

吸附、比表面与孔隙率

S. J. 格雷格
〔美〕 K. S. W. 辛 著

化学工业出版社

54262
4-
C.3

吸附、比表面与孔隙率

〔美〕 S. J. 格雷格 著
K. S. W. 辛

高敬琮 等译
刘希尧 校

化学工业出版社

S. J. Gregg K. S. W. Sing
Adsorption, Surface Area and Porosity

Second Edition

ACADEMIC PRESS INC

111 Fifth Avenue, New York, New York 10003

吸附、比表面与孔隙率

高敬琮 等译

刘希尧 校

责任编辑：孙晓红

封面设计：许立

化学工业出版社 出版发行

（北京和平里七区十六号楼）

顺义县燕华营印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 10 字数 217 千字

1939年5月第1版 1989年5月北京第1次印刷

印 数 1—1,750

ISBN 7-5025-0380-3/TQ · 276

定 价 4.10 元

内 容 简 介

本书是当前国际上有关物理吸附和孔结构的一本权威性专著。详细阐明以物理吸附为基础的测定多孔固体和高分散固体孔结构参数的方法,分章讨论 BET 方程和 Kelvin 方程对五类等温线的可应用性和限制,同时讨论了各种新近提出的孔结构分析法,对微孔分析与压汞法作了比较详细的论述。最后总结了实验要点,具有理论联系实际的特点。本书适于石油化工、冶金、建材、地质矿产、高分子材料等领域中从事比表面、孔径分布研究的科研工作者、厂矿技术人员、高等院校教师和研究生参考。

译文根据1982年第二版修订本译出。第3、第5章分别由王骏程、张迪倡翻译,其余各章均由高敬琮翻译,全书由刘希尧校核。

二 版 序 言

第二版的主要目的和第一版一样，是对用吸附法计算高分散固体和多孔性固体的表面积和孔径分布作一个评述。

在本书第一版出版后的十五年中，已经发表了大量研究吸附现象和固体表面本质的文章。但是，本书基本上还是阐述已有的理论原则和实验方法的改进，而不是公式化的介绍全新的概念。尽管BET法的理论基础存在公认的缺点，但它仍然是应用最广的表面积测定方法；同样，以Kelvin方程为基础的方法也仍然是由气体吸附数据计算中孔孔径分布的通用方法。然而，最近的研究、特别是在性质完全清楚的表面上进行的研究，使得人们对这些方法的应用范围和局限性有了更清楚的了解；此外，对碳分子筛和沸石分子筛重要性认识的不断增长，引起了对于微孔固体性质和微孔填充机理的很大兴趣。

新版中对部分章节已彻底重写；为了增添新资料而又不增加总的篇幅，因而压缩了旧资料，缩小了气体物理吸附部分（除压汞测孔法以外）。第一版中对化学吸附和溶液吸附都作了相当详细的叙述，在新版中全部删去。因为化学吸附明显地依赖于表面的化学本质，用来测定总表面积未必可信；如曾预期的那样，以溶液吸附为基础的方法未能发展为常规的表面积测定法。限于篇幅，又因为可利用工业化大批生产的高级商品仪器，一版中的“实验提示”一章也同样删去。各种实验技术的细节，可以查阅正文中引用的有关文献。由于沸石结构的规则性以及其广泛的催化性质和离子交换性质，对沸石的研究已经

构成与一般微孔固体不同的独立领域，故对沸石也不作详细论述。

作者面临一个为难的问题：用埃（ $\text{\AA}$ ）还是用纳米（nm）来表示分子尺寸？经过仔细考虑之后，我们断然决定采用“埃”为单位，并相信这一决定是会得到大多数读者同意的。在引用文献图表时，除非需对不同单位所表示的结果进行比较外，一般都保留了原来的单位，确信这对于说明原作者所用的数据形式更为合理*。

象第一版一样，第二版奉献给在科学研究所和工业实验室工作的工作者，他们也许不是气体吸附专家，但他们的工作直接、间接地与高分散固体和多孔性固体的表征有关。

最后，作者谨对J. M. Haynes博士在孔隙率方面和H. F. Stoeckli教授在表面力方面提出的有益意见表示衷心感谢，J. Rouquerol博士以其量热学研究的丰富经验为我们澄清了吸附热力学概念、A. Melead博士编制了索引**，在此一并致以谢忱。

S. J. 格雷格

K. S. W. 辛

1981年12月

* 根据我国推行法定计量单位的要求，我们又将书中的各单位统一用法定单位表示，但附出原书使用的单位——校者注。

** 中文版翻译时略去——校者注。

一 版 序 言

写作本书的目的，是评述吸附数据在计算高分散固体和多孔性固体的表面积、孔径分布方面的应用。本书以大部分篇幅叙述测定比表面的Brunauer-Emmett-Teller法和用于孔径分布计算的Kelvin方程。同时，也兼顾介绍由吸附测量计算表面积的其它著名方法：溶液吸附法、润湿热法、化学吸附法以及把Gibbs吸附方程应用于气体吸附的方法等。

涉及高分散固体或多孔性固体的物理化学分支很广，例如多相催化、吸附或颗粒尺寸的测定等，很难全面估价BET法在这些物理化学分支的发展中所做的贡献。在所有这些领域中，

“BET表面”是一习惯用语。但是，或许是由于其应用范围很广，在一些场合常把BET法作为一种绝对标准不加批判地应用，而对其基本假设的本质以及能否得到可靠结果的条件缺乏分析。当固体含有非常细的孔，从而得到Langmuir型等温线时，用BET计算程序有可能给出十分错误的表面积值。如果孔稍大一些（孔宽为几十~几百埃），可以借助Kelvin方程由蒸气吸附等温线计算孔径分布。近年来，已经提出了计算孔径分布的许多方法。但是，这些方法所得结果的可靠性常常都有限制，因而难以用于实际固体的研究，故本书不作详细讨论、或者完全不提。以溶液吸附测量来计算表面积是现时一种著名方法。这种方法由于溶剂的竞争吸附而复杂化了。又因这种复杂化难以估计而常常被忽略，从而影响了结果的正确性。

所以，我们认为批评性地解释和评价由吸附测量来计算固

体表面积和孔径分布的通用方法是适宜的。我们所关心的当然是对于这些目的吸附数据的应用,而不是吸附作用本身。由于这个原因,我们比较详细地阐明了各种方法所作假设的本质,但对理论材料的处理不够彻底。我们不准备写吸附教科书或吸附论文,只从文献中选取适当材料用来解释或举例说明所讨论的题目。

本书奉献给在科学研究所及工业实验室的有关工作者,他们直接、间接地从事高分散固体或多孔性固体表面积或孔结构研究。

S. J. 格雷格

K. S. W. 辛

1967年3月

目 录

二版序言

一版序言

第1章 导论	(1)
1.1 历史资料.....	(1)
1.2 吸附等温线.....	(2)
1.3 吸附力.....	(4)
1.3.1 多层吸附	(11)
1.3.2 特定吸附与非特定吸附	(11)
1.4 吸附热力学.....	(13)
1.4.1 吸附能的测定	(15)
1.4.2 吸附等容焓 (或吸附等容热)	(16)
1.5 实际固体.....	(18)
1.6 多孔固体与大表面积非孔固体.....	(21)
1.7 外表面与内表面.....	(23)
1.8 孔尺寸分类: 微孔、中孔和大孔.....	(25)
1.9 粒径分布.....	(26)
1.10 比表面与粒径的关系	(30)
1.10.1 立方棒和球形粒子.....	(30)
1.10.2 棒状粒子.....	(32)
1.10.3 板状粒子.....	(34)
1.11 吸附法的应用	(37)
1.12 一些有用的定义	(39)
参考文献.....	(39)
第2章 非孔固体上气体的物理吸附: II型等温线	(42)

2.1 引言	(42)
2.2 BET 模型	(43)
2.3 BET 方程的数学特征	(47)
2.3.1 拐点	(49)
2.3.2 对BET模型的评价	(50)
2.4 BET 方程应用于实验数据	(51)
2.5 B 点	(56)
2.6 BET单层容量可靠性的检验	(59)
2.7 氮吸附等温线BET面积与其它方法测定值的比较	(64)
2.8 决定分子截面积 α_m 的因素	(70)
2.9 氮以外的其它吸附质	(77)
2.9.1 氫	(77)
2.9.2 氮	(82)
2.9.3 氙	(84)
2.9.4 烷烃	(85)
2.9.5 苯	(86)
2.9.6 氧	(87)
2.9.7 二氧化碳	(88)
2.9.8 小结	(89)
2.10 阶梯形等温线	(90)
2.11 多层区, Frenkel-Halsey-Hill (FHH) 方程	(95)
2.12 标准等温线的概念	(97)
2.13 等温线分析: t -图, α_s -图, 比较图和 f -图	(102)
2.13.1 t -图	(102)
2.13.2 α_s -图	(104)
2.13.3 比较图	(107)
2.13.4 f -图	(107)
2.14 一般性结论: 由吸附等温线测定比表面	(109)
参考文献	(112)
第3章 中孔固体上气体的物理吸附: V 型等温线	(118)

3.1	引言	(118)
3.2	滞后迴线的类型	(124)
3.3	毛细凝聚与Kelvin方程	(124)
3.3.1	Young-Laplace方程	(125)
3.3.2	Kelvin方程	(127)
3.4	r_m 与孔径的关系	(128)
3.5	滞后与毛细凝聚的关系	(132)
3.6	用Kelvin方程计算孔径分布	(140)
3.6.1	以孔壁面积为基础的方法	(144)
3.6.2	包含孔长和孔壁面积的方法	(146)
3.6.3	不以孔长和孔壁面积为基础的方法	(149)
3.6.4	无模型法	(155)
3.6.5	堆积球模型	(158)
3.6.6	网络效应	(158)
3.7	Kelvin方程有效性范围	(161)
3.7.1	曲率效应	(161)
3.7.2	抗拉强度效应	(163)
3.7.3	不发生滞后的毛细凝聚	(169)
3.7.4	孔尺寸范围的上限	(174)
3.7.5	除氮以外的其它吸附质	(176)
3.8	由Ⅳ型等温线计算比表面	(178)
3.8.1	BET法	(178)
3.8.2	由孔径分布计算累计表面积	(179)
3.8.3	Kiselev法	(180)
3.9	压汞法	(185)
3.9.1	表面张力和接触角	(186)
3.9.2	孔径分布—压汞法与氮吸附法测定结果的比较	(188)
3.9.3	压力对孔结构的影响	(192)
3.9.4	滞后现象	(194)
3.9.5	用汞置换和其它流体置换法测定孔体积	(197)

3.9.6 压汞法测定表面积.....	(198)
3.9.7 小结.....	(199)
参考文献.....	(201)
第4章 微孔固体上气体的物理吸附, I型等温线	(206)
4.1 引言	(206)
4.2 I 型等温线	(206)
4.2.1 经典解释.....	(207)
4.3 非常细的孔中的力场	(218)
4.4 微孔计算	(221)
4.4.1 预吸附法.....	(223)
4.4.2 t -图和 α_s -图	(226)
4.4.3 比较图.....	(229)
4.4.4 Dubinin-Radushkevich (DR) 图.....	(230)
4.4.5 DRK方程	(240)
4.5 微孔中的缩颈	(240)
4.6 低压滞后现象	(245)
4.7 微孔中的缩颈和壬烷预吸附法	(252)
4.8 关于窄孔的进一步说明	(254)
参考文献	(257)
第5章 III型和V型等温线. 水的吸附特性	(261)
5.1 III型等温线	(261)
5.2 BET方法对III型等温线的有效性.....	(268)
5.3 由III型等温线用 α_s -图计算比表面.....	(271)
5.4 孔隙度的影响	(272)
5.4.1 中孔.....	(272)
5.4.2 微孔.....	(274)
5.5 水的吸附特性	(276)
5.5.1 在炭上吸附.....	(276)
5.5.2 在氧化硅上吸附.....	(284)
5.5.3 在金属氧化物上吸附.....	(290)

5.5.4 在氧化钛上吸附.....	(293)
参考文献.....	(298)
第6章 应用气体吸附测定表面积和孔径分布	(300)
6.1 吸附物的选择	(300)
6.2 实验方法的选择	(300)
6.3 吸附剂脱气	(301)
6.4 吸附等温线的解释	(301)
6.5 等温线的重复性与可逆性	(301)
6.6 等温线类型和滞后迴线类型	(302)
6.7 BET 法分析.....	(302)
6.8 中孔孔径分布的计算	(302)
6.9 微孔性的估计	(303)
附录.....	(304)

第 1 章

导 论

1.1 历史资料

早就知道多孔性固体能够吸收相当大体积的可凝聚气体。远在1777年Fontana^[1]就已指出,在水银上面冷却的新鲜煅烧木炭能吸收几倍于其体积的各种气体,同年, Scheele^[2]发现,加热时从木炭中排出去的“空气”冷却时又重新被木炭吸收。他用如下的语言描述这种效果:“我用非常干的捣碎的木炭装满曲颈瓶的一半,瓶口扎上一个抽去空气的气球,当把曲颈瓶底加热到赤红时,气球不再膨胀。我将曲颈瓶冷却,空气就从气球回到木炭中。我再次加热曲颈瓶,空气再次被排出;当冷却时,空气又重新被木炭吸收。空气所占的体积是木炭所占空间的8倍”。

此后不久就认识到,不同木炭吸收不同气体的体积不等,这意味着固体吸收气体的效率决定于固体所暴露的表面, de Saussure^[3]远在1814年就预言了这一近代观点。另一方面, Mitscherlich^[4]1843年就曾强调木炭中孔的作用,并估计木炭中孔的平均直径为 $1/2400\text{in}$ ($1/9449\text{mm}$);凝聚为 0.005mm 厚的二氧化碳层形式上很象液体二氧化碳。现在已经认识到,不仅是木炭,对于种类繁多的其它固体,它们的表面积和孔隙率(或孔体积)在吸附现象中也起着相互补偿的作用。因此,测量气体或蒸气的吸附,能够获得固体表面积和孔结构的信息。以下各章将详细讨论表面积和孔结构的测定方法。

Kayser^[6]在1881年提出吸附 (adsorption) 一词时 含有气体在自由表面上凝聚的意思。气体的吸收 (absorption) 与吸附截然不同。气体吸收时其分子透入吸收固体体内。现在, 国际上已将吸附 (严格地说是物理吸附) 定义为一个或多个组分在界面上的富集 (亦即正吸附或简单吸附) 或损耗 (亦即负吸附) ^[6]。其实, MeBain^[7]在1909年就提出吸着 (Sorption) 一词来概括表面上的吸附、透入固体晶格中的吸收和孔内的毛细凝聚。大概是由于名词术语还要使人悦耳的缘故, “吸着”这个词从来没有得到真正广泛的应用, 而吸附这一名词却常常用来表达毛细凝聚或表面吸附所产生的吸取。

1.2 吸附等温线

将木炭这样的固体暴露在充有一定压力的气体或蒸气的密闭空间, 若固体被悬挂在弹簧秤上, 则由固体重量增加、气体压力减小可以看出固体开始吸附气体。吸附一段时间后, 压力恒定为常数 p , 固体的重量也相应地不再增加。因此, 只要知道容器和固体的体积, 应用气体定律就可由压力降计算出被吸附的气体量, 或者当使用弹簧秤时直接由固体重量的增加测量气体吸附量。

在这样的实验中, 实际上被固体 (吸附剂, adsorbent) 吸附的物质叫做吸附质 (adsorbate)。与吸附质不同, 吸附物 (adsorptive) 则是一个统称、泛指能够被吸附的气相物质。吸附是由作用于固体与气体分子间的力引起的, 这些作用力分为两大类——物理作用力和化学作用力, 它们分别引起物理吸附 (或 Van der Waals 吸附) 和化学吸附。下节将叙述物理作用力的本质。这里顺便指出, 引起气体物理吸附的力与引起蒸气凝聚为液体状态的 Van der Waals 力本质是相同的。

被固体样品吸取的气体体积正比于样品质量 m ，也取决于温度 T 、蒸气压力 p 以及气体和固体的本质。若以 n 表示每克固体吸附的气体体积（以 mol 表示），则有

$$n = f(p, T, \text{气体}, \text{固体}) \quad (1.1)$$

对于固定温度下特定气体吸附在特定固体上，方程(1.1)简化为

$$n = f(p)_{T, \text{气体}, \text{固体}} \quad (1.2)$$

若吸附温度在气体的临界温度以下，上式可以改换为另一种更有用的形式：

$$n = f(p/p_0)_{T, \text{气体}, \text{固体}} \quad (1.3)$$

p_0 为吸附质的饱和蒸气压。

方程(1.2)和(1.3)是吸附等温线(adsorption isotherm)的表达式，亦即在恒温下气体吸附量分别与气体压力或相对压力的关系。

气体吸附量当然也可以用其它方式表示，其中著名的有用气体质量（通常用 mg ）表示或化为标准状态的气体体积（通常用 cm^3 ）表示。然而除非另有规定，还是用摩尔（ mol ）表示为佳（一些文章中以分子表示）。特别要指出的是，“在压力 p 下吸附的气体体积”这种常见的提法是含糊不清的。

专题文献中已经记录了数以万计的吸附等温线，它们包括种类繁多的固体吸附剂。虽然如此，这些物理吸附等温线的大部分可以方便地分为五类：即最早由Brunauer, Deming, Deming和Teller^[8]提出的（此后简称BDDT）五种类型。这种分类有时称为Brunauer-Emmett-Teller分类^[9]或简称为Brunauer分类^[10]。这几类等温线的主要特征示于图1.1。下面将要指出，IV型和V型等温线具有滞后迴线，迴线的下支代表系统逐渐增压时的测量值，迴线的上支代表系统逐渐减压时的测量值。其它类型的等温线也可能出现滞后效应。把阶梯形等温线叫做IV型

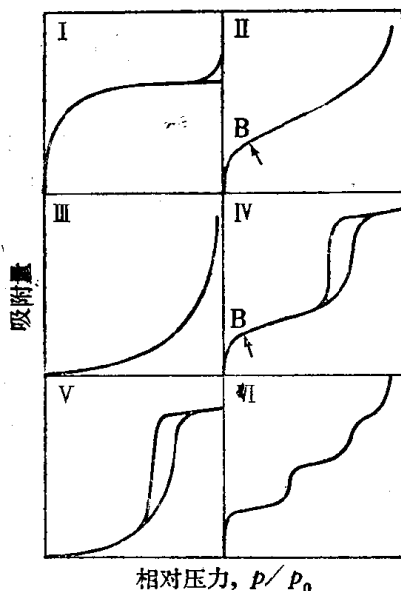


图1.1 BDDT五类等温线和阶梯型等温线(Ⅱ型)

等温线是恰当的。这类等温线虽然相当罕见但却有特殊的理论意义,因此把它单列为一类。

除五种类型之外还有边界情况,很难指定大多数这类等温线究竟属于哪一类。的确,有相当数目的等温线根本不能归类。

1.3 吸附力

如上节指出,气体被固体吸附是单个气体分子与组成固体的原子或离子之间存在吸引力的结果。对于这些力的理论研究已经进行了几

十年,然而,取得重大进展却是近些年来事。进一步研究的目的是明确表达这些力的本质,而不是对力的概念本身作原则改变。此后,人们的研究都以理想化的模型为基础,但是还没有达到由已知的以及独立的气体、固体性质参数便可计算等温线详细行程的水平。虽然如此,由于澄清了各种有关因素,这些研究对吸附过程的本质还是提供了有价值的认识。下面的论述虽然简单,但也足以使人们能作方向性的预测。例如,吸附会受气体分子极化率增加或固体极性变化的影响。

引起吸附的力中总包含有“色散”力。色散力是一种同时伴有近程排斥力的吸引力。此外,若固体或气体具有极性,还会有静电力(库仑力)。色散力这一名称的提出是由于其来源