



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

热能调控微纳结构材料

杨振忠 等 编著



科学出版社



纳米科学与技术

热能调控微纳结构材料

杨振忠 等 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书在综合国内外研究工作的基础上,结合作者承担的国家纳米研究重大专项“高效节能微纳结构材料体系研究”工作撰写而成。全书共6章,第1章介绍微纳结构材料微结构表征方法及常用仪器;第2章介绍微纳结构材料热物理性能的表征;第3章介绍微纳结构热物理理论分析和模拟;第4章介绍高效隔热材料结构设计及性能评价;第5章介绍相变储能材料在热调控方面的应用;第6章列举常用微纳结构节能材料及其应用领域。

本书为读者提供从材料的微纳结构设计到材料热物理基本规律的相关知识,可供从事节能材料、纳米技术研究的科研人员阅读与参考,也可作为化学、材料、物理等专业的研究生和大学本科高年级学生的专业参考书。

图书在版编目(CIP)数据

热能调控微纳结构材料/杨振忠等编著. —北京:科学出版社,2014
(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-041001-6

I. 热… II. 杨… III. 热能-纳米材料-研究 IV. ①TK111②TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 123859 号

丛书策划:杨 震 / 责任编辑:张淑晓 张 星 / 责任校对:郭瑞芝
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 6 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2014 年 6 月第一次印刷 印张:17

字数:350 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明	封松林	傅小锋	顾 宁	汲培文	李述汤
李亚栋	梁 伟	梁文平	刘 明	卢秉恒	强伯勤
任咏华	万立骏	王 琛	王中林	薛其坤	薛增泉
姚建年	张先恩	张幼怡	赵宇亮	郑厚植	郑兰荪
周兆英	朱 星				

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

能源短缺已成为全球共同面临的重大问题。据国际能源署分析,到 2030 年,世界能源需求将增长 60%。目前,一次能源的最主要构成为不可再生的化石能源(如煤炭、石油及天然气等),全球化石能源将在 21 世纪内开采殆尽。化石能源的大量使用也增加了大气中的 CO_2 含量,引起全球变暖、气候异常等诸多问题。随着我国经济的飞速发展,目前我国的能源消费已占世界能源消费总量的 20%,超越美国,位居世界第一位,能源紧张的状况日益突出。

与发达国家相比,我国的能源利用效率整体仍处在较低水平,单位产值能耗比日、德、法、美等发达国家高 4~7 倍,单位建筑面积能耗为气候相近的发达国家的 3 倍左右。因此,我国在节能方面空间巨大。节能是当前我国经济和社会发展的—项极为紧迫的任务。为缓解能源瓶颈制约,促进经济社会可持续发展,近年我国相继出台《中华人民共和国节约能源法》、《中国节能技术政策大纲》等法规政策,大力推动能源的高效利用,促进国民经济向节能集约型发展。新型高效节能材料的开发使用是一条从根本上大幅减少能耗的有效而直接的途径,具有巨大的节能潜力。例如,建筑行业是我国的“耗能大户”,随着建筑总量的快速攀升,加之人们对居住舒适度提出更高要求,建筑能耗呈急剧上扬趋势,占社会总能耗的 46.7%,成为最大的能耗黑洞。此外,现有数量巨大的建筑有待加强节能改造。因而,提高建筑的热能使用效率成为极其迫切的任务。

在能量的各种形式中,热能作为最重要的能量存在形式被广泛应用于生产和生活的各个环节。能量损耗中的大部分是以热的形式损失的,因此在能源节流过程中,对热能的有效利用就显得尤为重要。据《中国建筑节能年度发展研究报告 2007》,我国现在每年新建房屋 20 亿 m^2 ,其中 90%以上是高能耗建筑。而对于高达 430 亿 m^2 的现有建筑,其中只有 5%采取了提高能源利用效率的措施,且技术也比较落后。据测算,如果不采取积极有效的节能措施,到 2020 年中国建筑能耗将是现在的 3 倍以上。2006 年年底,全国政协调研组就建筑节能问题提交的调研数据显示:按目前的发展趋势,到 2020 年,我国建筑能耗将达到 10.9 亿 t 标准煤,相当于 29 430 亿 $\text{kW} \cdot \text{h}$ 电,比三峡电站 34 年的发电量总和还要多。

建筑能耗的损失主要通过墙体、门窗等渠道。我国的建筑围护结构保温隔热性能普遍较差。发展新材料与新技术,大幅度提高墙体隔热保温性能,已成为实现建筑节能的关键。目前,建筑节能主要通过保温材料来实现,世界各国在建筑中采用了大量的新型建材和保温材料。但从建筑设计的标准来说,我国与发达国家相

比还存在较大差距。发展新方法,制备具有超低导热系数、阻燃防火的低成本新材料,大幅度提高建筑节能效率,具有重大的现实意义。除了保温隔热,在需要热输送和热交换的场合,如工业中的锅炉、采暖或制冷设备,需要提高材料的热交换性能,以提高热能利用效率。这些都是涉及强化传热的关键问题。此外,在日常生活和工业生产中,经常会遇到大量余热被耗散的问题,如何回收余热也引起人们极大的兴趣。例如,建筑物内部白天温度较高而晚上温度较低,通过储能材料可以将这些余热收集起来加以循环利用,实现温度的自我调控,同时起到削峰填谷的作用,既提高了建筑物内部的舒适程度,又大大降低了总体能耗。储能材料在建筑、工业余热回收,电力的削峰填谷等领域大有可为。

设计开发新型高效节能材料体系是实现热能高效利用的关键。最新研究发现,除了化学组成影响材料的热性能外,材料的微纳米结构同样起着关键作用。合成特殊的微纳结构,通过控制结构获得更突出的性能,往往能起到事半功倍的效果。充分利用近年来微纳米科学与技术调控材料微纳结构领域取得的最新研究成果,进行热能的调控和管理,有望突破传统节能材料的局限性,获得综合性能更加优异的节能材料体系。针对热能的三种传递模式——传导、对流和辐射,对材料微纳结构进行设计优化,可实现增强、抑制或智能调控热传递,大幅度提高材料的热能利用效率。近年来,微纳米结构对于材料热物理性能的显著影响已经得到证实和广泛关注,进一步揭示微纳尺度下的热物理规律,对于指导高效节能材料的设计合成至关重要。因此,通过微纳尺度下的结构设计实现高效节能极具科学研究和实际应用价值,这也是本书关注的重点。

本书从材料的微纳结构出发,揭示微纳结构体相和界面热传递的基本规律与原理,指导开发新型高效节能材料体系。第1章为微纳结构材料的结构及表征,由李爱玲、孟晓辉、朱智超、邱东撰写;第2章为微纳结构材料的热物理性能表征,由郑兴华、祝捷、邱琳、唐大伟撰写;第3章为微纳结构热物理理论,由梁新刚、鞠升宏撰写;第4章为微纳结构材料及其高效隔热,由李志波、符文鑫、盛力、夏爽撰写;第5章为微纳结构材料及其热能储存,由杨振忠、张成亮、赵华、赵勇、梁福鑫撰写;第6章为微纳结构热能材料应用实例,由徐彩虹、赵彤、杨士勇、秦国彤、胡爱军、罗振华撰写。作者来自中国科学院化学研究所、中国科学院工程热物理研究所、清华大学、北京航空航天大学等单位。

感谢江雷院士、解思深院士、洪茂椿院士、何丹农教授、张希院士、谢毅院士、刘鸣华研究员、陈运法研究员、郭林教授提出的宝贵意见,感谢国家纳米研究重大专项“高效节能微纳结构材料体系研究”项目的大力支持,感谢国家出版基金的资助。由于作者水平有限,书中内容难免有疏漏之处,还请读者不吝赐教。

作者

2013年11月

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 微纳结构材料的结构及表征	1
1.1 微纳结构材料的结构特性	1
1.1.1 结构的多尺度性	1
1.1.2 结构的多样性	1
1.1.3 结构的多分散性	2
1.2 界面结构的表征	2
1.2.1 比表面积测定方法	2
1.2.2 界面层结构的表征方法	8
1.3 体相结构的测定方法	15
1.3.1 实空间结构表征	15
1.3.2 倒易空间结构表征	17
参考文献	22
第 2 章 微纳结构材料的热物理性能表征	24
2.1 实验表征方法	24
2.1.1 热岛法	24
2.1.2 3ω 法	28
2.1.3 T 形法	35
2.1.4 飞秒激光抽运-探测热反射法	37
2.1.5 热显微镜法	45
2.2 隔热材料热输运	54
2.2.1 理论模型	55
2.2.2 实验测量方法	59
2.3 蓄热材料热输运	63
2.3.1 概述	63
2.3.2 相变储能材料传蓄热特性测量	64
参考文献	80

第3章 微纳结构热物理理论	88
3.1 热学性质的理论	88
3.1.1 声子描述	88
3.1.2 声子比热容	90
3.1.3 声子热导率	91
3.2 微纳结构热输运特性的计算	92
3.2.1 玻尔兹曼输运方程求解	92
3.2.2 分子动力学模拟	97
3.2.3 声子波包模拟	105
3.2.4 晶格动力学方法	113
3.2.5 蒙特卡洛模拟	115
3.2.6 声子格林函数法	118
3.2.7 第一性原理	122
参考文献	123
第4章 微纳结构材料及其高效隔热	127
4.1 隔热与节能	127
4.2 隔热材料	128
4.2.1 隔热机理	128
4.2.2 隔热材料的基本性能参数	129
4.2.3 常用隔热材料及一般特性	131
4.2.4 隔热保温材料的发展趋势	132
4.3 多孔微纳结构与高效隔热	133
4.3.1 热流传导机理	133
4.3.2 多孔材料作为组分填充	135
4.4 具备多孔微纳结构的高效隔热材料	137
4.4.1 隔热保温发泡材料	137
4.4.2 真空绝热板	143
4.4.3 气凝胶	154
4.4.4 多孔有机硅陶瓷	156
4.4.5 等离子喷涂热障涂层	173
4.4.6 太空飞船隔热板	175
参考文献	179

第 5 章 微纳结构材料及其热能储存	189
5.1 相变材料	189
5.1.1 热能存储方式	189
5.1.2 相变材料的定义	190
5.1.3 相变材料的分类及性质	190
5.1.4 相变材料的选择标准	203
5.2 相变材料的应用	204
5.2.1 在热能存储领域	204
5.2.2 在温度调控领域	205
5.3 相变材料的使用方法	206
5.3.1 定型化相变材料	206
5.3.2 相变微胶囊材料	208
5.4 相变储能微胶囊材料的应用研究	214
5.4.1 建筑节能领域	214
5.4.2 纺织品服饰领域	216
5.4.3 功能热流体领域	217
5.4.4 工业余热	218
5.4.5 军事领域	219
5.4.6 其他应用	219
5.5 展望	219
参考文献	220
第 6 章 微纳结构热能材料应用实例	232
6.1 微纳结构热能材料在建筑领域的应用	232
6.1.1 建筑墙体的保温隔热	232
6.1.2 建筑采光和太阳能利用	233
6.2 微纳结构热能材料在航空航天领域的应用	237
6.2.1 高效隔热	237
6.2.2 高导热、强化传热:金属/陶瓷复合材料	240
6.2.3 火箭燃料储箱材料:气凝胶多孔材料	240
6.3 微纳结构热能材料在化工、冶金和玻璃陶瓷行业的应用	241
6.3.1 管道的保温隔热	241
6.3.2 玻璃陶瓷窑炉和冶金	243
6.4 微纳结构热能材料在太阳能发电和电力领域的应用	243

6.5 微纳结构热能材料在机械电子领域的应用	244
6.5.1 发动机	244
6.5.2 高速列车	244
6.6 微纳结构热能材料在其他领域的应用	246
6.6.1 野外、物流的低温运输包装	246
6.6.2 低温贮箱	247
6.6.3 船体保温材料	248
6.6.4 防火隔热	249
6.6.5 服装	249
参考文献	251
索引	254

第 1 章 微纳结构材料的结构及表征

1.1 微纳结构材料的结构特性

1.1.1 结构的多尺度性

微纳材料通常指尺度在 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的材料,包含了纳米尺度($1\sim 100\text{nm}$),亚微米尺度($100\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$),微米尺度($1\sim 10\mu\text{m}$)等尺度的材料。微纳结构材料表现出很多优异的性能,如高强度、高硬度、高韧性,还有受自然界天然微纳多级材料的启示而人工仿生得到的一些特性能,如超疏水性、超黏性等。上述性能往往是多级结构协同的结果,因此,这些材料具有结构多尺度性。另外,很多大尺度材料由更小的结构单元组装而成,从本质上说,它们的结构也具有多尺度性。

骨骼是组成脊椎动物内部支架的结构材料。它由胶原蛋白分子和微小的羟基磷灰石晶体组成,形成一个极其坚韧又轻质的复合材料^[1-3]。骨骼的多级结构体系,展现出七个层级(图 1-1)^[1]。最低层级(1 级)中,胶原蛋白和羟基磷灰石矿物结晶是骨板的两个基本基元。在第 2 层级中,骨骼中有遍布羟基磷灰石晶体的矿化胶原蛋白纤维,其中羟基磷灰石晶体的 c 轴与胶原蛋白纤维的长轴平行。在第 3 层级中,骨骼是一个羟基磷灰石矿化的胶原蛋白纤维的排列。矿化纤维的排列并非随机的,而是呈平行、倾斜或编织形态连接,形成各种纤维束。如图 1-1 中的第 4 层级,集合的纤维束组成一个 $3\sim 7\text{mm}$ 厚的板层状结构。这些板层状结构堆叠在一起,形成的圆柱结构是第 5 层级的骨骼单位。这种圆柱结构周围是板层环,圆柱结构的中心是巨大的血管通道($50\sim 90\text{mm}$ 直径)。圆柱状结构(骨骼单位)进一步组成第 6 层级,包含多孔和紧凑的微观结构。最后构成我们身体的骨头的整体结构形状,如图 1-1 所示的第 7 层级。

1.1.2 结构的多样性

微纳结构材料为了实现其独有的功能性,往往需要具有多种几何形状的结构单元,并且结构单元之间的排列方式也呈多样化,从而体现出结构的多样性。同样以上述骨骼材料为例,其结构单元至少有羟基磷灰石纳米晶体和胶原蛋白纤维两种,而胶原蛋白可以以平行、倾斜或编织形态连接,形成各种纤维束。因此,从同一层面的结构来看,也具有明显的多样性。

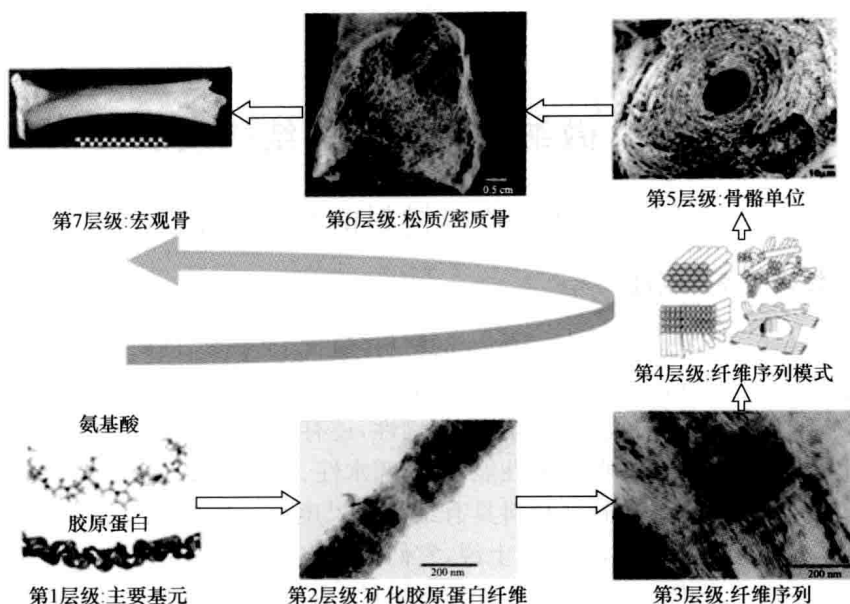


图 1-1 骨骼的多尺度多级结构, 显示出七个层级

1.1.3 结构的分散性

微纳结构的任一结构单元都包括大量的原子, 原子之间的连接不全是靠严格的化学键来完成的, 因此很难实现所有结构单元的等同性。最简单的粒子就是胶体颗粒, 在任何一个尺度上, 都难以实现胶体颗粒尺寸和形貌的完全一致。微纳结构材料的这一性质和分子差别很大, 后者往往可以得到确定的组成与结构, 而前者往往用平均结构来描述, 必要时结合多分散系数来精确说明。在微纳结构的表征中, 往往需要注意这一点。

1.2 界面结构的表征

1.2.1 比表面积测定方法

微纳结构材料由于结构的多尺度性、多样性以及多分散性, 其比表面积的测定比较困难。一般将单位质量固体所占有的总表面积称为该材料的比表面积 $S(\text{m}^2/\text{g})$ 。由于很多物理化学过程是在表面进行的, 因此比表面积的测量具有十分重要的意义。比表面积的测定方法有很多, 气体吸附法和溶液吸附法是测定材料界面结构的两种重要方法, 其中 BET 低温氮吸附法被认为是测量固体物质比表面积的标准方法。

1.2.1.1 气体吸附法^[4,5]

由于固体表面具有一定表面引力,气体分子会与固体表面相互作用而被吸附,主要分为物理吸附和化学吸附。物理吸附是由分子间作用力引起的,由于物理吸附的气体量随温度下降而增加,所以大部分的比表面积分析都是在低温下进行的,以提高测量的精度。对于物理吸附,固体与气体间的相互作用比较弱,几乎所有被吸附的气体可在同样温度下通过真空除去,即物理吸附通常是可逆的。化学吸附是固体与气体之间有某种程度的化学作用,降低压力也不易除去,而且在去除过程中,可能发生化学反应。目前,比表面积的分析方法还是以物理吸附为主。

氮气在其沸点(77K)时通常是最适合的吸附质,能够在固体表面被物理吸附。将氮气送入处于液氮低温浴下的样品管,按经验在氮气相对压力 p/p_0 为 0.05~0.35 范围内,测定 5~8 个不同 p/p_0 下的平衡吸附量,依据 BET 方程式:

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} (p/p_0) \quad (1-1)$$

作 $\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} - p/p_0$ 图,得到线性吸附等温线,其截距为 $\frac{1}{V_m C}$,一定是正值,斜率为 $\frac{C-1}{V_m C}$ 。截距与斜率的值可以通过作图或线性回归法得到。

单分子层的饱和吸附量 V_m 可由方程式(1-2)计算出。

$$V_m = 1/(\text{斜率} + \text{截距}) \quad (1-2)$$

BET 常数

$$C = \text{斜率}/\text{截距} + 1 \quad (1-3)$$

已知 V_m ,即可计算样品的比表面积

$$S = \frac{V_m N_A S_0 \times 10^{-20}}{22\,400} \quad (1-4)$$

式中, N_A 为阿伏伽德罗常量; S_0 为每个吸附质分子的截面积(对 N_2 , S_0 为 0.162nm^2 ; 对 H_2O , S_0 为 0.125nm^2 ; 对苯, S_0 为 0.436nm^2)。

用 BET 作图法求比表面积仅适用于相对压力为 0.05~0.3 的情况,只有通过测量才能证实其线性的优劣;同时,只有在单分子层吸附时才适用。BET 方法最适合的测量条件是:当 C 值为 100~200, $p/p_0 \approx 0.1$ 时,在颗粒表面能形成完整的单分子层吸附,在吸附等温线上表现为,在横坐标 $p/p_0 \approx 0.1$ 时,曲线开始弯曲。但是,对于截距为负值的吸附等温线无法用 BET 方法计算。

吸附质分子与表面在吸附与解吸附过程中相互作用力的大小可以通过 C 值来衡量,当 C 值大于 200 时,颗粒表面可能存在微孔,但是 C 值并不参与吸附量的计算。

在材料比表面积测定过程中还应注意以下事项。

1. 吸附质分子的截面积

材料比表面积测试的准确度不仅与实验测定的 V_m 值有关,还与所用吸附质分子的截面积值 S_0 有关。但是吸附质分子在材料表面上的截面积难以准确测定,因为一种吸附质分子不仅在不同固体表面上的截面积不同,而且在同一种固体表面的不同几何位置上,其截面积也不尽相同。即使是理想晶体,在不同晶面上其吸附性能也不同。一般材料表面都具有大小不同的孔隙,对于各种大小不同的分子具有筛吸作用,所以要准确测定一种吸附质分子的适用截面积是困难的。由于 S_0 值测定的困难,可引起测定的比表面积偏差达 $10\% \sim 20\%$, V_m 值的偏差在 5% 以内。为减少偏差,采用同一种吸附质,用同一个 S_0 值来计算比表面积。目前国际上规定低温下吸附氮时, N_2 分子的 S_0 为 0.162nm^2 。对于不同类型的吸附材料,还可采用其他吸附质(如 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 CCl_4 、 Ar 、 C_6H_6 、 H_2O 等),其截面积可用吸附参比法来确定。以 N_2 分子的截面积为标准,采用同样的吸附材料(最好用无孔晶体),分别进行低温下 N_2 和某种吸附质(x)的单分子层饱和和吸附量的测定,则吸附质分子的参比截面积

$$S_{0,x} = S_{0,N_2} \frac{n_{N_2}}{n_x} \quad (1-5)$$

式中, S_0 为吸附质分子的截面积; n 为单分子层饱和和吸附物质的量。

2. 用“B 点法”计算比表面积

吸附等温线描述一定温度下吸附量和压力的关系,实验证明不同吸附体系的吸附等温线形状很不一样, Brunauer 把它们分为 5 类(图 1-2),图中 p_0 表示在吸附温度下,吸附质的饱和蒸气压。这 5 类吸附等温线反映了 5 类不同吸附剂的表面性质、孔分布性质以及吸附质与吸附剂相互作用的性质。

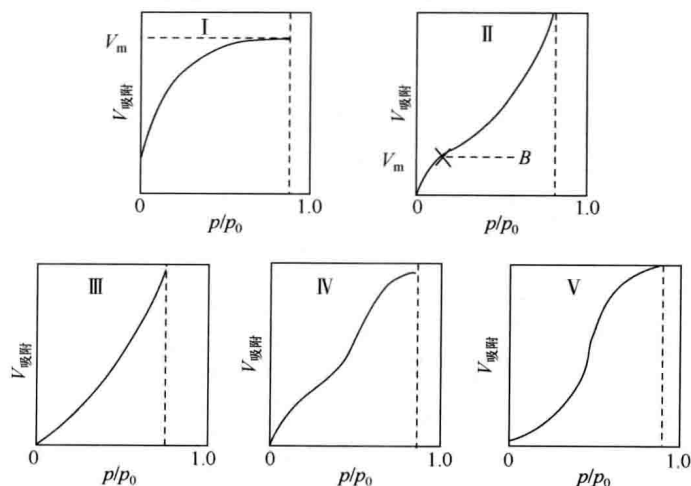


图 1-2 Brunauer 的 5 种类型吸附等温线

第Ⅰ类吸附等温线的特点是在一定压力后呈现接近饱和的情况,限于单层吸附的化学吸附属于这种类型,常称为 Langmuir 型。物理吸附也有这种情况,常出现于微孔吸附剂(1.5nm 以下)的吸附。由于孔壁邻近效应,引起吸附的作用能显著提高,在相对压力很小的范围内,固体表面就吸满了单分子层(严格说是微孔中填满了吸附质分子),此时的吸附量可称为饱和吸附量 V_m 。例如,室温下氨、氯乙烷等在炭上的吸附及低温下氮在细孔硅胶上的吸附。

第Ⅱ类吸附等温线是最常见的物理吸附等温线,称为 S 型等温线。其特点是在低压下首先形成单分子层吸附(相当于 B 点,此时的吸附量为 V_m),随着压力的增加逐渐产生多分子层吸附,当压力相当高时,吸附量又急剧上升,这表明被吸附的气体已开始凝结为液相。这种吸附剂的孔半径相当大(孔很大时可近似看作无孔),通常都在 10nm 以上。例如, -78°C 下 CO_2 在硅胶上及室温下水蒸气在特粗孔硅胶上的吸附。

第Ⅲ类等温线比较少见,呈凹形,常见于吸附作用弱的情况。但压力稍增加,吸附量就迅速增大。当压力接近于 p_0 时便和第Ⅱ类曲线相似,曲线成为与纵轴平行的渐近线,这表明吸附剂的表面上由多层吸附逐渐转变为吸附质的凝聚。例如低温下溴在硅胶上的吸附。

第Ⅳ类等温线在低压下是凸的,表明吸附作用强,与第Ⅱ类相似,易于确定等温线 B 点的位置(相当于盖满单分子层时的饱和吸附量 V_m)。不同的是吸附剂含相当多的中孔,在一定的相对压力范围吸附质在中孔内的毛细管凝聚呈现饱和。例如,室温下苯蒸气在氧化铁凝胶或硅胶上的吸附。

第Ⅴ类等温线低压下也是凹的,与第Ⅲ类类似。随着压力的增大,吸附剂含相当多的中孔产生多分子层和毛细管凝聚,此种情况与第Ⅳ类曲线的高压部分相似。例如, 100°C 水蒸气在活性炭上的吸附。

第Ⅱ类和第Ⅳ类等温线随着 N_2 的相对压力由小到大变化,先是直线上升,然后扭转并维持或长或短的一段直线,Emmett 等将等温线的扭转点(即第二段直线部分开始的点)称为 B 点,并可将与 B 点所对应的吸附体积 V_B 视为单分子层饱和吸附量 V_m ,再由此计算比表面积。实验表明,大多数的第Ⅱ类或第Ⅳ类等温线的 V_B 与 V_m 很接近,由 V_B 代替 V_m 引起的误差一般在 10% 以内。扭转点越明显, V_B 越易求定。当 C 值很小时,由于扭转点不明显,或如第Ⅲ类等温线那样不存在扭转点,这时就不能用 B 点法了。大多数材料的低温 N_2 吸附常呈现第Ⅱ类或第Ⅳ类等温线,因此用 B 点法求 V_m 具有实际意义。

3. 用“一点法”计算比表面积

已知 BET 吸附等温线为直线,那么只需在 p/p_0 为 0.1~0.2 附近测量一个压力点下的气体吸附量。在液氮温度下,大多数材料表面对 N_2 的吸附热比较大,常数 $C \gg 1$, BET 吸附等温线的截距 $\frac{1}{V_m C}$ 可以忽略不计,式(1-1)可简化为