

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

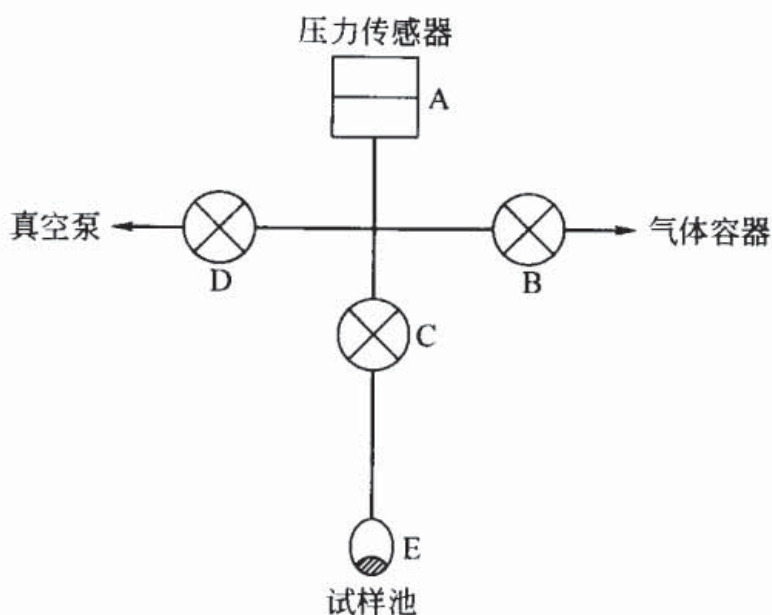


图 5-1 容量法吸附量测量装置的示意

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 (1Torr = 133.322Pa) 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：

$$V_n = [P_1 V'_d + (P_2 - P'_1) V'_d + \cdots + (P_n - P_{n-1}') V'_d] - P'_n (V'_d + V'_e) \quad (5-11)$$

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

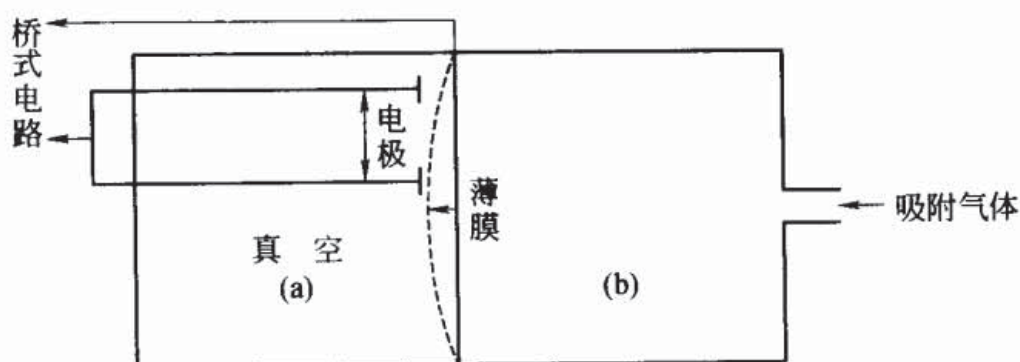


图 5-2 电容器型压力传感器 (测定绝对压力)

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。

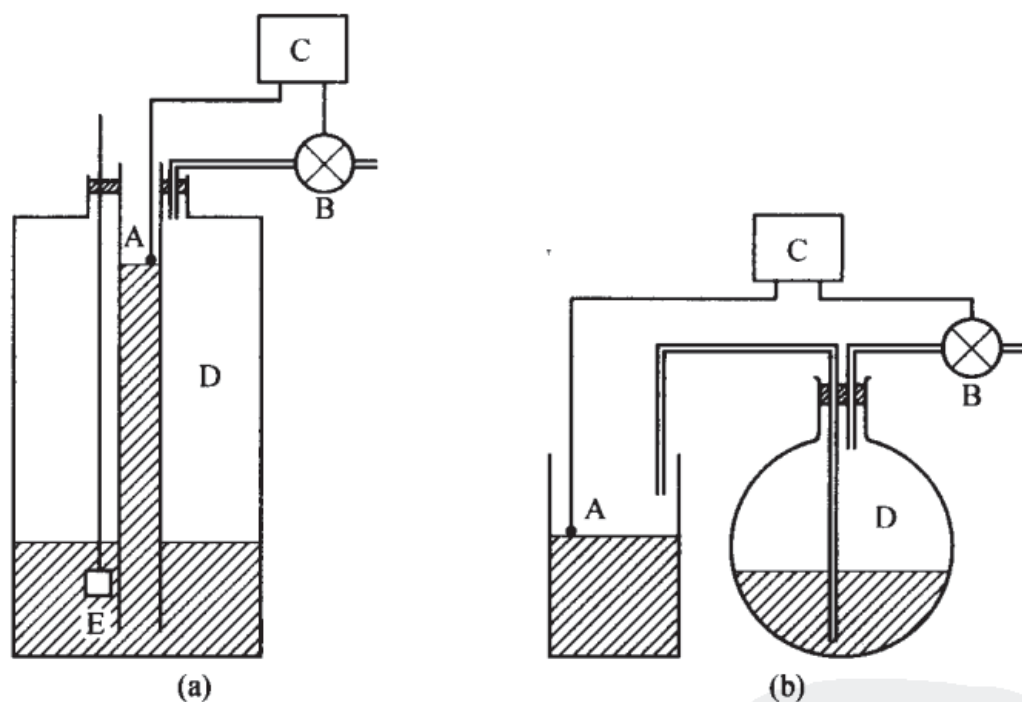


图 5-3 液氮液面的控制方法

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

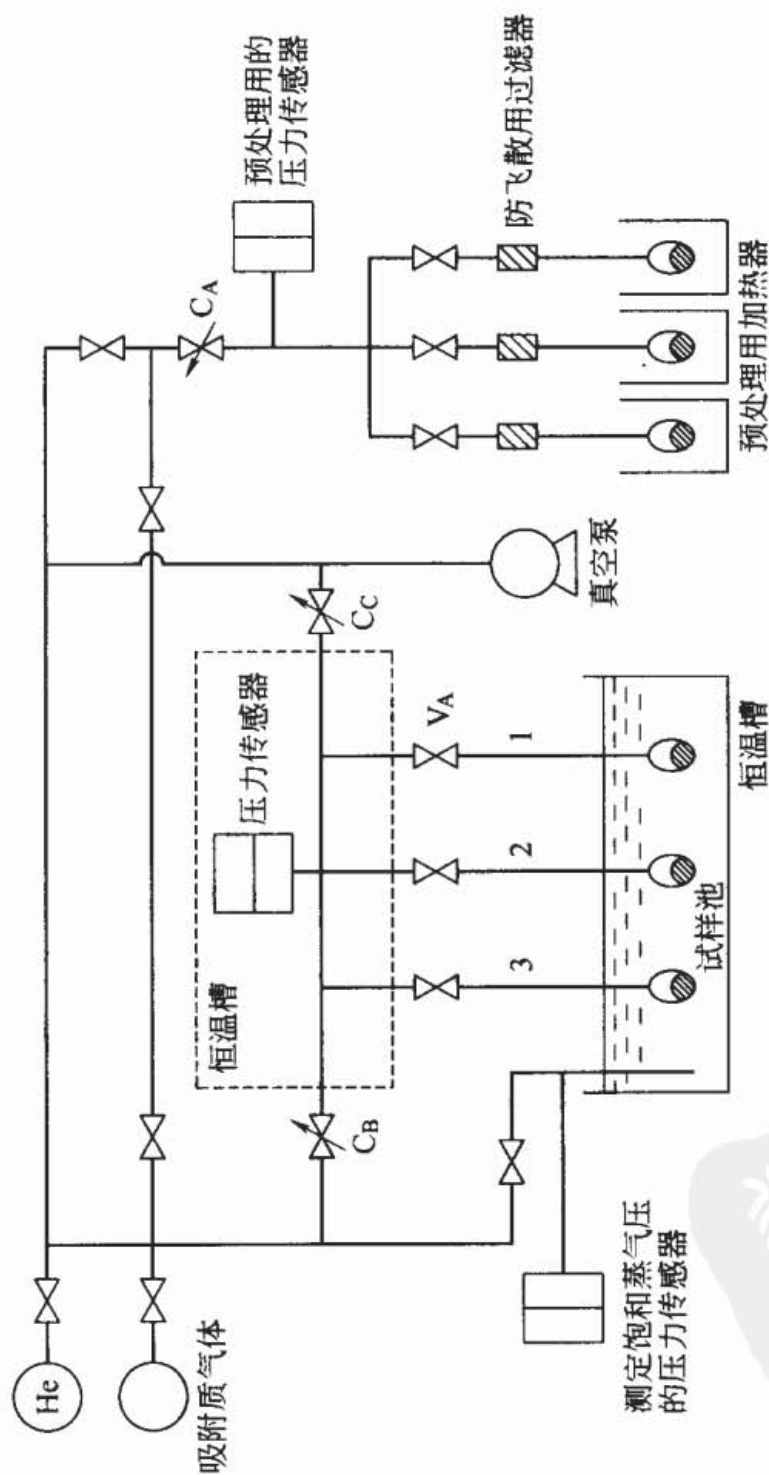


图 5-4 容量法自动吸附测量装置

∠ 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 Torr (1 Torr = 133.322 Pa) 的氮气中，加 0.5 g 量时，浮力约为 0.6 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



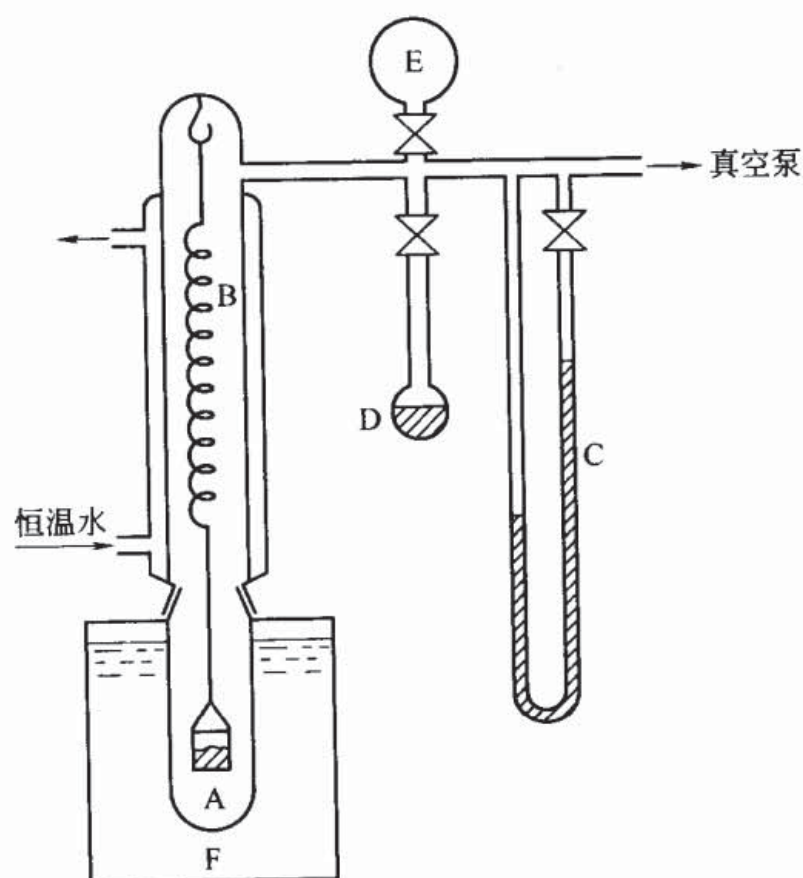


图 5-5 McBain 的吸附天平

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

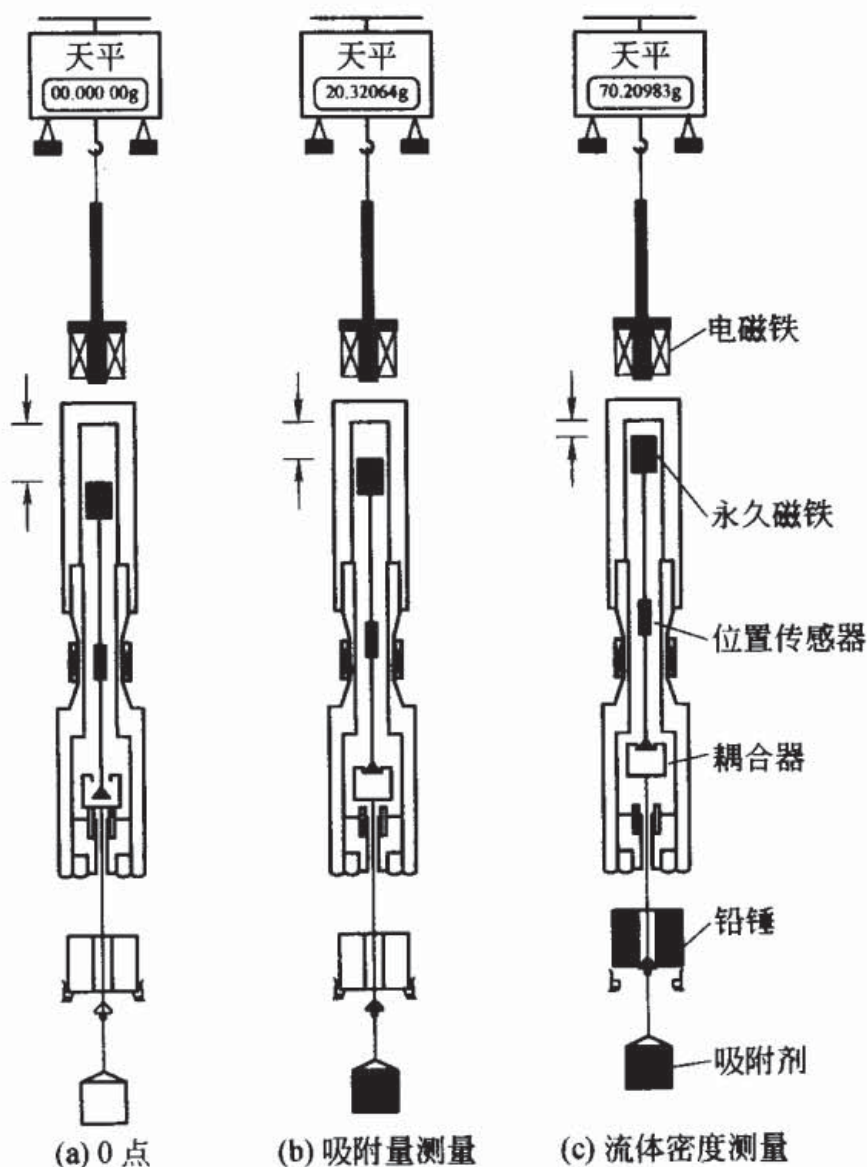


图 5-6 三位置式磁悬浮天平

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>①</sup>和离子色谱仪测量。

① 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  $10^{-4} \text{ mmHg}$  ( $1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$ ) 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。



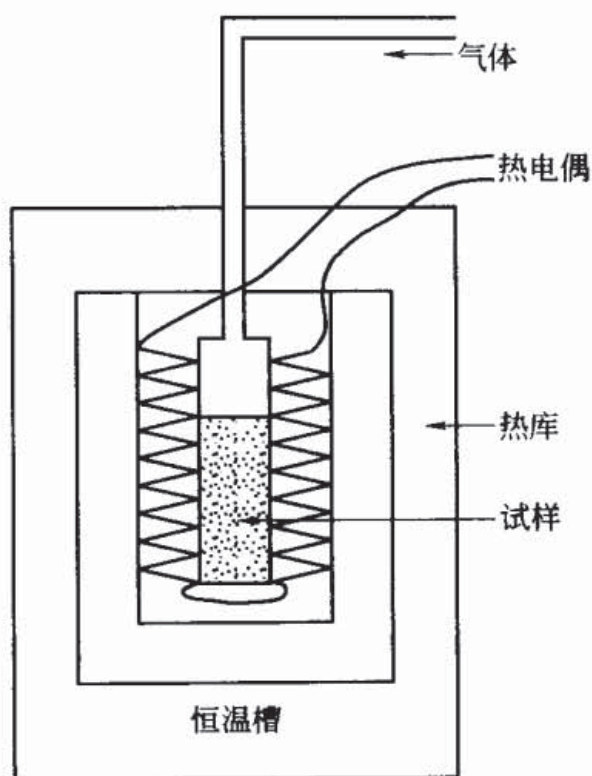


图 6-1 Tien-Clavet 热量计

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。



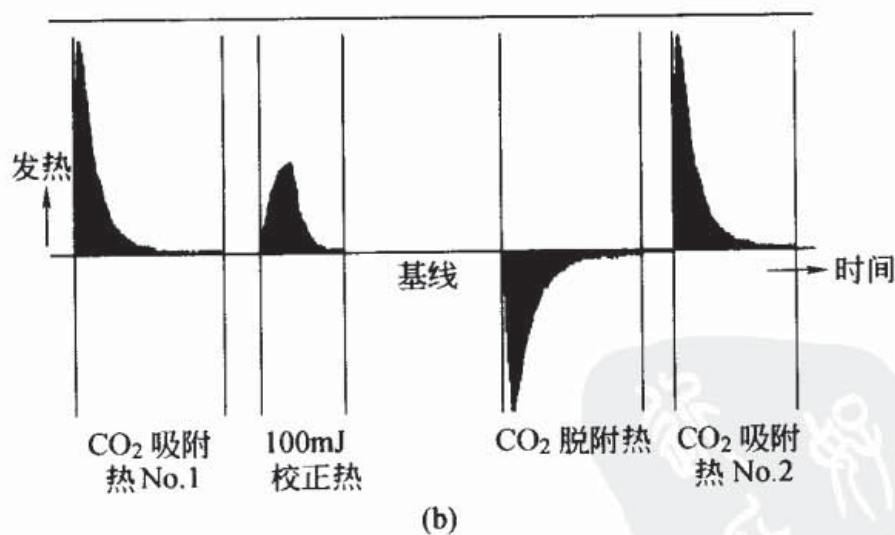
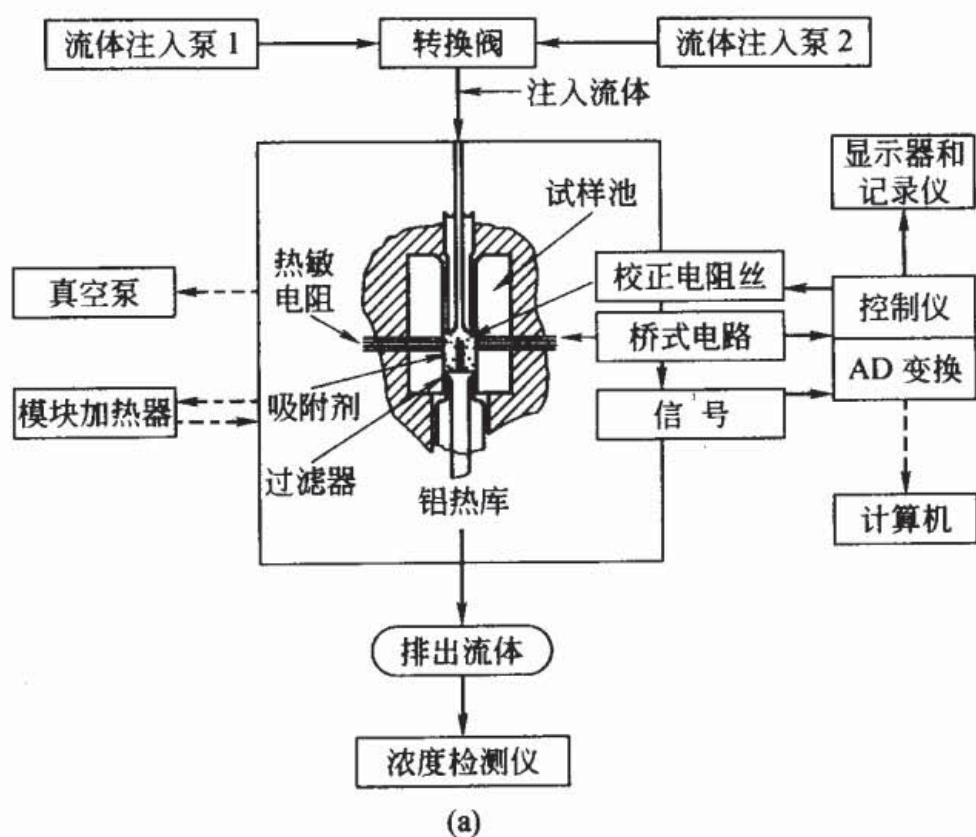


图 6-2 流体流动法示例

(a) 流通法热量计；(b) 石英粉末在氮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( $-\text{OH}$ )和氨基( $-\text{NH}_2$ ),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  $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}$  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  $1000^{\circ}\text{C}$  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)。

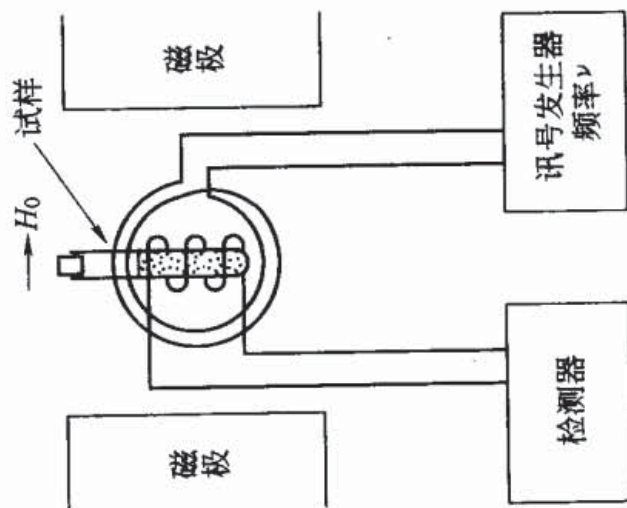
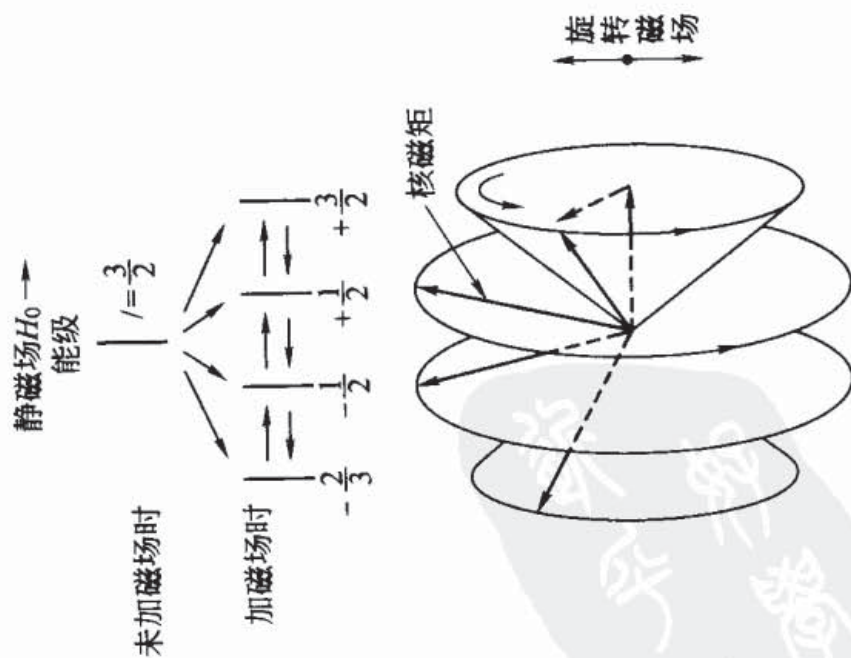


图 6-3 磁偶极矩与磁场的相互作用

固体表面和吸附状态的表征



### 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：

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{gl} \cos \theta$$

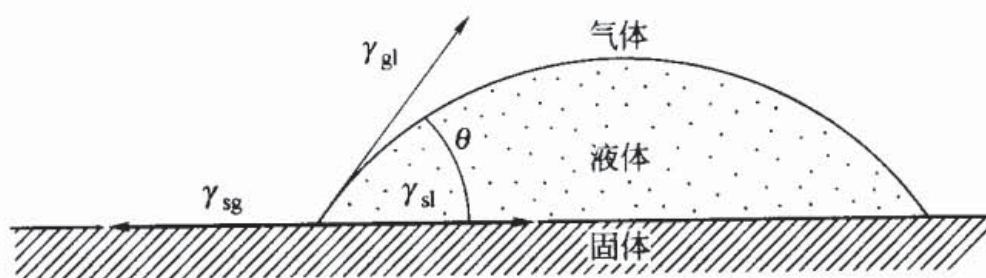


图 6-4 固体表面上的液滴

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。

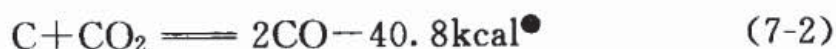
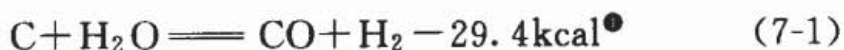
日本主要采用氯化锌作化学药品活化法的活化剂,用木材加工厂的锯木屑作原料,制造脱色用的活性炭。按锯木屑与氯化锌 1:2 (质量比) 在锯木屑中加入质量分数 52%~63% 的氯化锌水溶液 (相对密度 1.6~1.8), 混合后在转炉中加热到 550~650℃ 煅烧, 纤维素和木质素发生脱水反应和炭化反应, 放出水蒸气, 生成炭骨架, 形成多孔性结构。由于煅烧物中含有大量氯化锌, 因此把煅烧物再浸在盐酸或稀氯化锌水溶液中, 使氯化锌溶解, 并回收。活性炭的产率约为锯木屑的 30%~35%。

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>①</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:

① 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  $600\sim 800^{\circ}\text{C}$  处理数小时，可以得到 BET 比表面积  $3000\text{m}^2/\text{g}$  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。

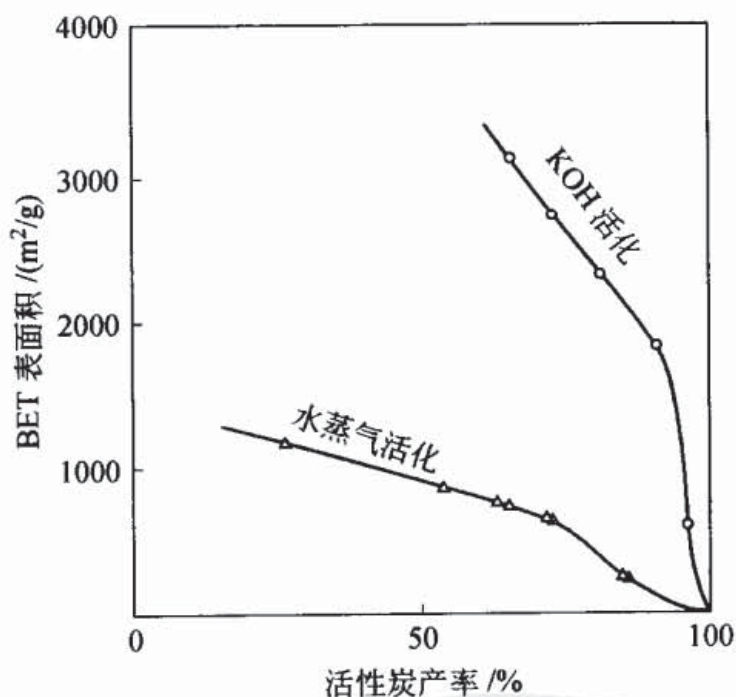


图 7-1 氢氧化钾活化和水蒸气活化对活性炭 BET 表面积和产率的影响  
(原料是椰子壳炭化物质)

#### (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