



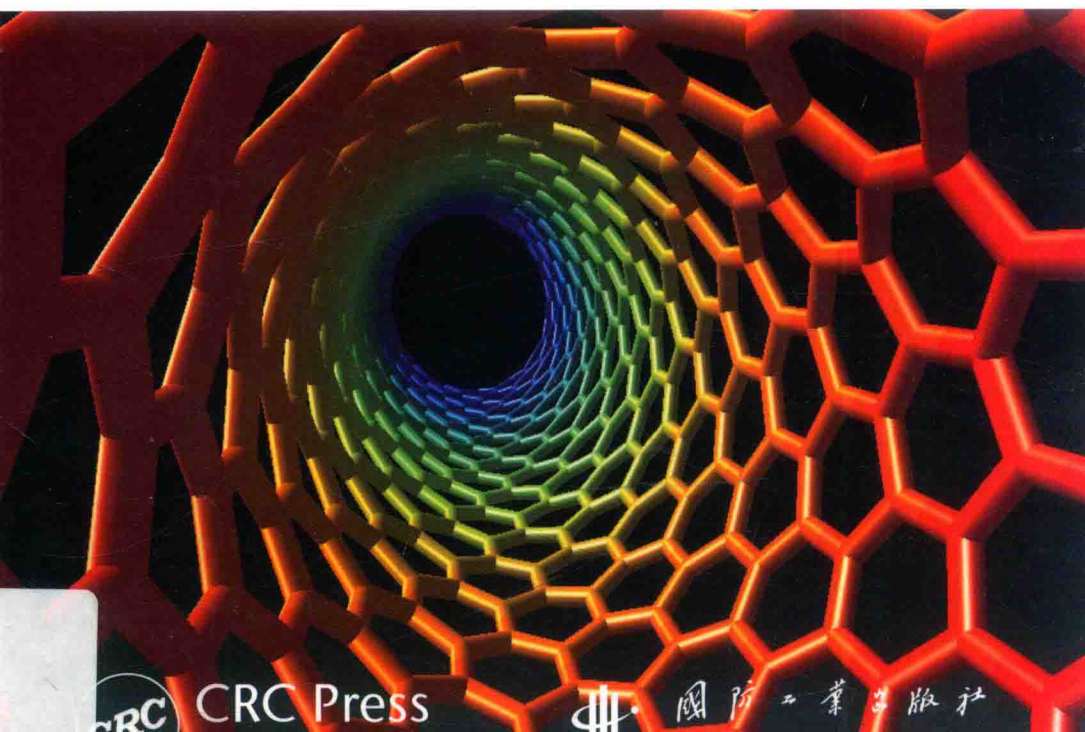
国防科技著作精品译丛

Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials

纳米多孔材料内的 吸附与扩散

【美】 Rolando M. A. Roque-Malherbe 著

史喜成 白书培 译



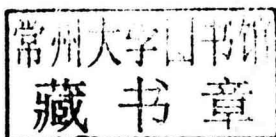
CRC Press

国防工业出版社

纳米多孔材料内的 吸附与扩散

Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials

[美] Rolando M. A. Roque-Malherbe 著
史喜成 白书培 译



国防工业出版社

National Defense Industry Press

著作权合同登记 图字：军 -2012 -145 号

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米多孔材料内的吸附与扩散/ (美) 罗兰多 M. A. 罗克-马勒布 (Rolando M. A. Roque-Malherbe) 著; 史喜成, 白书培译. — 北京: 国防工业出版社, 2018. 1

(国防科技著作精品译丛)

书名原文: Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials

ISBN 978-7-118-11404-1

I. ①纳… II. ①罗… ②史… ③白… III. ①纳米材料—吸附②纳米材料—扩散
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 287279 号

Translation from English language edition:

Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials by Rolando M. A. Roque-Malherbe

Copyright © 2007 by Taylor & Francis Group, LLC

Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part of Taylor & Francis Group LLC.

All rights Reserved.

本书原版由 Taylor & Francis 出版集团旗下 CRC 出版公司出版, 并经其授权翻译出版。

版权所有, 侵权必究。

National Defense Industry Press is authorized to publish and distribute exclusively the Chinese (Simplified Characters) language edition. This edition is authorized for sale throughout Mainland of China. No part of the publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission of the publisher.

本书中文简体翻译版由国防工业出版社独家出版并限在中国大陆地区销售。未经出版者书面许可, 不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。

Copies of this book sold without a Taylor & Francis sticker on the cover are unauthorized and illegal. 所售图书若无 Taylor & Francis 的防伪标签, 则为非授权的非法出版物。

纳米多孔材料内的吸附与扩散

[美] Rolando M. A. Roque-Malherbe 著

史喜成 白书培 译

出版发行 国防工业出版社

地址邮编 北京市海淀区紫竹院南路 23 号 100048

经 售 新华书店

印 刷 天津嘉恒印务有限公司

开 本 710 × 1000 1/16

印 张 16¼

字 数 274 千字

版 印 次 2018 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

印 数 1—2000 册

定 价 98.00 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

译者序

根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的定义, 吸附是指一种组分或多种组分在相界面处的富集 (正吸附, 一般意义上的吸附) 或贫化 (负吸附)。被界面分开的两相可以分别为气相/固相, 气相/液相, 液相/固相。吸附现象的发生是由于在相界面处异相分子之间的作用力与同相分子间的作用力不同, 从而存在剩余的自由力场。经典的吸附理论, 例如 Langmuir 单分子层理论、BET 多分子层理论、Dubinin 学派的微孔填充理论, 截至 20 世纪 50 年代已经基本确立。吸附技术目前已经广泛应用于石油化工、环境保护、军事化学等诸多领域。

译者长期从事核生化防护技术的研究以及相关装备的研制工作, 以活性炭材料为基础的吸附技术迄今依然是气态有毒化学物质防护的主流技术。近年来, 核化事故及次生灾害、核化恐怖袭击等多重威胁对防护技术提出了新的挑战: 不仅需要有效应对传统的核生化威胁, 还应该对工业有毒化学品具备高效广谱的防护能力。材料是防护技术的基础, 对原有的碳基材料进行改进以及采用非碳基材料 (如分子筛、介孔材料、活性氧化铝等多孔纳米材料) 是国内外应对上述挑战的两种途径。在防护材料制备、防护性能研究以及防护装备设计过程中, 遇到了许多科学问题和工程技术问题, 归纳起来主要涉及两类问题: 一是热力学方面的问题, 气态污染物分子在多孔纳米材料内的吸附容量、吸附选择性; 二是动力学方面的问题, 气态污染物分子在材料内外表面的扩散传质能力和速率。

Rolando M. A. Roque-Malherbe 教授是吸附方面国际著名的专家, 科研经历非常丰富, 曾在苏联、西欧、古巴及美国等地的多个研究机构工

作,在分子筛、活性炭等材料的制备及吸附性能研究方面有很深的学术造诣。20世纪90年代,译者曾阅读过他在西班牙工作期间发表的有关吸附法表征活性炭材料的系列论文,深受启发。《纳米多孔材料内的吸附与扩散》是他近年来发表的吸附理论专著,该书主要从材料科学的角度来研究吸附及扩散现象,即使用单组分气体的吸附和扩散作为工具来表征吸附剂的比表面、孔体积及孔分布,以及研究描述单组分气体在多孔介质内传递过程的参数。该书既可以作为化学、化工、环境工程、军事化学等专业研究生的教材,也可以作为相关领域科研人员一本很好的参考书。

本书尽可能按照原书直译,但为遵循汉语的表达习惯,部分段落按在语序上进行了调整,以便读者阅读。同时,对于专业词汇尽量避免音译,有些还标注英文以便于读者更好理解。为了保持图表及其数据的准确性,图表仍然沿用原版的计量单位。

本书第1章统计力学基础,理论性很强,在翻译过程中,有幸得到了天津大学理学院李松林教授的悉心指导,李教授对原著中涉及的许多统计力学及吸附热力学的基本概念进行了深入浅出的解析,并推荐了相关专著,提高了译者对原著的理解和翻译水平。天津大学化工学院唐忠利教授对本书的翻译也给予了无私的指导。

本书是课题组同志集体智慧和辛勤劳动的成果。翻译的过程对于每一位同志而言,都是一次系统学习和重新思考的过程,感到受益匪浅。其中:宋华同志参加了第4章的翻译工作;王磊、吕丽、张家毅三位同志参加了第5章的翻译工作;韩浩同志参加了第6章的翻译工作;张忠良同志参加了第7章的翻译工作;周术元同志对第8章的翻译初稿进行了修改,提出了许多专业性建议;王磊同志还参加了第8章、第9章的翻译工作。王磊同志对全书近百张图片及全部参考文献进行了整理和编辑,投入了大量精力。在此,一并向上述同志表示感谢。

感谢国防工业出版社及防化研究院机关对本书出版的鼎力支持。由于译者水平有限,疏漏之处在所难免,恳请读者批评指正。

译者

2017年6月

作者简介

Rolando M. A. Roque-Malherbe 教授 1948 年出生于古巴哈瓦那的 Güines。1970 年在哈瓦那大学获得物理学学士学位, 1972 年在德国德累斯顿理工大学国家科学研究中心取得硕士学位, 研究方向为表面物理, 1978 年在俄罗斯莫斯科钢铁与合金研究院获得物理学博士学位。1978 年至 1984 年, 先后在德累斯顿理工大学、莫斯科州立大学、布达佩斯理工大学、俄罗斯科学院物理化学研究所、化学研究中心及匈牙利科研机构从事博士后研究工作。1980 年至 1992 年 Roque-Malherbe 教授在古巴哈瓦那的瓦罗纳高等师范学院国家科学研究中心领导一个课题组开展研究工作, 该机构在天然沸石的研究与应用领域处于国际领先地位。1993 年, 经古巴政府批准, 他和家人以政治避难的方式离开古巴。1993 年至 1999 年, 先后在西班牙瓦伦西亚化学技术研究所、佐治亚州亚特兰大克拉克大学、佛罗里达州迈阿密的贝瑞大学等机构工作。从 1999 年至 2004 年, 在波多黎各 Gurabo 的图拉波大学科学学院担任院长和教授, 目前为图拉波大学物理化学应用研究所所长。Roque-Malherbe 教授先后发表 112 篇论文、29 篇摘要, 申请 15 项专利, 出版 3 部著作及 5 个章节, 在学术会议中提交 200 多篇报告, 现在为美国公民。

前言

气体分子在相邻固体表面的富集现象于 1771 年被 Fontana 和 Scheele 发现, 1881 年, Kayser 将此现象命名为吸附。扩散是物质世界普遍存在的一种现象, 它描述了一种趋势: 任何体系都无时无刻地试图占据所有其可能进入的空间。1850—1855 年, Adolf Fick 及 Thomas Graham 的研究工作开启了对扩散现象的定量研究。

研究材料科学的根本目标是研发新材料, 工业领域技术水平的不断进步, 激发了人们对新材料研制的浓厚兴趣。例如, 随着电子工业的发展, 元器件的尺寸越来越小, 很多部件已经达到了纳米尺度, 即其长度在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的范围, 科学家们发现, 材料的性能在纳米尺度与宏观尺度截然不同。在纳米尺度范围内, 吸附和扩散是表征材料性能的重要方法, 也是研究材料在工业应用中基本规律的重要手段。

根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的定义, 多孔材料可分为以下三类: 孔径在 $0.3 \sim 2 \text{ nm}$ 为微孔材料; 孔径在 $2 \sim 50 \text{ nm}$ 为中孔材料; 孔径大于 50 nm 为大孔材料。在多孔材料的范围内, 纳米多孔材料, 如沸石及相关材料、中孔分子筛、大部分的二氧化硅及活性炭, 是研究和应用最为广泛的。将晶体材料及有序中孔材料, 如沸石及相关材料、中孔分子筛, 划归为纳米多孔材料是毋庸置疑的; 对于无定形的多孔材料, 如活性炭, 虽然它们含有一些尺寸大于 100 nm 的孔, 然而在大部分情况下, 小于 100 nm 的孔是其孔隙结构中最重要的一部分, 因此, 该类材料也应被划为多孔纳米材料的范围。

吸附和扩散具有多重价值, 它们不但是表征多孔纳米材料强有力的手

段,也是重要的工业单元操作。气体吸附能够揭示微孔的体积,中孔表面积,各种孔结构的体积和尺寸以及吸附热。扩散过程控制着气体在多孔介质内部的分子传递:对于无定形多孔材料,分子扩散能够表征材料内部的形貌信息;对于晶体及有序材料,分子扩散能够描述材料的结构参数。

晶体的、结构有序的以及无定形的微孔和中孔材料,例如,微孔、中孔分子筛、无定形二氧化硅、氧化铝、活性炭等,由于它们具有独特的性质和功能,在光学、电子学、离子传导、离子交换、气体分离、膜过程、涂覆、催化剂、催化剂载体、传感器、污染消除、洗涤、生物学等诸多领域得到了广泛应用。

本书的内容主要来源于作者曾经发表的研究论文以及出版的专著。本书主要试图对气体在微孔晶体、有序中孔材料以及中孔/微孔无定形材料内的吸附和扩散现象的理论和实际应用给出一个最新的描述。

除最后一章有关液相吸附的内容外,本书不讨论多组分系统的吸附过程。由于本书最主要的目的是从材料科学的角度来研究吸附及扩散现象,因此,主要集中在使用单组分的吸附和扩散作为工具来表征吸附剂的比表面、孔体积及孔分布,以及研究描述单一组分在多孔介质内传递过程的参数。本书研究了吸附能、吸附热力学和活塞流吸附床的吸附动力学。本书还研究了二氧化硅、活性炭、沸石及相关材料、中孔分子筛等纳米多孔材料的结构形貌以及合成和改性方法。某些吸附材料,如氧化铝、二氧化钛、氧化镁、黏土、柱状黏土等在本书中没有讨论。

本书从吸附动力学应用的角度,使用活塞流吸附反应器(PFAR)分析了吸附剂对气体及液体中低浓度杂质的净化,PFAR操作的输出信息为穿透曲线。

最后,本书献给我的家人,也献给我研究生学习阶段以及博士后研究阶段的指导老师。其中,特别要提到的是我的硕士指导老师,Jürgen Büttner教授,从他那里,我第一次了解到表面物理和表面化学在材料科学研究中的重要性。我要感谢我的博士生导师 Alekzander A. Zhujovitskii 教授,1934年,他首次发现了毛细凝聚和吸附场在多孔材料吸附过程中的复合作用,随后他成为了色谱的发明者之一,他指导我如何使用普遍的原理来分析隐藏在实验数据背后的科学规律。我也要感谢我博士阶段的指导老师,传递现象研究领域的学术权威,Boris S. Bokstein教授,是他鼓励我从事扩散现象的研究工作。我还要感谢博士后研究阶段的指导老师,其中:Fritz Storbeck教授,他使我有机会接触到表面科学研究中最先进的方法;物理化学力学的创始人之一 Evgenii D. Shchukin教授,他向我传授

了表面现象在材料科学研究中的重要价值；以及后来接触到的 Mijail M. Dubinin 院士和 A. V. Kiseliov 教授，20 世纪吸附科学与技术领域最重要的两位科学家，他们引领我深入理解吸附科学中的哲学问题。

Rolando M. A. Roque-Malherbe 博士教授
Las Piedras, Puerto Rico, USA

目录

第 1 章 统计力学基础	1
1.1 概述	1
1.1.1 热力学函数及其相互关系	1
1.2 微观状态和宏观状态的定义	3
1.3 系综的定义	4
1.4 正则系综	5
1.5 正则系综配分函数中 α 和 β 的计算	7
1.6 巨正则系综	8
1.7 巨正则系综配分函数中 α 、 β 和 γ 的计算	10
1.8 粒子间不存在相互作用系统的正则配分函数	12
1.9 分子配分函数的解析	13
1.10 密度函数理论	15
1.11 不可逆过程的热力学	18
1.12 不可逆过程的统计力学	20
1.12.1 关联函数和普遍化敏感度	21
1.12.2 均方位移和自扩散系数的计算	22
参考文献	26
附录 1.1 Legendre 转换	28
附录 1.2 拉格朗日乘子	29
附录 1.3 计数的方法	30

附录 1.4 变量微积分	31
第 2 章 固体表面吸附	33
2.1 定义和术语	33
2.1.1 吸附的含义	33
2.1.2 吸附过程中的相态和组分	33
2.1.3 多孔材料	35
2.2 界面层、吉布斯分离面及吉布斯吸附	35
2.3 气固吸附热力学	38
2.3.1 吸附作用力	38
2.3.2 等量吸附热与微分吸附热	39
2.3.3 宏观吸附常数和微观吸附常数之间的关系	40
2.4 气体和蒸气在多孔材料上的吸附	41
2.4.1 容积法测量吸附等温线	41
2.4.2 蒸气吸附法对多孔材料的表征	43
2.5 容积法的应用	44
2.5.1 容积法比表面及孔隙自动测试系统	44
2.5.2 氮气 77 K 在沸石上的吸附等温线	45
2.5.3 NH_3 在 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 及 FAPO-5 分子筛上吸附热的测量	47
参考文献	48
第 3 章 微孔及比表面的估算方法	51
3.1 概述	51
3.2 Dubinin 及 Osmotic 吸附等温线	52
3.2.1 Dubinin 吸附等温线	52
3.2.2 渗透吸附等温线	54
3.3 Langmuir 和 Fowler-Guggenheim 型吸附等温线方程	56
3.3.1 概述	56
3.3.2 应用巨正则系综的方法描述沸石吸附过程	57
3.3.3 关于 Langmuir 型及 Fowler-Guggenheim 型吸附等温线关系的评述	61
3.4 t -Plot 方法	64

3.5 关于应用 Dubinin、LT、Osmotic、FGT 吸附等温线 及 t -Plot 方法测量微孔体积的评述	67
3.6 BET 方法	70
3.7 Horvath-Kawazoe 法	74
参考文献	78

第 4 章 中孔纳米材料的表征 82

4.1 概述	82
4.2 毛细凝聚	82
4.3 毛细凝聚的宏观理论	85
4.3.1 开尔文 - 科汉方程	85
4.3.2 Derjaguin-Broekhoff-de Boer 理论	92
4.3.3 描述多层吸附及孔凝聚的宏观理论的一些结论性 评述	93
4.4 密度函数理论	94
4.4.1 密度函数理论简介	94
4.4.2 孔分布的计算	96
4.4.3 描述狭缝形孔、圆柱形孔和球形孔内吸附的 非局部密度函数理论	96
4.4.4 描述吸附的分子模型的结论性评述	104
参考文献	105

第 5 章 多孔材料中的扩散 109

5.1 概述	109
5.2 菲克定律	109
5.3 传递、自扩散及修正系数	111
5.3.1 传递扩散和自扩散	111
5.3.2 多孔材料中的扩散和参照物	112
5.3.3 传递系数 D 、修正系数 D_0 及扩散系数的关系	113
5.3.4 沸石中传递系数 D 、修正系数 D_0 及自扩散系数 的关系	114
5.4 均方根位移、布朗运动和气相扩散	114
5.4.1 均方根位移	114

5.4.2 气相扩散与随机运动	115
5.5 多孔介质中的传递机理	117
5.6 黏性流、努森流和过渡流	119
5.7 多孔模型体系中的黏性流和努森流	121
5.7.1 柱形直孔中的黏性流	121
5.7.2 柱形直孔中的努森流	121
5.8 多孔膜材料中的传递	123
5.8.1 膜	123
5.8.2 多孔膜中的渗透机理	123
5.8.3 膜中的黏性流动	125
5.8.4 膜中的努森流	126
5.8.5 过渡流	127
5.8.6 吸附相中的表面流	127
5.8.7 沸石基多孔陶瓷膜渗透率的实验研究	129
5.9 沸石及相关微孔材料中的扩散	131
5.9.1 沸石类材料的扩散模型	132
5.9.2 非常规扩散	136
5.9.3 研究沸石中扩散的实验方法	139
参考文献	145
第 6 章 活塞流吸附反应器	152
6.1 动态吸附	152
6.2 活塞流吸附反应器模型	154
参考文献	159
第 7 章 无定形多孔吸附剂：二氧化硅和活性炭	164
7.1 无定形二氧化硅的基本特征	164
7.2 无定形二氧化硅的形貌和表面化学	165
7.3 沉淀无定形二氧化硅的合成	168
7.4 二氧化硅改性	171
7.5 活性炭的基本特性	172
7.6 活性炭形态、表面化学和表面改性	173
7.7 活性炭制造技术	175

7.8 沉淀二氧化硅在气相吸附过程中的应用	177
7.8.1 沉淀二氧化硅对 NH_3 、 H_2O 、 CO 、 N_2O 、 CO_2 和 H_2S 的吸附作用	177
7.8.2 沉淀二氧化硅在储氢方面的应用	179
7.8.3 沉淀二氧化硅对挥发性有机物的吸附	180
7.9 活性炭和其他含碳材料在气相吸附过程中的应用	181
7.9.1 用活性炭吸附 H_2O 和 CO_2 以及去除 H_2S 和 SO_2	181
7.9.2 活性炭和其他碳材料用于储氢	183
7.9.3 活性炭和其他碳材料用于甲烷存储	184
7.9.4 活性炭对挥发性有机物的吸附	185
7.9.5 活性炭在空调中的应用	185
参考文献	186

第 8 章 晶体及有序纳米多孔材料..... 195

8.1 概述	195
8.2 沸石和介孔分子筛的基本特性	196
8.3 结构	197
8.3.1 晶体微孔材料	197
8.3.2 有序介孔材料	200
8.4 合成与改性	203
8.4.1 沸石合成	203
8.4.2 沸石改性	205
8.4.3 有序介孔硅材料的合成	206
8.4.4 有序介孔硅材料的改性	209
8.5 晶体及有序纳米多孔材料在气体分离和吸附中的应用	211
8.5.1 气体净化	211
8.5.2 变压吸附	215
8.5.3 其他分离应用	216
8.5.4 空调	217
参考文献	218

第 9 章 溶液中的吸附..... 231

9.1 概述	231
--------------	-----

9.2 液固吸附系统的表面过剩量及吸附量.....	232
9.3 在单溶解组分中液固吸附平衡的经验吸附等温线	235
9.4 液固吸附模型.....	237
9.5 液固吸附的应用	239
9.5.1 活性炭.....	239
9.5.2 沉淀二氧化硅.....	240
9.5.3 沸石.....	241
参考文献	242

第 1 章

统计力学基础

1.1 概述

统计力学,又称为统计物理或平衡系统的统计热力学。该学科起源于早期 Maxwell 和玻耳兹曼在气体运动学理论中的研究工作(1860—1900)^[1-11]。随后,通过著作《统计物理学的基本原理》,Gibbs(1902)在统计力学的理论和计算方法上取得了重要的进展。20 世纪,爱因斯坦、费米、Bose、Tolman、Langmuir、Landau、Fowler、Guggenheim、Kubo、Hill、Bogoliubov 以及其他科学家在统计力学后续的发展及成功应用等方面也做出了贡献^[1-11]。

统计力学处理的是宏观系统,该系统由具有特定组成、结构及功能的粒子构成,粒子包括光子、电子、原子及分子。在统计力学中,状态一词有两种含义:第一,微观状态或者是量子态;第二,宏观状态或者是热力学状态。

1.1.1 热力学函数及其相互关系

统计物理,如本章中将要介绍的,是一种使用非常广泛的方法,该方法可以用来计算宏观系统的热力学函数。对于一个由均相多组分构成的混合物,基本的热力学方程可以表示为^[1,2]

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

式中: $U(S, V, n_i)$ 是系统内能; S 是熵; V 是体积; T 是温度; μ_i 是化学势; n_i 是由 N 个组分构成的系统中的某一个组分的分子数。

使用 Legendre 变换 (见附录 1.1), 减去两个替代变量 TS 的乘积, 可得

$$F = U - TS$$

从而得到一个新的热力学函数, 亥姆霍兹自由能。基于此, 另一个热力学函数——焓可定义为^[1,2]

$$H = U + PV$$

通过 Legendre 变换, Gibbs 函数, 或者自由焓可以定义为^[1,2]

$$G = H - TS$$

巨势能, 或者称为 Massieu 函数定义为^[10]

$$\Omega = F - \sum_i \mu_i n_i$$

相应地, 混合物热力学函数的微分方程组如下^[1,2,10]:

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - \sum_i n_i du_i$$

$$dH = -TdS - VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

一般情况下, 巨势能在热力学教科书中不会出现, 然而该热力学量在统计热力学中有特殊的含义, 它是具有固定体积 V 、化学势 μ_i 、温度 T 的一个系统的热力学势能, 在后面将会提到。巨势能与巨正则配分函数有关, 该函数是利用统计热力学方法计算出来的。表 1.1 列出了一些常用的热力学关系式^[10]。