

非均匀固体上的物理吸附

Physical Adsorption on Heterogeneous Solids

[波兰] M.Jaroniec [美国] R.Madey

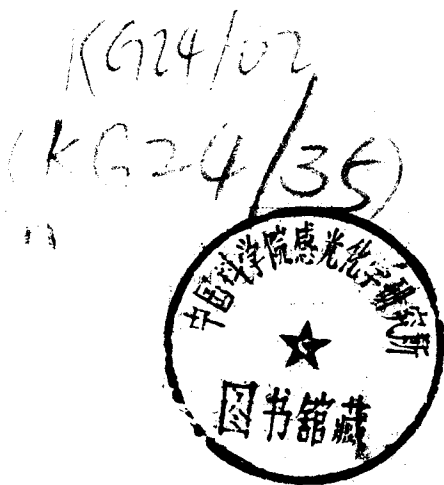
化学工业出版社

CHEMICAL INDUSTRY PRESS



非均匀固体上的物理吸附

[波兰] M·杰罗尼克 著
[美国] R·迈 狄
加 璐 程代云 王广昌 译



化学工业出版社
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图字: 01-97-0904 号

图书在版编目 (CIP) 数据

非均匀固体上的物理吸附/[波兰]杰罗尼克 (M. Jaroniec),
[美国]迈狄 (R. Madey) 著; 加璐等译. —北京: 化学工业
出版社, 1997. 12

书名原文: Physical Adsorption on Heterogeneous Solids
ISBN 7-5025-1985-8

I. 非… II. ①杰… ②迈… ③加… III. ①气体-物理
吸附-研究 ②液体-物理吸附-研究 IV. 0552.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 16768 号

Physical Adsorption on Heterogeneous Solids

M. Jaroniec & R. Madey

非均匀固体上的物理吸附

加璐 程代云 王广昌 译

责任编辑: 陈志良

责任校对: 王安达 麻雪丽

封面设计: 于兵

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市燕山联营印刷厂印刷

北京市燕山联营印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9½ 字数 263 千字
1997 年 12 月第 1 版 1997 年 12 月北京第 1 次印刷

印数: 1—2000

ISBN 7-5025-1985-8/TQ·995

定价: 18.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

序 言

我们写作本书的主要目的，在于统一描述非均匀固体上气、液相的物理吸附。虽然已出版了许多关于固体上物理吸附的书籍和专著，却从未对非均匀固体上的气液吸附进行讨论。所有具实用价值的固体吸附剂，如活性炭、硅胶、氧化铝、沸石等，均具有表面和结构的非均匀性，正是这种非均匀性在吸附过程尤其是低压吸附中起决定作用。在科技领域，使用这些固体时，需要对其多方面进行表征，除比表面积和孔径分布外，还包括对吸附剂非均匀性的测定。

研究物理吸附时，假定吸附剂为非均匀性的，这为其理论描述带来了很大困难。为了解决这个问题，我们打算对非均匀固体上的物理吸附提出一个比较简单的理论，从而对物理吸附进行定量描述，同时对该方法进行进一步研究，用于测试吸附剂的非均匀性。本书第二章中，讨论单组分气体在非均匀表面的吸附，由于以下两个原因，本章内容最为丰富：①关于单组分气体吸附的科技文献最多；②单组分气体吸附的理论，为导出多组分气体及液体混合物的吸附方程提供了基础。我们主要讨论非均匀固体上物理吸附的基本问题，并着重讨论气-固、液-固界面吸附的相似点与区别，给出固体能量及结构非均匀性的表征方法（见第三章第八节）。鉴于许多专著均对物理吸附进行了详尽阐述，我们设想读者已具有吸附热力学的基本知识。本书供研究院所及工业实验室的研究人员阅读，他们都直接或间接与气-固、液-固吸附现象以及吸附剂、催化剂的表征打过交道。

最后，我们真诚地感谢那些同意引用和复制其图表的作者和出版商。关于这一点，在书中适当地方还要提到。我们也深深感谢许多专家和朋友，他们积极鼓励我们写作本书。另外，我们也特别感谢鲁晓春（音译——译者注）先生和 Joanna Pitrowska 博士，他们为本书原稿准备给予了技术上的帮助。Jaroniec 先生感谢肯特州立大学，在准备本书时有机会对其进行学术访问。最后，我们也深切感谢 Jadwiga 和 Betty 对写作本书的鼓励和支持。

M. Jaroniec

R. Madey

1988 年 8 月

于俄亥俄州肯特城

中 文 版 序

我们的《非均匀固体上的物理吸附》一书的中文版就要问世了，它将为中国的研究人员就气-固、液-固界面上非均匀性效应的基本问题提供理论解答。本书的一个显著特点是，它对气-固、液-固这两种界面上的吸附过程采用了一致的研究方法。本书提供的材料将为该领域的更进一步的理论和实验研究提供基础。在该领域的如下一些方面有可能取得新的进展，如：吸附测试仪器，新材料开发和表征，表面现象的计算机模拟等等。

我们非常高兴中国同行为本书提供了中文版。我们希望，本书的中文版能对中国学者在该领域取得进一步的成就作出贡献。

M·杰罗尼克 (M. Jaroniec)

R·迈狄 (R. Madey)

1996年12月

于美国俄亥俄州肯特城

内 容 提 要

全书分八章，讨论了非均匀固体上的吸附及吸附动力学，包括气体、混合气体、非电解性混合液、稀溶液等的吸附，作者对有实用价值的活性炭、硅胶、氧化铝、沸石等具有非均匀表面及结构的吸附剂，就其吸附机理、吸附动力学、表征方法作了深入系统的研究，并引用大量文献供查阅。

本书可供从事吸附分离的化学、化工、环保等领域的科技工作者及研究人员参考。

53.4761
Σ

目 录

序言

中文版序

第1章 吸着现象	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 基本假设	(2)
1.3 物理吸附中吸附剂的非均匀性	(3)
参考文献	(7)
第2章 单组分气体的吸附	(10)
2.1 引言	(10)
2.2 总吸附等温线的基础积分方程	(10)
2.2.1 积分方程的推导	(10)
2.2.2 能量分布函数	(12)
2.2.3 描述单层定位吸附的等温线方程	(14)
2.3 Langmuir 局部吸附的积分方程解的探讨	(18)
2.3.1 不连续能量分布	(18)
2.3.2 积分方程对能量分布函数的分析解	(19)
2.3.3 积分方程对总吸附等温线的分析解	(21)
2.4 无横向相互作用的气体单层定位吸附	(22)
2.4.1 可还原为 Langmuir 方程的总吸附等温线	(22)
2.4.2 由指数等温线方程导出的总吸附等温线	(33)
2.4.3 MJ 与 DA 吸附等温线参数间的关系	(43)
2.4.4 由 Jovanovic 局部行为得到的总吸附等温线	(46)
2.4.5 吸附参数与能量分布函数的温度依赖性	(51)
2.4.6 非均匀性参数对总吸附等温线与等量吸附热的影响	(53)
2.4.7 Cerofolini 关于平衡表面的概念: DR 和 Freundlich 方程的 理论基础	(61)
2.5 具横向相互作用的气体单层定位吸附	(64)

2.5.1	表示定位吸附的模型	(64)
2.5.2	由 Fowler-Guggenheim 方程和不规则表面导出的总吸附 等温线	(68)
2.5.3	由 Berezin-Kiselev 等温线方程和不规则表面得到的总吸 附等温线	(72)
2.6	积分方程求解的近似方法	(74)
2.6.1	凝聚近似法	(74)
2.6.2	渐近校正近似法	(82)
2.6.3	凝聚近似与渐近校正近似中的误差估算	(84)
2.6.4	Sommerfeld 展开法	(87)
2.7	由子表面组成的表面上的吸附	(90)
2.8	吸附热力学	(93)
2.9	气体的多层定位吸附	(98)
2.9.1	积分方程的分析解	(98)
2.9.2	积分方程的数值解	(108)
	参考文献	(109)
第3章	固体的表征	(122)
3.1	简介	(122)
3.2	能量分布函数评价的物理和数学问题	(124)
3.2.1	局部吸附等温线的选择	(124)
3.2.2	实验吸附等温线的初步分析	(128)
3.2.3	吸附能的积分区间	(131)
3.2.4	实验吸附等温线的平滑问题	(131)
3.3	积分方程对能量分布函数的解	(132)
3.3.1	分析解与近似解	(132)
3.3.2	数值解	(135)
3.4	吸附积分方程求解的高级数值计算方法	(136)
3.4.1	HILDA 算法	(136)
3.4.2	ALINDA 算法	(139)
3.4.3	CAEDMON 算法	(139)
3.4.4	CAESAR 算法	(140)
3.4.5	EDCAIS 算法	(141)
3.5	从吸附等温线确定能量分布函数的数值方法的应用	(144)

3.6 估计固体能量不均匀性的其他测量方法的应用	(152)
参考文献	(155)
第4章 气体混合物的吸附	(164)
4.1 概述	(164)
4.2 混合气体吸附的一般积分方程	(166)
4.3 混合气体吸附的简化积分方程	(167)
4.3.1 气体混合物中各组分的吸附能之间没有关联的情况	(167)
4.3.2 气体混合物各组分吸附能之间的线性关联	(169)
4.3.3 气体混合物各组分吸附能之间呈函数关联	(171)
4.4 单层混合气体吸附的等温线方程	(172)
4.4.1 无横向相互作用的混合气体吸附等温线方程	(172)
4.4.2 Langmuir-Freundlich 方程对混合气体吸附的推广	(177)
4.4.3 具横向相互作用的混合气体吸附的等温线方程	(180)
4.4.4 混合气体吸附等温线用于几种特殊条件的讨论	(182)
4.5 多层混合气体吸附	(186)
参考文献	(186)
第5章 固体上气体吸附动力学	(192)
5.1 引言	(192)
5.2 单组分气体的吸附动力学	(194)
5.2.1 总吸附速率的一般表示式	(194)
5.2.2 无横向相互作用的定位吸附动力学	(195)
5.2.3 具横向相互作用的定位吸附动力学	(196)
5.2.4 低表面覆盖度下的吸附动力学	(197)
5.2.5 动力学吸附等温线	(198)
5.3 混合气体的吸附动力学	(201)
5.3.1 混合气体吸附动力学的速率方程	(201)
5.3.2 低表面覆盖度下混合气体吸附的动力学	(202)
5.3.3 混合气体吸附的动力学等温线	(203)
5.4 由速率方程导出的平衡吸附等温线	(204)
5.5 吸附动力学的随机模型	(205)
参考文献	(207)
第6章 非电解性液体混合物的吸附	(211)
6.1 简介	(211)

6.1.1	液相吸附的主要课题	(211)
6.1.2	液-固界面上的过剩吸附	(212)
6.1.3	气-固与液-固界面吸附的比较	(213)
6.2	固-液界面吸附模型	(215)
6.2.1	均匀固体表面上液体混合物吸附的基本方程	(215)
6.2.2	液-固界面吸附模型综述	(216)
6.3	非均匀表面液体混合物吸附的积分方程	(221)
6.3.1	历史回顾	(221)
6.3.2	二元液体混合物吸附的积分方程	(222)
6.3.3	多组分液体混合物吸附的积分方程	(224)
6.4	二元溶液的吸附	(225)
6.4.1	单层吸附的基本等温线方程	(225)
6.4.2	非均匀性对理想溶液过剩吸附的影响	(227)
6.4.3	吸附剂不均匀性与分子相互作用的影响	(231)
6.4.4	表面相容量的测定	(233)
6.4.5	用 Langmuir-Fleundlich 方程表征液-固体系	(234)
6.4.6	多层效应	(237)
6.5	多组分溶液吸附	(240)
6.6	不同尺度分子在液-固界面上的吸附	(242)
6.7	总包表面活度系数	(244)
	参考文献	(246)
第7章	稀溶液的吸附	(253)
7.1	引言	(253)
7.2	单一溶剂中的溶质吸附	(254)
7.2.1	Langmuir 型方程	(254)
7.2.2	单个溶质吸附	(256)
7.2.3	多组分溶质吸附	(259)
7.3	混合溶剂中溶质的吸附	(261)
	参考文献	(263)
第8章	非均匀微孔固体上的气体吸附	(268)
8.1	引言	(268)
8.2	多孔固体上的吸附	(269)
8.2.1	微孔及中孔中的吸附	(269)

8.2.2 多孔固体的结构及表面不均匀性	(270)
8.3 微孔中的吸附	(272)
8.3.1 非均匀微孔吸附的积分方程	(272)
8.3.2 伽玛型微孔尺寸分布的等温线方程	(276)
8.3.3 微孔固体结构不均匀性的表征	(281)
参考文献	(283)
附录	(288)
参考文献	(289)

第1章 吸着现象

1.1 概 述

吸着现象在自然科学的诸多领域中起着重要的作用，并且是许多极其重要过程的基础，例如混合物分离、工业催化、空气、水和废水的净化。主要吸着现象之一是在各种界面上的吸附，从而引起界面上的组分浓度相对于体相组分浓度的变化。吸附可分为两类，即物理吸附和化学吸附（或化学吸着）。当相界面上存在不平衡的物理力时，则发生物理吸附；而当相邻相的原子和分子在界面形成化学键时，则发生化学吸附。吸附是表面过程，与此相区别的是称为吸收的另一类吸着过程，它发生于体相内，是分子相互作用与扩散的结果。在许多实际的气-液和液-液体系中，吸附与吸收可能同时存在。由于这些体系中，吸收常常占主导地位，所以要对吸附和吸收进行定量测定就比较困难；因为在气-固和液-固体系中，吸附占主导地位，所以本书主要介绍这些体系中的吸附。

“吸附”一词，常用于非孔固体和大孔固体的气相及液相吸着；对于这些固体，比表面积本身有实际的物理意义。流体（气体或液体）与这些固体的边界面接触，形成物理性质不同的两个区。在流体-固体体系中，可划分为三个相：固相（惰性吸附剂）；固体表面形成的吸附相（表面相）及体相。

比表面积不能用于表征具有分子尺度孔的固体，这些固体称为微孔固体，因为比表面积的宏观概念对这样的固体已失去物理意义。被吸附质分子饱和的全微孔固体，可作为单相体系看待^[1]。因此，对全微孔固体吸着过程的描述，“吸收”比“吸附”似乎更为确切。另一方面，实际吸附剂的孔结构很复杂，从最小的微孔到较大的中孔直至最大的大孔，可能具有较宽的孔径分布。于是，在这些多孔固体上的吸着，发

生于大孔和中孔的表面，以及微孔体积内。尽管多孔固体的吸着存在上述混合机理，但大多数作者均用“吸附”一词来描述。本书讨论的对象是发生于流-固体系中，非孔及多孔固体的物理吸附。

物理吸附的宏观动力学过程，由吸附与解吸两个基元微观过程组成。分子由流体相转至表面相为基元吸附过程，而分子反方向的转移则为基元解吸过程。因此，“吸附”一词，可用于描述上述两个分子转移过程之一，而不会与宏观的吸附过程相混淆。

本书讨论在气-固和液-固界面发生的非均匀固体的物理吸附。此非均匀性是指吸附剂表面性质不均匀，以及吸附剂结构具有不同尺寸和形状的孔。本书的主要目的在于，介绍非均匀固体从气相及液相的物理吸附，重点是物理吸附的基础理论，这对于表征流-固体系极为重要，并集中讨论多组分气体及液体混合物在非均匀固体上的吸附。鉴于一些优秀的专著^[2-5]已对吸附问题进行了讨论，我们就不再对非均匀固体上的物理吸附进行系统论述，只涉及适用于气体吸附及气体、液体混合物吸附的理论问题，像一般专著那样^[2-5]，假定读者已具备关于吸附的基本的经典热力学知识。

1.2 基本假设

本书所提供的理论处理基础是一个基本假设。我们把吸附的流体处理成固体无扰表面上形成的特征相，并将固体理解为一惰性材料，其表面上方有一个势能场。由于此势能场的存在，我们就可把表面相定位于吸附剂表面与流体体相之间。假定存在表面相和体相，则令给定组分在两相的化学势相等，即可导出吸附平衡的基本方程。方程的数学形式取决于表面相和体相的假定模型。表面相可视为单层或多层的、定位的、可移动的或部分可移动的。我们的理论分析集中讨论定位吸附模型，主要因为这是最普适的模型，适用于气体及液体的吸附。根据定位吸附模型，被吸附分子力求使本身的势能最小。

虽然经常使用惰性吸附剂这个假设，但在某些情形下会出问题。例如，吸附过程中，多孔及非孔固体的结构发生变形。对于所有吸附剂也有在吸附过程中发生表面原子的扰动，随吸附质-吸附剂相互作用强

度的增加而增强。由于物理力弱于化学吸附力,所以在物理吸附时,表面原子的扰动可以忽略,即可以假定吸附剂为惰性材料。然而在物理吸附中,要定量测定吸附剂结构变形及表面原子扰动的影响,还没有令人满意的方法,这给该问题的研究带来了困难。据我们所知,关于吸附质对非孔固体表面结构的扰动问题,还没有计算或实验记录发表。此外还应注意,吸附剂的表面结构和组成,可能不同于其本体。表面结构相对于本体的变化称作“表面松弛”,这是由固体表面势能场的非对称性引起的。除碱金属卤化物的计算结果外,对于表面松弛效应的精确值几乎一无所知。

我们的处理方法的另一限制与假设一特定表面相有关。根据 Hill^[6]的描述,表面相的精确定义有两个不确定性:(1)体相与表面相之间分切面的精确位置;(2)某些情况下(如高度-多孔固体)纯吸附剂“容积”的物理意义及实验测定。用 Gibbs 表面热力学方法或把体相加上吸附相作为热力学体系,即可避免上述困难。Gibbs 方法可用于第(i)种不确定性,至少在某些情况下如此;而第二种方法(完全统计描述法)则是一般性的手段,适用于(i)和(ii)两种不确定性。

最有前途的理论是统计理论,它不需要假定存在一特殊的表面相,只要求知道吸附质-吸附剂及吸附质-吸附质之间相互作用势^[7-10],将来的发展很可能以该理论为基础。在该研究领域中,目前所取得的成就是关于均匀表面上简单分子的吸附。对于实际的多组分吸附体系进行完全的统计学处理,还是个未解决的问题。因此,目前不可能用该方法表征实际的吸附体系及预测多组分混合物的吸附。另外,表面的非均匀性使问题更为复杂,从而使得要进行完全的统计热力学处理是不可能的。对具有或没有吸附相的情形进行比较,直到过剩吸附等温线的最大值,这种途径都得到相似的结果^[11,12]。

1.3 物理吸附中吸附剂的非均匀性

很多固体具有复杂的结晶和几何结构,以及复杂的化学组成,这是吸附剂非均匀性的主要来源。Sanford 和 Ross^[13]引入“均一”表面这一术语,来表示宏观均匀的表面,如理想的晶体表面。因此,一个多

晶固体表现出几种类型的单一表面，每一个这样的均一区均产生与其固体结构有关的周期性的势能场。这种结构产生每个均一表面都具有内在的非均匀性。然而，即使在理想晶体中，其主表面、边缘及顶角处的吸附性质也不相同。与此相似，具有复杂化学组成的固体，其表面含许多暴露在外的原子和官能团，会与吸附质分子相互作用。而分子尺度的表面缺陷如移位、空位、缺陷、断裂及化学污染，也可能是非均匀性的一个主要来源^[2,5]。表面上强键合杂质的存在，会大大影响固体的吸附性质。所以在制备吸附剂时，避免引起表面污染至关重要，吸附剂制备的方法应描述清楚。采用哪种制备技术，应给出制备条件，及各种化学品的纯度。并应对下一步的真空处理予以注意，如真空加热及惰性气流中加热等，因为这些处理方法会对吸附性质产生一定影响。同时，还应报告实验数据^[14]。还需留意，吸附性质和表面非均匀性可能随时间而变化^[15]。

总之，表面非均匀性的主要来源如下：

- (i) 晶体平面、生长步骤、晶体边缘和顶角及暴露于表面并可用于吸附的各种原子和官能团的不同类型；
- (ii) 表面晶体结构的不规则性；
- (iii) 与表面强力键合的杂质。

在晶状固体，非晶体，非孔、中孔及大孔固体上的吸附，其表面非均匀性通常起重要作用；而对于微孔固体，其非均匀性主要来源于复杂的孔结构，它含有不同孔径和形状的微孔。这种微孔分布，是微孔结构非均匀性的来源。

吸附剂的“绝对”非均匀性由表面非均匀性和微孔结构的非均匀性组成。如果吸附剂的吸附性质在表面各点均不相同，即认为该吸附剂为“绝对”非均匀的。

在“绝对”非均匀性吸附剂上吸附时，吸附质分子的能量状态取决于它与固体表面的接触点。所谓的吸附中心，相应于吸附势最小的位置。各种晶体平面、官能团以及存在于表面或微孔结构中的缺陷和污染物，可能是最终的吸附中心。这些活性中心与吸附质分子的相互作用，取决于吸附质的化学性质，例如，表面上的某官能团可能与一

种吸附质的分子发生强相互作用，而与另一种吸附质分子发生弱相互作用。因此，从吸附实验数据，即表征一特定温度下吸附质-吸附剂体系的数据，我们能获得的只是“相对”非均匀性的信息。吸附质可看作固体绝对非均匀性的探针，给出那些在吸附过程中能被吸附质分子“探测”的吸附中心的信息。虽然绝对非均匀性与相对非均匀性有某种联系，但很难在它们之间找到定量关系。Cerofolini^[16,17]在这方面进行的研究至今尚未发现有任何实用价值。与之相似，Snyder^[8]讨论过表征绝对与相对非均匀性的参数之间的关系，但其数学形式过于简单，以致无法描写吸附中的非均匀性效应。

吸附剂的相对非均匀性可用表征吸附过程的不同物理量定义，其中之一就是吸附势能 U ，它是坐标 x 、 y 、 z 的函数，而 x 、 y 、 z 用于确定吸附质分子与固体晶格的质点间的距离。对于描述相对非均匀性的术语，已经有人进行了讨论^[6]。Pierotti^[19]使用吸附势能 U 作为表面的分类判据，在此基础上，将表面分为均匀的和非均匀的两种基本类型。对于前者，吸附势能 U 仅是在垂直方向上离开表平面的距离 z 的函数（均一表面），或在 z 恒定时， U 是表平面矢量的函数（非均一表面）。对于吸附势能取决于变量 x 、 y 、 z 的更为复杂的情况，就认为吸附剂表面是非均匀的。根据上述定义，均匀表面就包括以上定义的具均一性和非均一性的两种表面。而 Clark^[3]用势能 $U(z)$ 的最小值来区分吸附剂的表面（参见图 1.1），基于这个方法，当势能最小值不相等时，为非均一性表面；而其他表面则为均一表面（参见图 1.2）。将 Pierotti^[19]和 Clark^[3]的定义加以比较，可以看出，Pierotti 的“非均匀性”一词与 Clark 使用的“非均一性”是完全等同的；然而，Pierotti^[19]

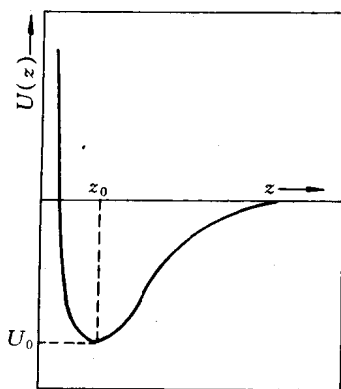


图 1.1 吸附势能 $U(z)$ 示意图

z 为离开表平面的距离，

U_0 为势能 $U(z)$ 的最小值