

# 吸附与孔径分布

ADSORPTION AND  
PORE SIZE DISTRIBUTION

金彦任 黄振兴 编著



国防工业出版社  
National Defense Industry Press

# 吸附与孔径分布

金彦任 黄振兴 编著



国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

本书从吸附理论出发,介绍了有孔材料的吸附理论,孔隙结构的表征、分析,并系统总结了比表面积、孔径分布计算的理论知识。全书共分5章,第一章介绍了吸附现象、吸附力及多孔材料的分类;第二章系统总结了各吸附理论,并重点介绍了在比表面积、孔径分布计算中需要应用到的 BET、Langmuir、毛细凝聚和微孔充填理论及其公式的推导;第三章介绍了吸附等温线及其分类和测定方法;第四、五章是根据前面的理论知识进行不同模型和理论体系的比表面积、孔径分布等孔隙结构的计算分析,是本书的重点。

通过本书,能够对有孔材料的比表面积、孔径分布等多孔材料的孔隙结构有一个全面的了解认识,并能够对不用模型、理论计算的孔隙结构计算数据有一定的掌握,能够很好地指导相关研究、应用等工作。

本书内容翔实,叙述全面,可作为从事活性炭、分子筛等多孔吸附材料研究的技术人员和院校相关专业师生的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

吸附与孔径分布/金彦任,黄振兴编著. —北京:

国防工业出版社,2015.6

ISBN 978-7-118-10169-0

I. ①吸… II. ①金… ②黄… III. ①多孔性材料—  
吸附—研究 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 125410 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

\*

开本 880×1230 1/32 印张 7 $\frac{3}{8}$  字数 212 千字

2015 年 6 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2500 册 定价 58.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

# 前 言

自 2006 年在山西新华化工有限责任公司工作以来,本人一直从事以活性炭为主的吸附材料的研发和应用研究工作。活性炭、分子筛等吸附材料在脱色、分离、净化、催化等领域正得到越来越广泛的应用,这与其具有优良的吸附性能是分不开的。吸附性能的优劣、吸附的特点等与其丰富、独特的孔隙结构有着密切的关系。有孔材料的孔隙结构主要涉及材料的比表面积和孔径分布,特别是孔径分布,直接影响着吸附材料的性能。现代仪器和设备已经能够对孔隙结构进行很好的测定,并能够进行不同理论模型的计算分析。但孔隙结构的表征和分析涉及多方面的理论与知识,在实际工作中,我们常常会发现,工作人员因对这些理论和分析方法没有很好的理解,而导致对孔隙结构分析与应用研究之间存在一定的脱节。

在此期间,作者一直在黄振兴老师的指导下进行相关吸附理论的学习,黄振兴老师是对吸附势理论作出重要发展、提出微孔容积充填理论的苏联著名科学家 Dubinin 的学生,是我国活性炭事业的奠基人。黄振兴老师的谆谆教导历历在目,从 Langmuir 方程、BET 方程,到严继民和张启元推导的孔径分布计算方法、到无模型法、BJH 法,到 MP 法、H-K 法、Dubinin 吸附势理论,等等,逐渐对孔隙结构、孔径分布的计算有了一个清晰的认识,并进行了一定的整理。后来又在黄振兴老师的鼓励下,与黄振兴老师一同对有孔材料的孔隙结构、孔径分布计算的理论知识进行了系统的归纳总结,并取名“吸附与孔径分布”,以形成本书。

本书从吸附理论出发,介绍了有孔材料的吸附理论,孔隙结构的表征、分析,并系统总结了比表面积、孔径分布计算的理论知识。本书的举例,以孔隙结构发达的 DP 活性炭为对象,利用氮气静态吸附法测

定了吸附等温线,并根据不同理论体系,计算了不同模型下的比表面积、孔径分布。希望本书能够对从事有孔材料的工作人员有所帮助,同时由于作者学识水平有限,书中难免有不妥之处,衷心希望读者提出宝贵意见,不甚感谢。

在此,特别感谢黄振兴老师,没有黄振兴老师的鼓励、指导、合作,不会有本书的面世。同时感谢山西新华化工有限责任公司设计研究所齐嘉豪同志给予的大力支持,感谢设计研究所吸附材料技术研发室和测试分析室的技术人员,他们付出了辛勤的录入、校对工作,在此一并感谢。

金彦任

2015年4月20日

# 目 录

第一章 吸附与孔 .....	1
1.1 吸附现象概述 .....	1
1.2 吸附现象的本质 .....	2
1.3 吸附作用力 .....	4
1.3.1 London 色散力 .....	5
1.3.2 偶极子相互作用 .....	6
1.3.3 四极子相互作用 .....	6
1.3.4 静电力 .....	7
1.3.5 电荷转移相互作用 .....	8
1.4 多孔体及其分类 .....	10
参考文献 .....	13
第二章 吸附理论及基本公式 .....	14
2.1 吸附理论的发展 .....	14
2.2 亨利(Henry)方程 .....	18
2.3 佛罗因德利希(Freundlich)方程 .....	18
2.4 单分子层吸附与郎格缪尔(Langmuir)方程 .....	19
2.4.1 Langmuir 方程及动力学方法推导 .....	19
2.4.2 Langmuir 方程的统计热力学方法推导 .....	23
2.4.3 二元气体吸附 .....	24
2.5 多分子层吸附与 BET 方程 .....	26
2.5.1 BET 方程的动力学方法推导 .....	26
2.5.2 BET 方程的统计热力学方法推导 .....	30
2.5.3 单层覆盖的意义 .....	34

2.5.4	BET 方程的数学性质 .....	35
2.5.5	有关 BET 理论的争论 .....	38
2.6	毛细孔凝聚与凯尔文方程 .....	39
2.6.1	凯尔文方程和基塞列夫方程 .....	39
2.6.2	凯尔文方程对一些具体例子的应用 .....	43
2.7	吸附层分子所占的面积与厚度 .....	46
2.7.1	单分子吸附层中每一吸附质分子所占的面积 .....	47
2.7.2	吸附层厚度 .....	57
2.8	波兰尼(Polanyi)吸附势理论 .....	58
2.9	微孔容积充填理论 .....	62
2.9.1	吸附热力学方程 .....	62
2.9.2	活性炭的结构类型 .....	70
2.9.3	微孔形状与特征尺寸 .....	71
2.9.4	亲和系数 .....	72
2.9.5	混合物的吸附 .....	76
2.10	吸附热 .....	77
2.11	X 射线结构分析 .....	81
2.11.1	Bragg 方程 .....	81
2.11.2	由 XRD 图谱计算孔径 .....	82
	参考文献 .....	83
<b>第三章</b>	<b>吸附等温线 .....</b>	<b>87</b>
3.1	吸附等温线分类 .....	87
3.2	吸附回线与孔结构 .....	91
3.3	吸附等温线的测定 .....	96
3.3.1	试样预处理 .....	96
3.3.2	容量法及测量装置 .....	98
3.3.3	重量法 .....	102
3.3.4	流动法 .....	104
3.4	DP 活性炭的吸附等温线 .....	105

参考文献 .....	107
<b>第四章 比表面积的计算 .....</b>	<b>108</b>
4.1 BET 法 .....	108
4.2 一点法 .....	114
4.3 B 点法 .....	115
4.4 郎格缪尔法 .....	116
4.5 经验作图法 .....	117
4.6 杜比宁法 .....	118
参考文献 .....	119
<b>第五章 孔径分布的计算 .....</b>	<b>120</b>
5.1 孔容积 .....	120
5.2 大孔解析法 .....	122
5.3 中孔孔径分布的计算 .....	124
5.3.1 严继民和张启元推导的计算模型 .....	124
5.3.2 DH 法 .....	144
5.3.3 BJH 法 .....	150
5.3.4 孔心分布与无模型法 (ML 法) .....	157
5.3.5 kelvin 方程可靠性范围 .....	168
5.4 标准等温线及表观分析法 .....	171
5.4.1 标准等温线概念 .....	171
5.4.2 $t$ 图法 .....	172
5.4.3 $\alpha_s$ 图解法 .....	179
5.4.4 $n$ 曲线和 $n$ 方法 .....	184
5.4.5 标准等温线和 BET 理论的关系 .....	189
5.5 微孔孔径分析 .....	190
5.5.1 微孔内的势场 .....	191
5.5.2 MP 法 .....	192
5.5.3 H-K 法 .....	201
5.5.4 Dubinin 体积充填理论 .....	211



5.6 密度函数法 .....	218
5.6.1 密度函数理论 .....	218
5.6.2 模型等温线和试验等温线的卷积拟合 .....	223
参考文献 .....	225

# 第一章 吸附与孔

## 1.1 吸附现象概述

自然界充满了吸附(Adsorption)现象。例如,地球自形成以来,虽然有大量的无机物胶体和有机物胶体从河川流进海洋,但由于这些胶体粒子在吸附离子后发生凝聚和沉淀,海洋才没有变成一个巨大的沼泽,并始终保持蔚蓝色。

吸附现象在很久以前就被人们利用。据说在古埃及王国,使用最古老的吸附剂对棉、丝等动植物纤维进行染色、鞣革,用木炭、骨炭对酒、水和砂糖等饮料和食品进行脱色精制。我国湖南长沙马王堆一号汉墓,修建于公元前178年,古墓结构为里面4层木棺,木棺外面放置5t木炭,木炭周围再用白陶土防水。由于采用了这些完美的保护措施,使得墓中的尸体和随葬品在经历了2000多年的漫长时间后依然保持着令人难以置信的完好状态。在日本,京都皇宫的地板下也铺了很厚的木炭。

18世纪已有人注意和观察了木炭对气体的吸附。此后,许多科学家出于科学兴趣和防止毒气等实用目的,广泛研究了各种物质对许多气体和液体的吸附性质。1890年前后开始工业化生产活性炭。进入20世纪,气体吸附研究越来越进步。在第一次世界大战的时候,活性炭被用于防毒面具。美国生产了大量硅胶用于潜水艇内部的干燥。1940年发现了人造沸石的制造方法。在1950年,随着世界经济的复兴,科学和技术取得飞跃发展,界面科学开始成为一个完整的学科,人们也越来越认识到掌握界面科学知识的重要性,它填补了分子和宏观物质之间的断沟。

在现代,生活中和工业上都直接或间接利用了吸附现象。例如,

分离空气中的氧气和氮气不再采用液化空气分别蒸馏,而是用人造沸石和活性炭作为分子筛吸附剂通过常温变压吸附法进行分离,这种方法装置简单,纯度达到 99% 以上。对吸附剂进行表面改性控制吸附性能,做成吸附柱用于吸附分离 DNA、微量气体,液体成分和各种气相、液相色谱的定性分析,这是当今分析科学最普通的方法,也是重要的分离和精制技术。各种废水和废气的处理也利用了吸附现象。吸附已渗透到人们生活的各个角落,为现代繁荣作出了许多贡献。

吸附是指在固相-气相、固相-液相、液相-气相、液相-液相等体系中,某个相的物质密度或溶于该相中的溶质浓度在界面上发生改变(与本体相不同)的现象。几乎所有的吸附现象都是界面浓度高于本体相,但也有些电解质水溶液,液相表面的电解质浓度低于本体相。被吸附的物质称为吸附质(Adsorbate),具有吸附作用的物质称为吸附剂(Adsorbent)。吸附质一般是比较吸附剂小很多的粒子,如分子和离子;但也有和吸附剂差不多大小的物质,如高分子。吸附质离开界面引起吸附量减少的现象叫脱附。从动力学观点看,吸附质分子或离子在界面上不断地进行吸附和脱附,当吸附的量和脱附的量在统计学上相等时,或者经过无限长时间也不变化时就叫吸附平衡。

可以根据吸附量、吸附作用力、吸附层结构等表征研究吸附状态,吸附量是表征吸附状态的最基本参数。本文主要以固相-气相为研究对象,用吸附量解决吸附剂孔隙结构的表征问题。

## 1.2 吸附现象的本质

以上讨论了吸附作用的一般现象。人们需要进一步了解究竟是什么样的作用使气体分子可以吸附在固体表面上,这就是吸附现象的本质问题。

气体分子碰撞在固体表面上后,发生吸附,按吸附分子与固体表面的作用力的性质不同,根据大量试验结果可以把吸附分为两类:

(1) 第一类吸附一般无选择性。这就是说,任何固体皆可吸附任何气体(当然吸附量会随不同的体系而有所不同)。一般来说,越是易于液化的气体越易于被吸附。吸附可以是单分子层也可以是多分子

层,同时解析也较容易。其吸附热(分子从气相吸附到表面上这一过程中所放出的热)的数值与气体的液化热相近,这类吸附与气体在表面上的凝聚很相似。此外,此类吸附过程不需要活化能(即使需要也很少)。从以上各种现象不难看出这类吸附的实质是一种物理作用,在吸附过程中没有电子转移,没有化学键的生成与破坏,没有原子重排等,而产生吸附的只是范德华引力,所以这类吸附叫做物理吸附。

(2) 第二类的吸附是有选择性的。一些吸附剂只对某些气体才会发生吸附作用。其吸附热的数值很大( $>42\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),和化学反应热差不多是同一个数量级。这类吸附总是单分子层的,且不易脱附。由此可见,它的吸附与脱附速率都很小,而且升温时吸附(和脱附)速率增加。像化学反应一样,这类吸附过程需要一定的活化能(当然也有少数需要很少甚至不需要活化能的化学吸附,其吸附和脱附速率也很快)。气体分子与吸附表面的作用力和化合物中原子间的作用力相似。这种吸附实质上是一种化学反应,所以叫做化学吸附。

为了便于比较,可以把两种吸附的特点列于表 1-1。

表 1-1 物理吸附与化学吸附的比较

吸附类型	物理吸附	化学吸附
吸附力	范德华力	化学键力
吸附热	较小,近于凝聚热,一般在几百到几千焦耳每摩尔	较大,近于化学反应热,一般大于几万焦耳每摩尔
选择性	无选择性	有选择性
吸附稳定性	不稳定,易脱附	比较稳定,不易脱附
分子层	单分子层或多分子层	单分子层
吸附速率	较快,不受温度影响,故一般不需要活化能	较慢,温度升高则速度加快,故需活化能

实验可以直接证明物理吸附和化学吸附的存在。例如可以通过吸收光谱来观察吸附后的状态,在紫外、可见及红外光谱区,若出现新的特征吸收带,这是存在化学吸附的标志。物理吸附只能使原吸附分子的特征吸收带有某些位移或者在强度上有所改变,而不会产生新的特征谱带。

这两类吸附并不是不相关的,它们有差异但也有共同之处,有时二者的界线很难划分。例如两类吸附的吸附热都可以用 Clausius -

Clapeyron 公式来计算,又如 Langmuir 吸附等温式可用于两类吸附,这两类吸附也可以同时发生。例如氧在金属 W 上的吸附同时有三种情况:①有的氧是以原子状态被吸附的,这是纯粹的化学吸附;②有的氧是以分子状态被吸附的,这是纯粹的物理吸附;③还有一些氧是以分子状态被吸附在氧原子上面,形成多层吸附。由此可见,物理吸附和化学吸附可以相伴发生。因此不能认为某一吸附只有化学吸附而没有物理吸附,反之也一样。因此常需要同时考虑两种吸附在整个吸附过程中的作用。

化学吸附的本质就是化学反应,所以吸附常需要一定的活化能,通常可采用如图 1-1 所示的简化势能图,以便于说明问题。图 1-1 中  $E_a$  是吸附活化能,  $E_d$  是脱附活化能,  $Q_c$  是化学吸附热。若  $E_a$  很大时,化学吸附的速率慢(这一类的活化吸附有时又称为慢化学吸附)。若  $E_a$  很小则吸附速率快。也有一些系统其  $E_a$  值非常小,或接近于零,这一类系统的化学吸附速率最快(由于这一类吸附不需要或需要很少的活化能,所以又叫非活化吸附或快化学吸附)。

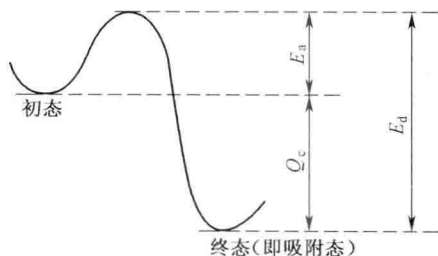


图 1-1 化学吸附的势能示意图

对于几个吸附等温式来说,Langmuir 公式和 Freundlich 公式既可用于物理吸附又可用于化学吸附,BET 公式只能用于多层的物理吸附,而乔姆金公式则只能用于化学吸附。

本文以固相—气相为研究对象,从静态物理吸附入手,解决吸附剂孔隙结构的分析问题。

### 1.3 吸附作用力

吸附现象是吸附剂和吸附质之间发生的相互作用。吸附剂和吸

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

### 1.3.1 London 色散力

固体表面原子和吸附质分子之间或吸附质分子相互之间彼此靠近时,吸附质分子和表面原子的原子核由于同周围轨道的电子产生相对振动,发生瞬间极化,并诱导邻近原子产生极化,在这两个极化原子之间存在约  $10^4 \text{ J/mol}$  的弱的电相互作用力——London 色散力 (London dispersion force)。力的大小与  $r^{-6}$  成正比, $r$  表示原子间的距离。原子核外的电子数越多、相对原子质量和原子序数越大,则原子或分子的色散力就越大。同样,吸附分子之间彼此靠近时,它们之间也产生色散力,对吸附产生影响。所有物质之间都存在色散力相互作用。设原子核间的距离为  $r$ ,  $a$  为色散力系数,  $b$  为物质相互靠近时的斥力系数,势能曲线  $U(r)$  由 Lenard-Jones 公式<sup>[11]</sup>表示,见式(1-1),势能曲线如图 1-2 的实线。

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

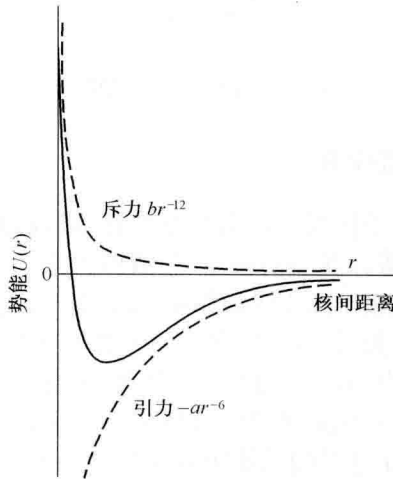


图 1-2 势能曲线

### 1.3.2 偶极子相互作用

在吸附质分子中,或者是电负性(电子亲和性)不同的表面原子在形成化学键时,电荷偏向电负性大的原子。若偏移的电荷量为 $+e$ 、 $-e$ ,两种电荷的中心距离为 $r$ (图 1-3),则在两个结合原子之间产生的电矩 $\mu=er$ ,称为键矩(Bond moment)。这种表面偶极子或具有表面极性官能团的键矩与偶极性吸附分子发生相互作用——偶极子相互作用(Electric dipole-dipole interaction),这种作用正比于 $r^{-3}$ ,比 London 色散力小。吸附分子或表面分子中有一方存在偶极矩时,都能诱导对方分子产生偶极矩,发生弱相互作用。

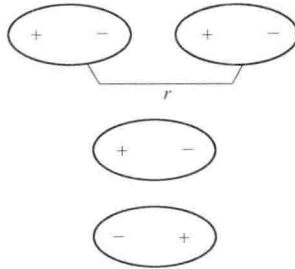


图 1-3 两个偶极子的排列

### 1.3.3 四极子相互作用

表面相邻的原子团发生电荷分布偏移,形成如图 1-4 所示的四极子,这时的电位等高线是马鞍形,形成四极矩。具有四极矩的吸附质分子与表面的四极子发生吸附相互作用,这种四极子相互作用力比偶极子相互作用力更弱。例如,含四极子的氮分子吸附在含四极矩的石墨表面时,与只有 London 色散力时相比,氮分子的取向具有各向异性。这时吸附分子的截面积为  $0.13\text{nm}^2$ 。当氮分子在不含四极矩的表面上吸附时,由于这时的范德华力没有方向性,氮分子近似为球形,截面积为  $0.162\text{nm}^2$ 。因此,在测量石墨比表面积时,为了提高测量结果的可靠性,必须把由氮分子测得的比表面积和由氩分子(不含四极

矩)测得的比表面积进行比较和分析。磁相互作用更弱,作用距离极短,可以忽略。上述的 London 色散力、偶极子作用和四极子作用总称为范德华力。

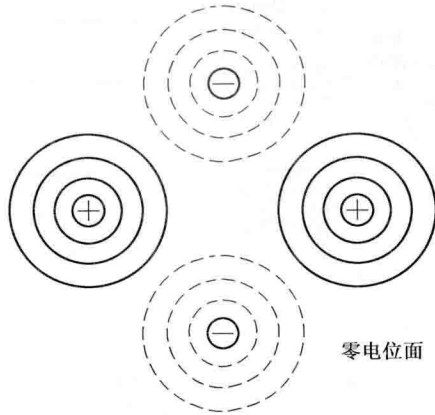


图 1-4 表面四极矩横型

### 1.3.4 静电力

与单原子分子形成  $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$  等不连续的电子能级不同,固体内有許多原子,这些原子的能级互相扰动,形成一个连续的能带。如图 1-5(a)所示,金属 A、B 都形成几个能带,电子要跑到真空中需要一定的功函数  $W_A$ 、 $W_B$ 。当金属 A、B 相互接触时,能级发生很小的移动,使金属 A、B 中导带电子的最高能级——费米能级相等,这样在表面形成如图 1-5(b)所示的接触电位差。

当绝缘性固体或绝缘性液体之间相互接触时,在界面产生静电荷,虽然电量很小,但能产生高达几千伏的强电场。电位的发生机理还不太清楚,但可以根据电荷的正负顺序将不同绝缘体的接触电位排序,见表 1-2,这个经验序列叫“带电序”。因此,固体界面常常带电。在吸附质和吸附剂之间或吸附剂相互之间也产生静电引力或静电斥力,这种力是长距离弱相互作用,称为静电力。



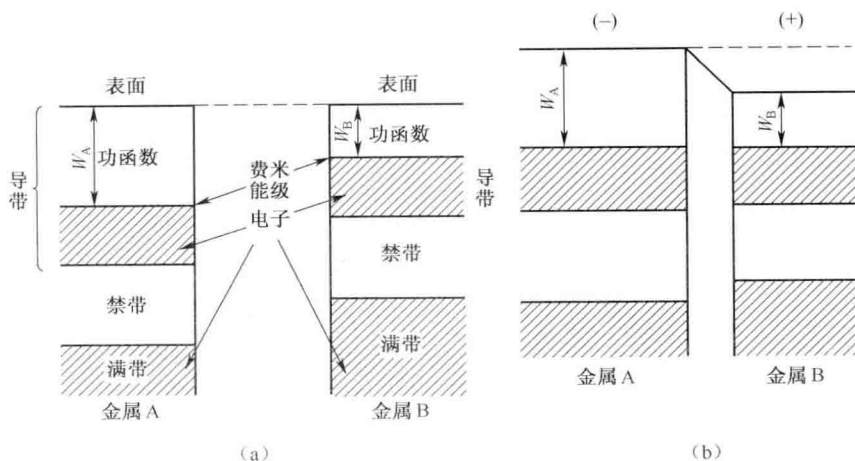


图 1-5 固体表面电位的形成

(a) 接触前; (b) 接触后。

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

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

### 1.3.5 电荷转移相互作用

#### 1. 氢键

固体表面往往存在含氢原子的极性官能团, 如羟基(—OH)、硫