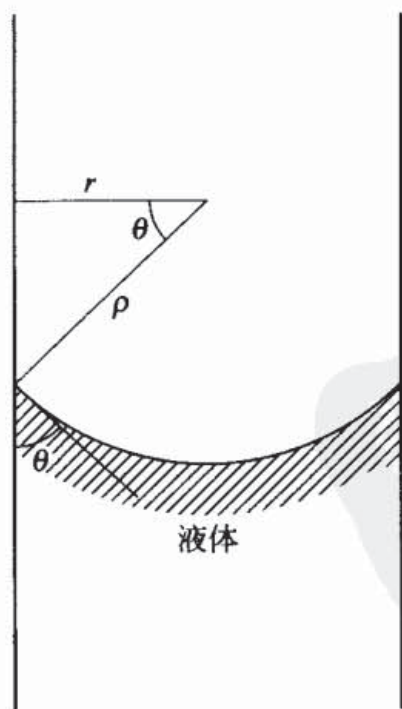


图 3-12 毛细管内的弯月形液面

$r$ , 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

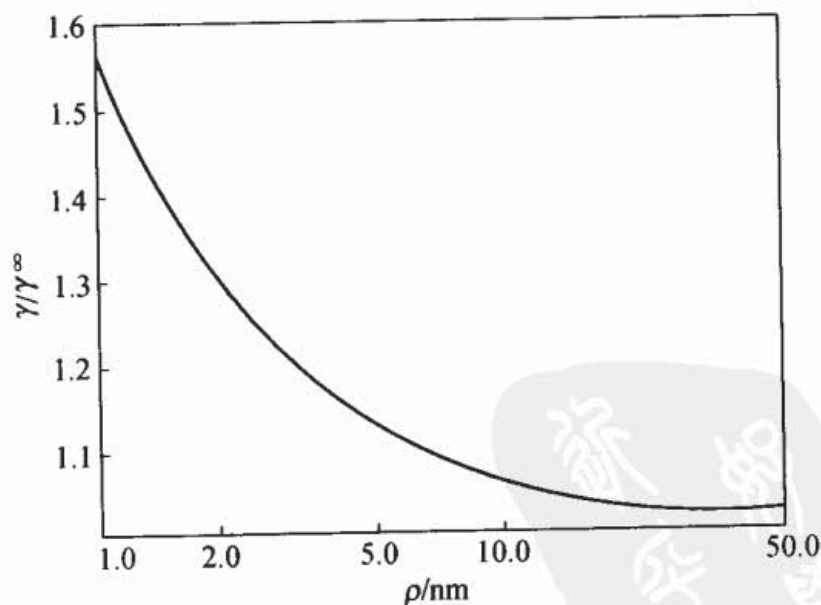


图 3-13 液面曲率半径对表面张力的影响

[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

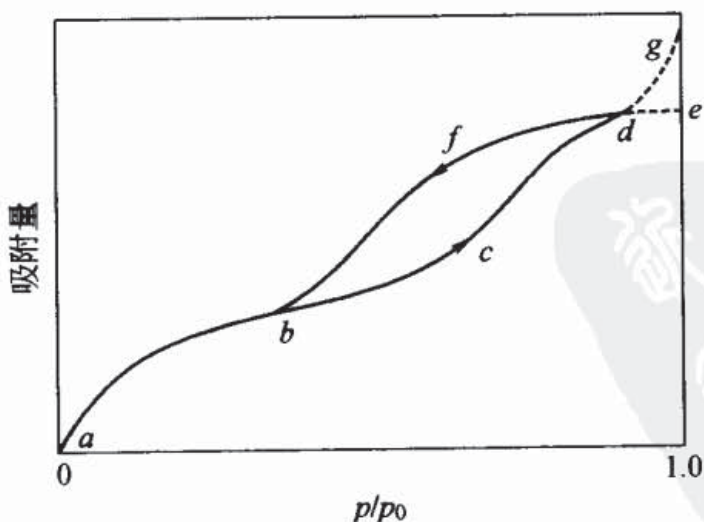


图 3-14 含滞后环的 IV 型吸脱附等温线

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



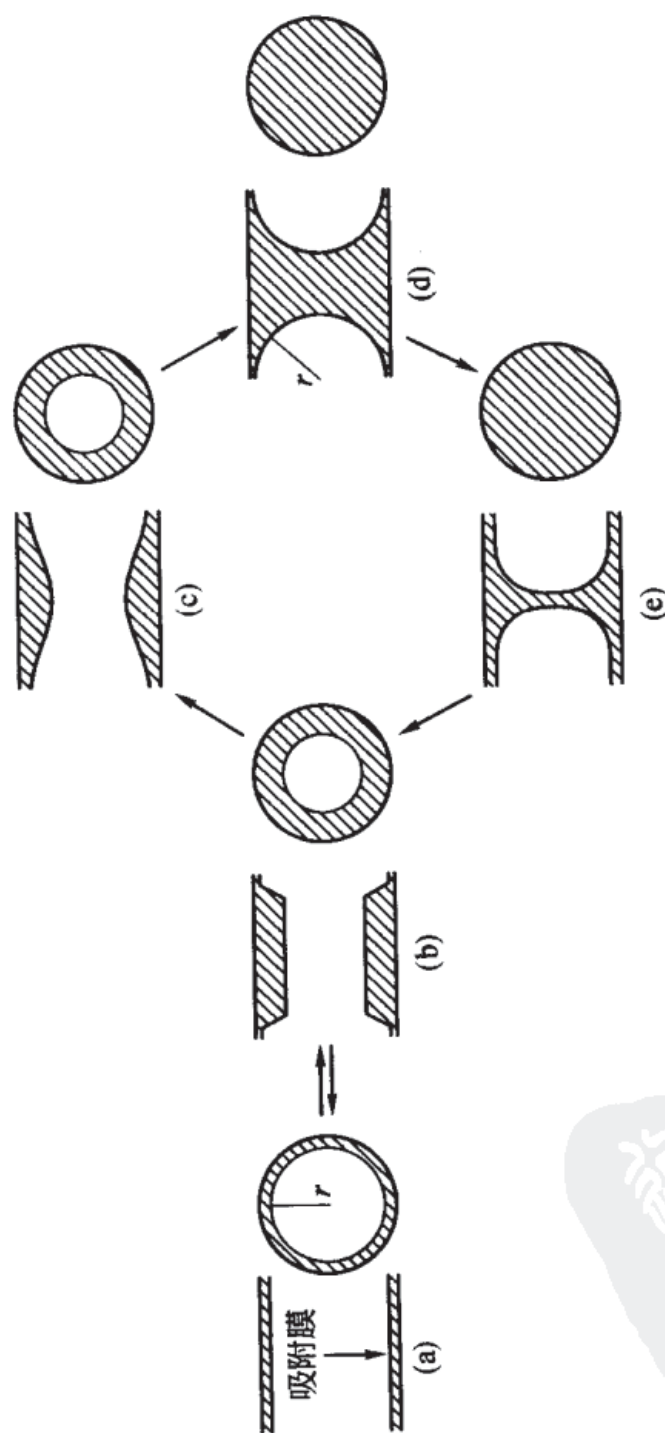


图 3-15 Foster 和 Cohan 说明吸附滞后机理的圆筒形孔

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

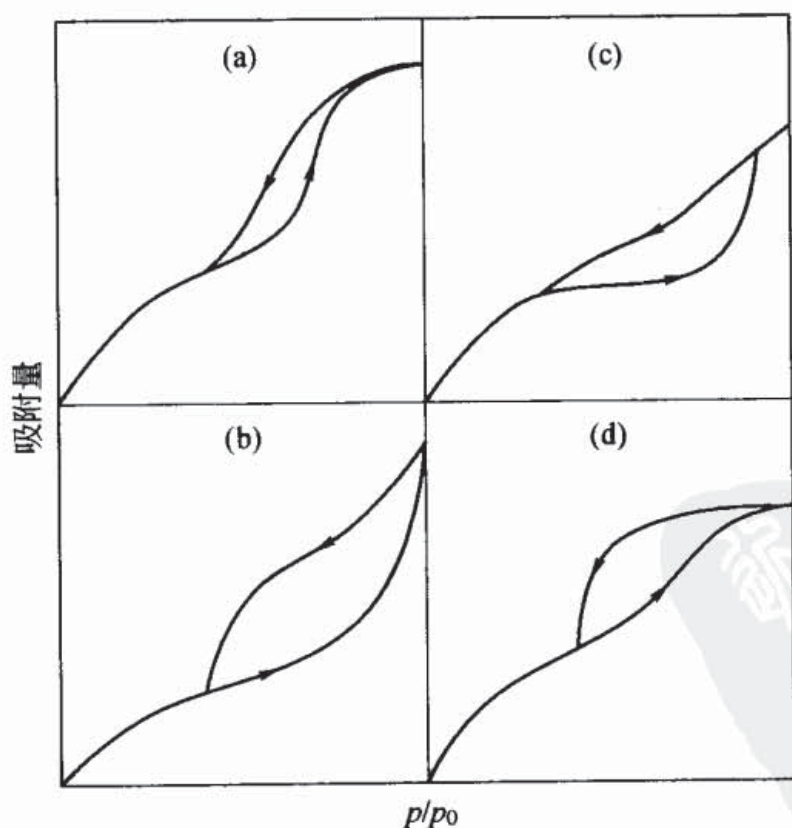


图 3-16 吸附滞后环的类型

吸附层的厚度。若吸附质分子直径是  $0.3\text{nm}$ ，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。

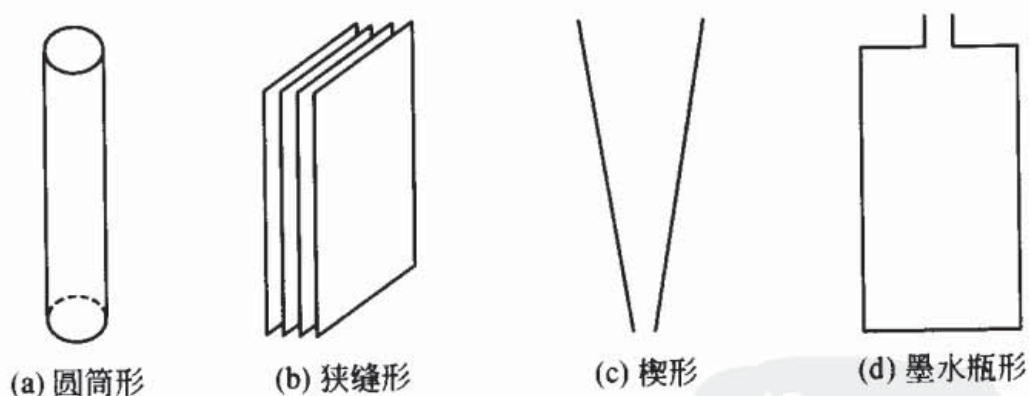


图 3-17 细孔的形状

### 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，几乎所有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	$S_p$ $/\text{m}^2$	$2\pi l_p$ $/\times 10^{12}$ cm	$r_p$ $/\text{nm}$	$\Delta V_p/\Delta r$ $/(\times 10^{-3}$ $\text{mL}/\text{nm})$
	(stp) $/\text{mL}$	(液体) $/\text{mL}$							
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)。



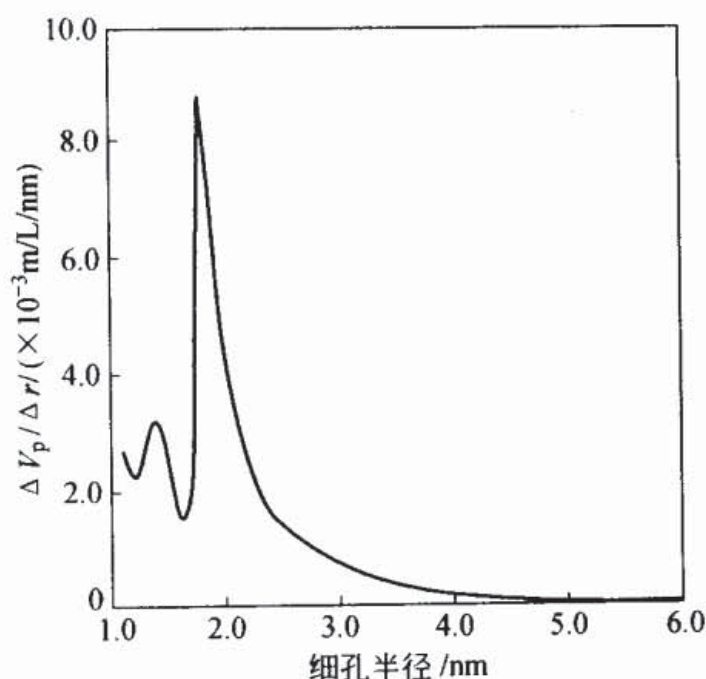


图 3-18 根据表 3-6 绘制的硅胶孔径分布曲线  
[D. Dollimore, G. R. Heal, J. Appl. Chem., 14, 109 (1964)]

## (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。

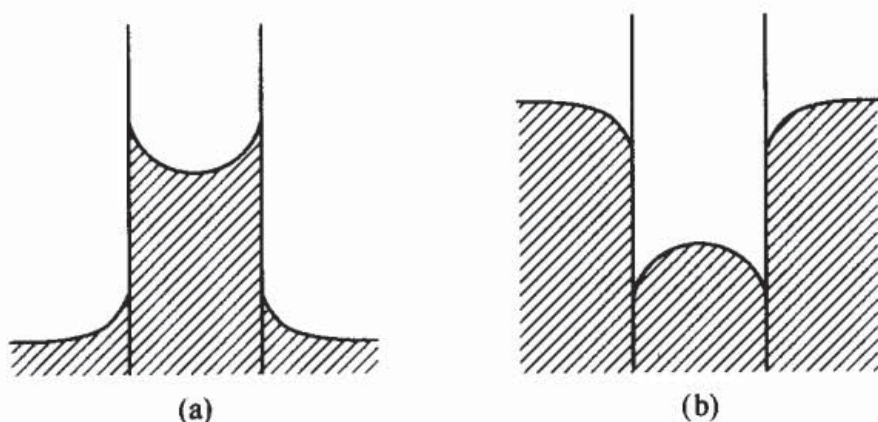


图 3-19 毛细管中液体的上升 (a) 和下降 (b)

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。

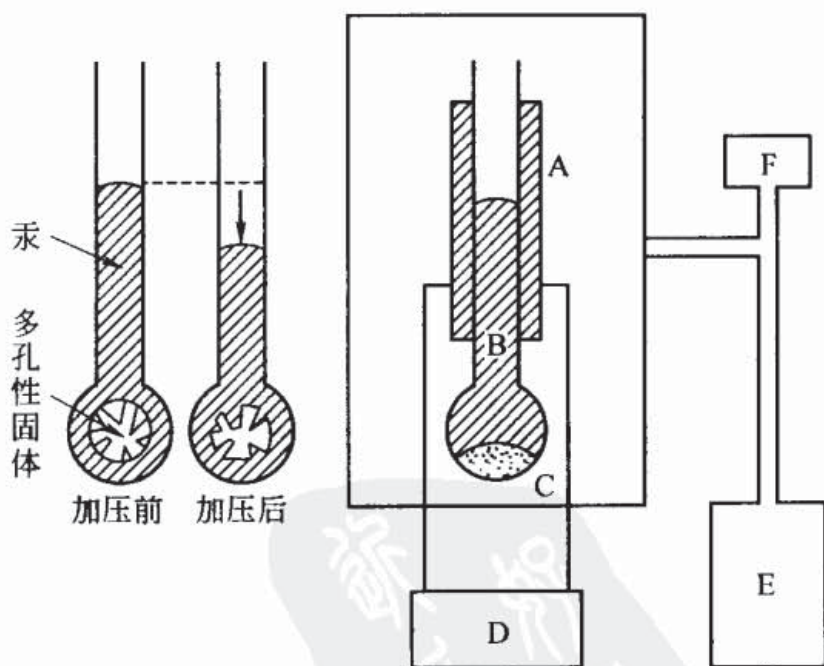


图 3-20 汞孔度计

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 ( $1\text{atm}=101325\text{Pa}$ ) 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。

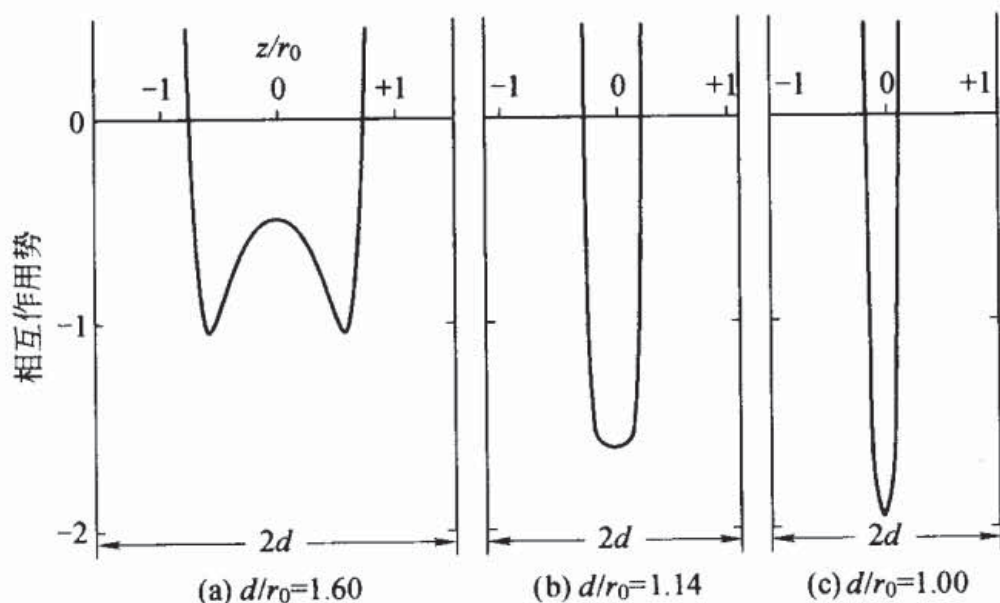


图 3-21 微孔内的势场 (狭缝形细孔)

[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



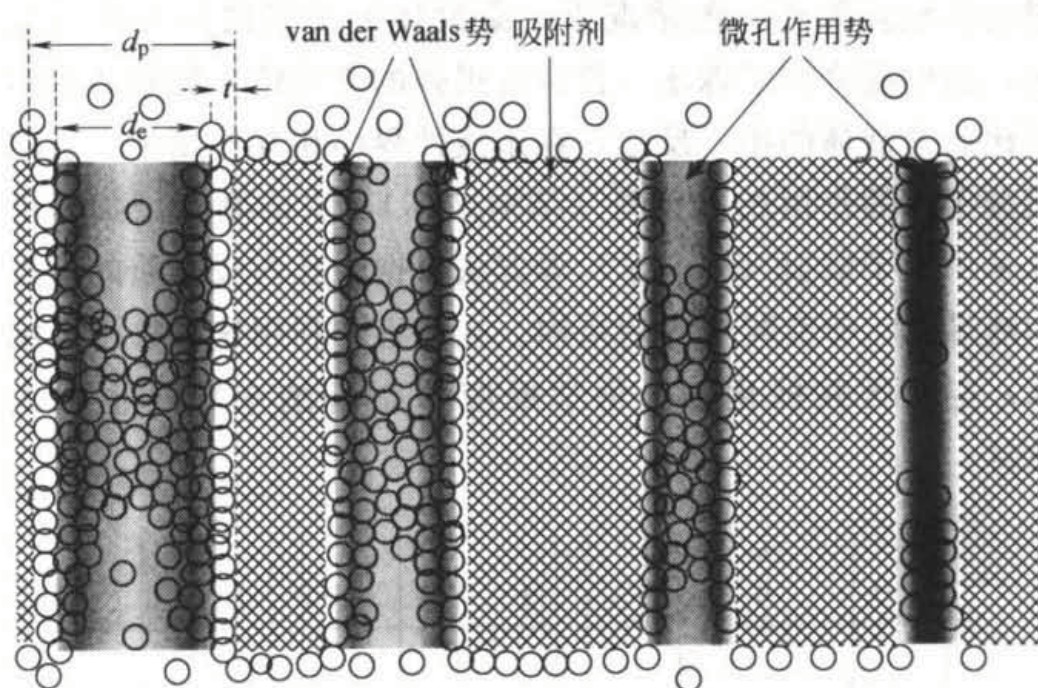


图 3-22 微孔内的分子吸附

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



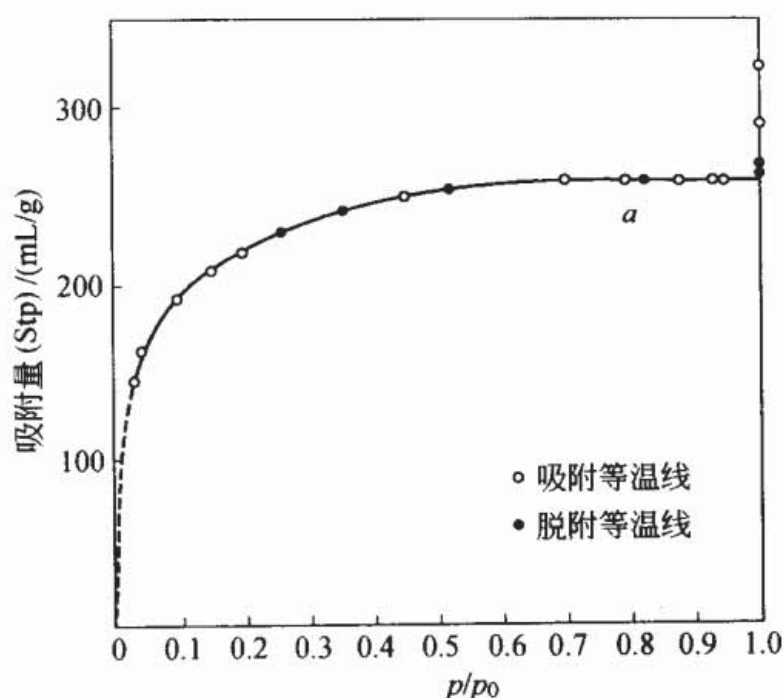


图 3-23 在 77.3K 含微孔微孔硅胶 (Davison 03) 的氮吸脱附等温线 [R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968)]  $a$  是等温线与纵轴的交点

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:

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

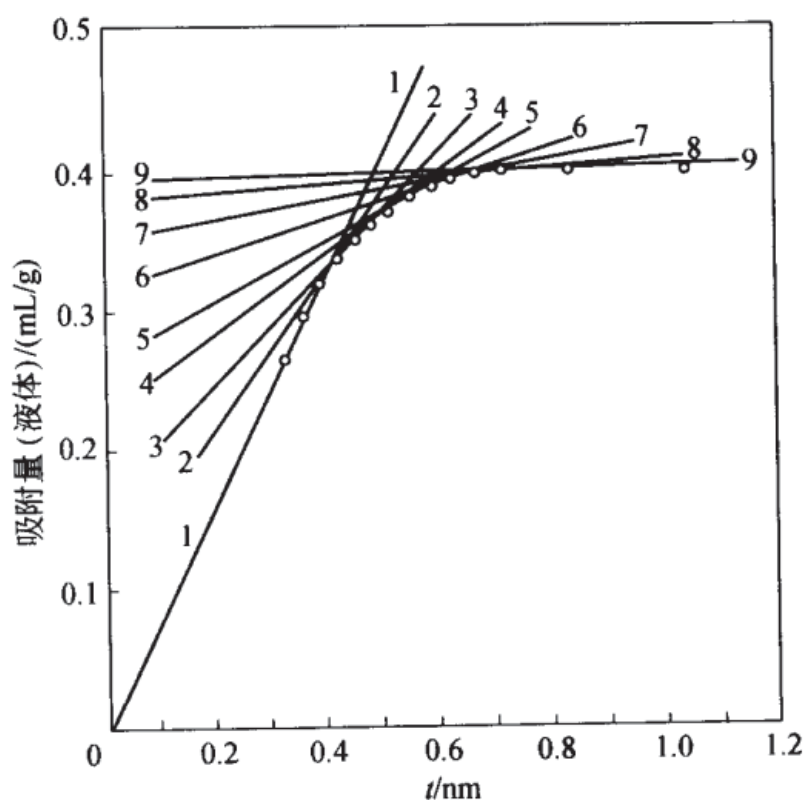


图 3-24 由图 3-23 的吸附等温线求得的  $t$  图 (被分成 9 根直线) [R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968)]

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

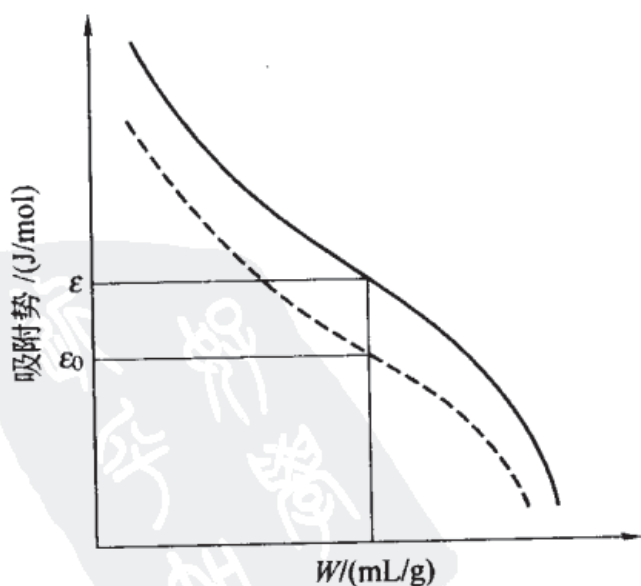


图 3-25 特性曲线 (虚线表示标准特性曲线)

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，

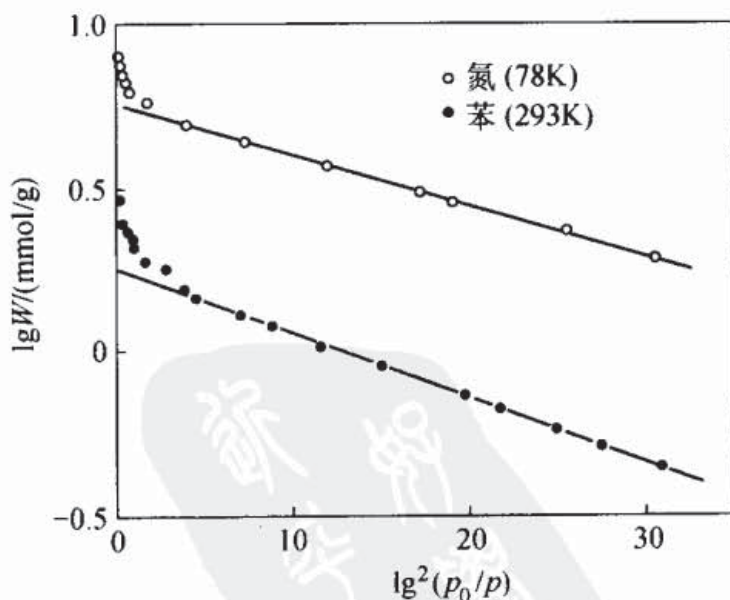


图 3-26 活性炭吸附氮和苯的 DR 图 [S. J. Gergg, K. S. W. Sing. "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd ed., Academic Press (1982) p. 224]

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  $m=2\sim6$ 。 $E$  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

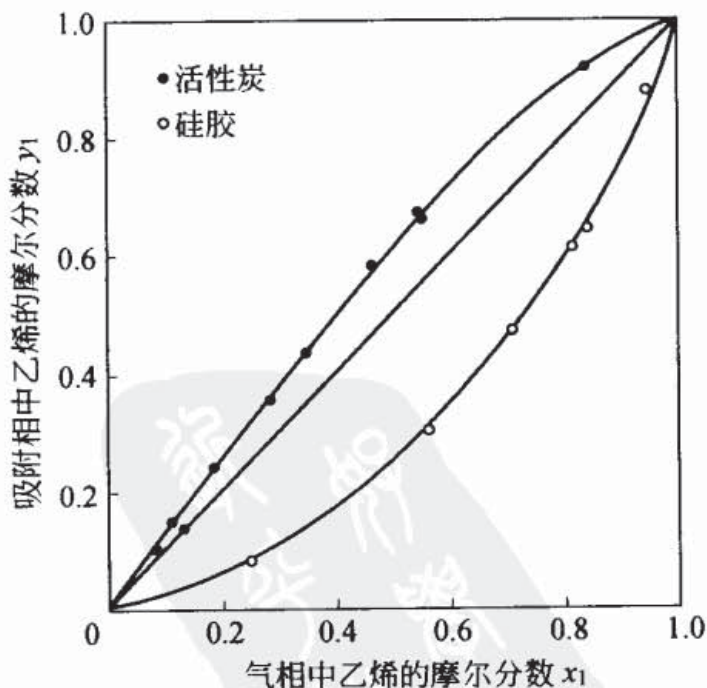


图 3-27 乙烯-乙炔混合气体的  
吸附平衡 [25℃、1atm (101325Pa)]

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。

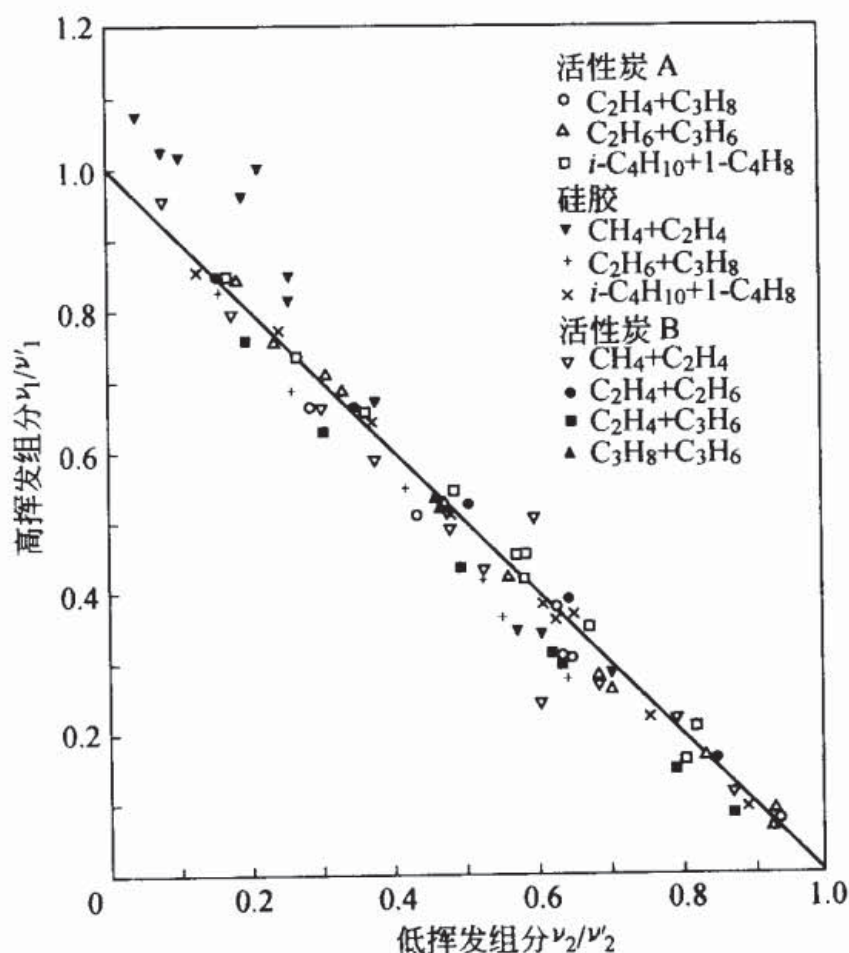


图 3-28 烃混合气体在硅胶和活性炭上吸附平衡的 Lewis 图

[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