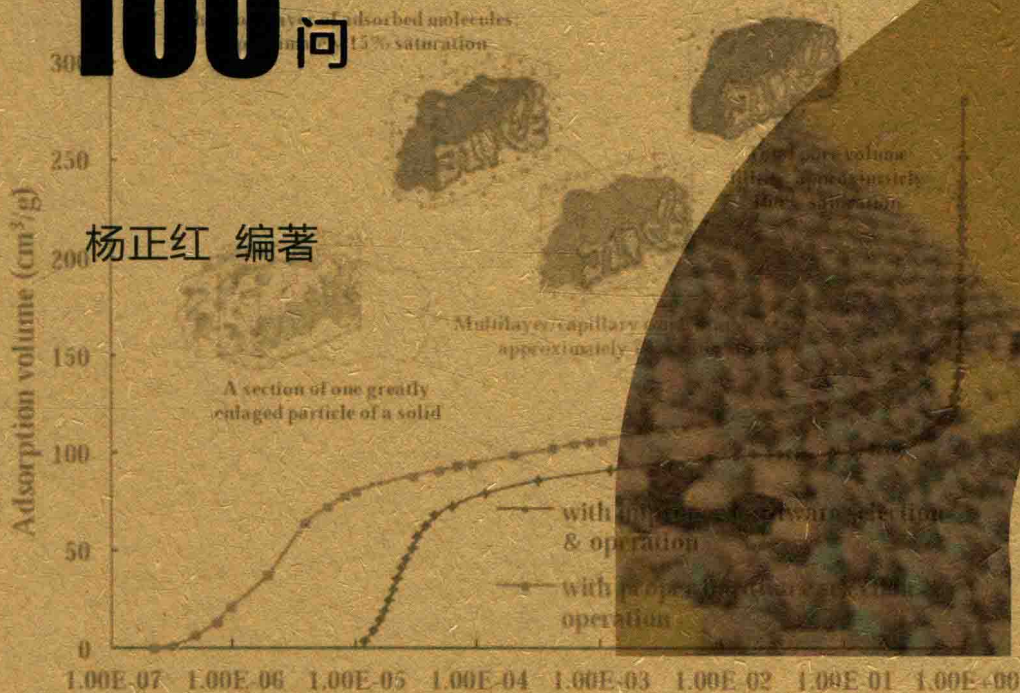


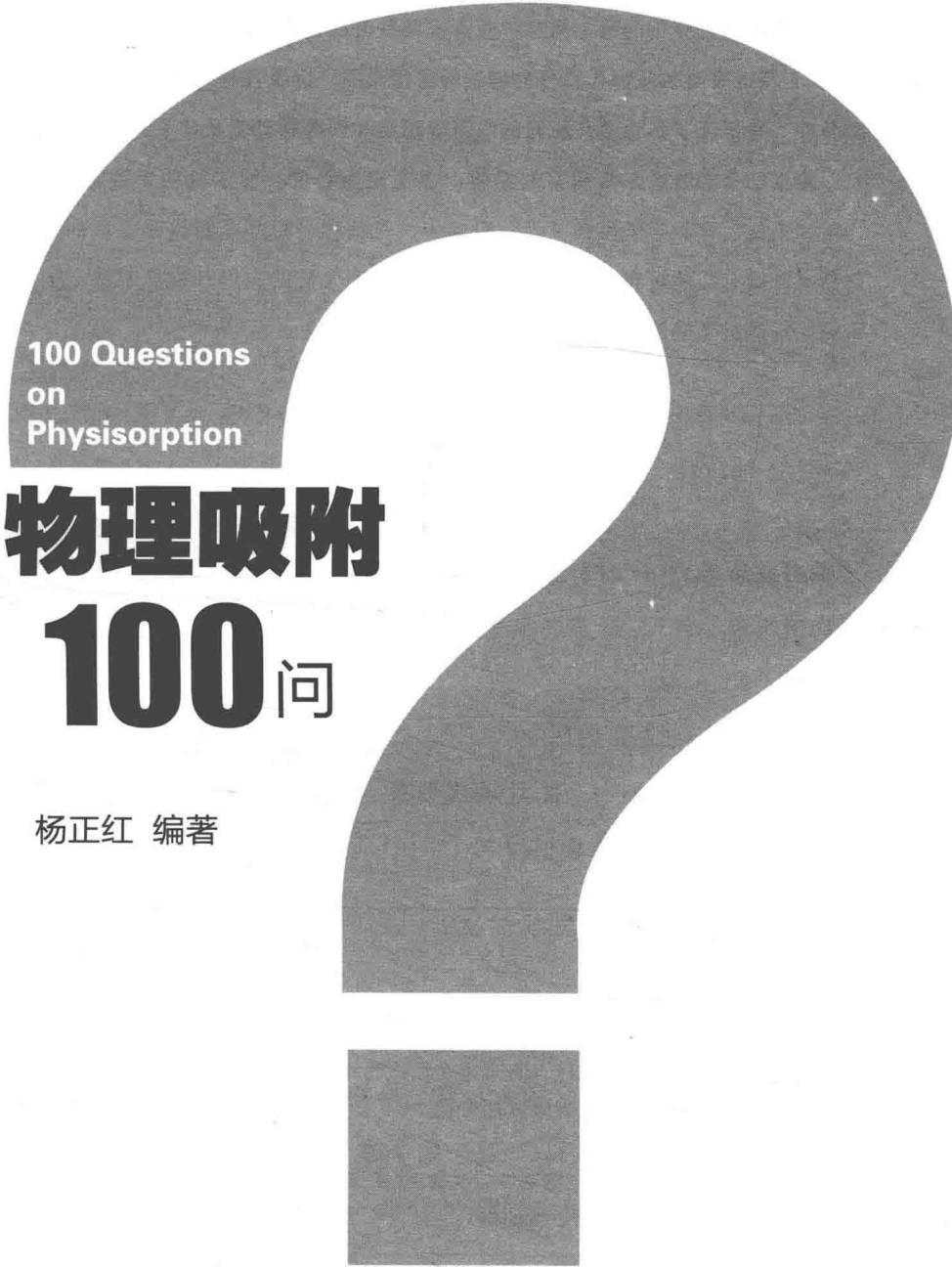
100 Questions on Physisorption

物理吸附 100问

杨正红 编著



化学工业出版社



100 Questions
on
Physisorption

物理吸附
100问

杨正红 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

气体吸附分析技术作为多孔材料比表面和孔径分布分析的不可或缺的手段,得到了广泛应用。本书以 IUPAC (国际纯粹与应用化学联合会) 最新规范为基础,介绍了涉及比表面和孔分析的基本概念,澄清了某些混乱认识,讲解了 IUPAC 对孔的新定义和 BET 等比表面和各种孔径分析理论的适用范围,以及各种气体实验方法、目的和实验条件,并解读了各种多孔材料的吸附等温线和回滞环类型及含义。

本书结合编著者多年积累的经验,以实用为目的,按实验的思维顺序进行编写,为研究人员、青年学子提供了入门级知识,是物理吸附基本知识的普及性读物。本书包括基础篇、实验篇和应用篇,可作为一般操作人员的应用和指导手册,亦为中高级研究人员进行正确的比表面和孔结构分析提供了指南。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理吸附 100 问/杨正红编著. —北京: 化学工业出版社, 2016. 10

ISBN 978-7-122-28191-3

I. ①物… II. ①杨… III. ①物理吸附-问题解答 IV. ①0647. 32-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 235457 号

责任编辑: 成荣霞
责任校对: 宋 夏

文字编辑: 孙凤英
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司
装 订: 三河市瞰发装订厂
710mm×1000mm 1/16 印张 7 字数 77 千字
2017 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 39.80 元

版权所有 违者必究

序

PERFACE

看到杨正红先生撰写的《物理吸附 100 问》，细细读来，感觉到编著者确实下了一番工夫，把多年积累的经验整理出来，并用了与时俱进的表现手法。该书作为物理吸附基本知识的普及性读物，它包括基础篇、实验篇和应用篇，以实用为目的，按实验的思维顺序进行编写，没有冗余，尽可能减少数学公式表达，确实能为研究人员、青年学子提供入门级知识，并可作为一般操作人员的应用和指导手册，亦可为中高级研究人员进行正确的比表面和孔结构分析提供指南。书中所介绍的国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）最新的比表面积和孔径的气体吸附分析规范，是制定比表面积和孔径分析的 ISO、ASTM 等标准的最重要科学基础。我想本书会对物理吸附的学科知识和技术传播有很好的推进作用。

本书所囊括的实验与应用问题是相关科技工作者在工作中经常关心并亟待解决的问题，但在第 90 问以后已经超出了基础应用的范畴，在为广大物理吸附工作者指明一个用物理吸附进行孔结构解析的思路。该书确实是一本集科普性、参考性、手册性为一体的专业读物。

回想起来，我同杨正红先生相识已有二十余年了，最初只是从仪器性能与技术进行交流，后来发现他不像一般的公司工作人员只注重市场，而是具有深厚的学术积淀，一直保持着学者的风范。我们多次讨论或探讨过容量法进行吸附测量的准确性问题，包括 k 值法校正“死体积”、氧蒸气压测定、氮气的饱和蒸气压校正、孔径分布计算模型等。杨正红先生在物理吸附方面的基础知识扎实广博，记得 2007 年在大连主办“现代催化研究方法研讨班”时，我曾邀请他主讲“物理吸附和催

化剂宏观表征”，得到大家的好评。

我期待着这本《物理吸附 100 问》早日印刷出版，并今后能作为《现代催化研究方法》中催化剂宏观表征方法的另册展示给大家。

辛莉

2016 年 8 月 25 日

于大连

前言

FOREWORD

静态气体吸附分析是一个分析过程，而不是一个测量过程。要根据样品性质选择正确的预处理和分析条件，以获得准确的实验数据。针对孔结构的计算必须考虑材料的固有性质，如表面极性、孔型（圆柱孔、狭缝孔、球状孔等），甚至孔与孔之间的连接方式等。正确地计算材料的孔分布不仅要求实验的准确性，更要求对样品性质有清晰地认识，方可选择正确的计算方法和模型，进而获得有意义的结果。

目前，气体吸附分析技术作为多孔材料比表面和孔径分布分析的不可或缺的手段，得到了广泛应用。物理吸附分析不仅应用于传统的催化领域，而且渗透到新能源材料、环境工程等诸多领域。但是，仪器的自动化也带来了操作者对仪器原理和分析过程不求甚解的问题，加上在市场上某些机构或个人不负责任的误导，使得对数据的采信存在着误区，部分已发表的文章存在明显错误。在很多应用中，对如何设计实验，对所得到的数据如何判断，存在着很大的盲目性。大量的应用甚至概念性的基础问题，亟待澄清。

2007年，笔者曾受中国化学会催化分会的邀请，从事“多孔物质气体吸附理论及应用概论”的讲座培训和基础知识普及，并负责《现代催化研究技术》丛书的有关章节的写作。但由于工作繁忙，这项工作被搁置起来。而这些年来，新的材料不断涌现，各种有序介孔分子筛、微孔分子筛、金属-有机框架等不断地被合成出来，新材料的孔分析技术也随之得到了飞跃式发展。2015年8月，国际化学领域最权威的国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）公布了最新的比表面积和孔径的气体吸附分析规范，这是自该机构于1985年颁布的规范之后，气体吸附

分析领域 30 年来的重要大事之一，是随后制定新的比表面积、孔径分析的 ISO、ASTM 标准的最重要科学基础。

考虑到目前国内对物理吸附知识介绍的书籍还比较匮乏，并且多集中在理论推导的情况，笔者以多年的教学和研究心得，结合 IUPAC 2015 年公布的最新规范，编著这本《物理吸附 100 问》。本书分为基础篇、实验篇和应用篇，以实用为目的，避免了冗余和数学公式，按实验的思维顺序进行编著，是物理吸附基本知识的普及性读物。本书既能为普通研究生提供入门级知识，作为一般操作人员的应用和指导手册，亦能为中高级研究人员进行正确的比表面和孔结构分析提供指南。

帮助科学工作者在应用物理吸附分析技术时“测得准”和“算得准”，这是笔者最大的心愿。囿于编著者的知识水平和精力，本书内容难免存在不足，欢迎读者批评指正。



2016 年 6 月 15 日
于北京

目录

CONTENTS

一 基础篇	1
1. 什么是表面和表面积?	3
2. 什么是比表面积? 为什么表面积如此重要?	3
3. 什么是孔?	3
4. 什么是开孔和闭孔?	3
5. 什么是孔隙度?	4
6. 什么是多孔材料?	4
7. 真实的表面是什么样的?	5
8. 影响表面积的因素有哪些?	5
9. 在粒度分析仪上计算出的表面积值准确吗?	6
10. 孔的类型有哪些?	6
11. 孔宽是如何分类的?	8
12. 比表面和孔径分析方法都有哪些种类?	9
13. 什么是吸附? 它与吸收有什么区别?	9
14. 吸附的本质是什么?	10
15. 什么是吸附剂、吸附质、吸附物质和吸附空间?	11
16. 什么是物理吸附和化学吸附?	11
17. 介孔材料的物理吸附过程是怎样的?	13
18. 什么是气体吸附等温线?	13
19. 如何利用气体吸附原理分析比表面?	13
二 实验篇	17
20. 物理吸附分析仪(比表面和孔隙度分析仪)的工作原理是什么?	19
21. 比表面积值是测出来的吗?	19

22. BET 就是比表面吗? 计算比表面积的方法有多少种?	19
23. 通过物理吸附测定比表面的原则是什么?	20
24. 在物理吸附分析中,应该至少了解哪些重要术语?	21
25. 应该选择什么气体进行比表面和孔径分析?	22
26. 比表面和孔径分析为什么要用液氮? 不用可以吗?	23
27. 如何判断液氮不纯?	23
28. 在进行物理吸附分析前,为什么要对样品进行脱气处理?	24
29. 如何选择样品的脱气温度?	24
30. 如何确定样品的脱气时间?	25
31. 样品脱气时,应该选择真空脱气还是流动脱气? 两种方法各有什么特点?	26
32. 对于亲水性超微孔样品脱气,应该有什么要求?	28
33. 脱气后应该回填什么气体并卸载?	29
34. 物理吸附测量的实验技术都有哪些?	29
35. 什么是自由空间? 什么是死体积? 它对测量灵敏度有什么影响?	31
36. 测定自由空间的死体积有哪些方法?	31
37. 微孔孔径测定与气体压力有什么关系?	32
38. 静态容量法物理吸附分析仪一般由哪些部分组成?	33
39. 物理吸附分析仪对气体纯度有什么要求?	34
40. 为什么要称量样品质量(称重)? 称样量多大为好?	34
41. 样品管都有哪些规格? 样品管和填充棒的选择原则是什么?	35
42. 什么是歧管? 它对仪器测量精度有何影响?	36
43. 为什么要记录歧管温度? 歧管温度控制对测量精度有什么影响?	37
44. 在分析过程开始前,为什么要除掉氦气?	38
45. 什么是冷自由空间? 什么是暖自由空间? 冷暖自由空间的相对大小有什么 意义?	38
46. 为什么要进行液氮或液氩的液位控制? 控制液位都有哪些方法?	39
47. 什么是饱和蒸气压? 为什么要测饱和蒸气压?	40
48. 如何测量饱和蒸气压?	41
49. 物理吸附分析系统的进气模式都有哪些? 各有什么特点?	41
50. 吸附平衡条件是如何设置的?	43

三 应用篇 47

51. 含有微孔和介孔的吸附等温线是什么样的？我们从中能得到哪些信息？	49
52. 吸附等温线都有哪些类型？	51
53. I类吸附等温线都有哪些特点？哪种多孔材料表现为I类吸附等温线？	52
54. II类吸附等温线都有哪些特点？哪种多孔材料表现为II类吸附等温线？	52
55. III类吸附等温线都有哪些特点？哪种多孔材料表现为III类吸附等温线？	53
56. IV类吸附等温线都有哪些特点？哪种多孔材料表现为IV类吸附等温线？	53
57. V类吸附等温线都有哪些特点？哪种多孔材料表现为V类吸附等温线？	54
58. VI类吸附等温线都有哪些特点？哪种多孔材料表现为VI类吸附等温线？	54
59. 为什么很多吸附等温线都有回滞环？它是怎么产生的？	55
60. 等温吸附线的回滞环都有哪些类型？	56
61. H1型回滞环都告诉我们哪些孔结构信息？	57
62. H2型回滞环都告诉我们哪些孔结构信息？	57
63. H3型回滞环都告诉我们哪些孔结构信息？	58
64. H4型回滞环都告诉我们哪些孔结构信息？	58
65. H5型回滞环都告诉我们哪些孔结构信息？	59
66. 从BET方程计算比表面积都有哪些应用限制？	59
67. 什么叫“等效BET表面积”？	60
68. 如何判断BET表面积结果计算是否正确？	60
69. 多点BET方程压力点选取原则是什么？	61
70. 有关BET法测定比表面，IUPAC对吸附气体有什么要求？	62
71. 影响BET比表面分析结果的因素有哪些？	62
72. 吸附质气体对实验有什么影响？	63
73. 对于微孔评估，应该如何选择吸附气体？	65
74. 为什么说CO ₂ 是碳材料微孔分析的理想探针？	66
75. 样品的微孔体积应该如何计算？	67
76. 如何根据Dubinin和Radushkevich方法测定微孔体积？	68
77. 样品的总孔体积应该如何计算？	68
78. 孔径分布是如何计算的？	69
79. 经典的孔径计算有哪些方法？	70
80. 如何用BJH模型进行孔径分布计算？它的适用范围是什么？	70

81. 在介孔孔径分析中,应该选择吸附曲线数据,还是脱附曲线数据?	71
82. 如何用 DH 模型进行孔径分布计算? 它的适用范围是什么?	72
83. 经典的微孔孔径分布模型都有哪些? 它的适用范围是什么?	73
84. 能用单一方法完成从微孔到介孔的全分析吗?	74
85. 什么是 DFT,NLDFT 和 QSDFT?	75
86. 为什么说 NLDFT 方法比经典孔径分布计算方法精确?	77
87. 非定域密度泛函理论(NLDFT)是如何计算孔分布的?	77
88. 针对碳材料,都有哪些 DFT 模型(核文件)?	78
89. 针对沸石分子筛或氧化硅材料,都有哪些 DFT 模型(核文件)?	80
90. 对超低比表面测定,为什么要用氦气?	82
91. 如何用氩吸附技术测定和计算超低比表面积?	83
92. 如何用氦气(87K)直接分析介孔二氧化硅薄膜中的孔径分布?	84
93. 什么是回滞扫描(迟滞环扫描)? 它能给我们带来什么信息?	86
94. 柔性材料的气体吸附有什么特点?	88
95. 水吸附实验对孔结构能提供什么信息?	89
96. 氢吸附有什么应用? 实验中应该注意什么?	90
97. 什么是分形? 什么是分形几何?	94
98. 分形维数(fractal dimension)能为我们提供什么孔结构信息?	95
99. 如何用 FHH 法计算多孔材料的分形维数?	96
100. 如何用 NK 法计算多孔材料的分形维数?	97

参考文献	99
-------------------	-----------

后记	101
-----------------	------------

Chapter 01

—

基础篇



1. 什么是表面和表面积？

表面是固体与周围环境，特别是液体和气体相互影响的部分；表面的大小即表面积。

表面积可以通过颗粒分割（减小粒度）和生成孔隙而增加，也可以通过烧结、熔融和生长而减小。

2. 什么是比表面积？为什么表面积如此重要？

比表面积英文为 specific surface area，指的是单位质量物质所具有的总面积。国际标准单位为 m^2/g 。

表面积是固体与周围环境，特别是液体和气体相互作用的手段和途径。表面积分外表面积、内表面积两类。一般有下列三种作用：

(1) 固体-固体之间的作用：表现为自动黏结，流动性（流沙），压塑性等。

(2) 固体-液体之间的作用：表现为浸润，非浸润，吸附能力等。

(3) 固体-气体之间的作用：表现为吸附，催化能力等。

3. 什么是孔？

根据 ISO 15901 中的定义，不同的孔（微孔、介孔和大孔）可视作固体内的孔、通道或空腔，或者是形成床层、压制体以及团聚体的固体颗粒间的空间（如裂缝或空隙）。

4. 什么是开孔和闭孔？

多孔固体中与外界连通的空腔和孔道称为开孔（open pore），

包括交联孔、通孔和盲孔。这些孔道的表面积可以通过气体吸附法进行分析。

除了可测定孔外，固体中可能还有一些孔，这些孔与外表面不相通，且流体不能渗入，因此不在气体吸附法或压汞法的测定范围内。不与外界连通的孔称为闭孔（close pore）。

开孔与闭孔（见图 1-1）大多是在多孔固体材料制备过程中形成的，有时也可在后处理过程中形成，如高温烧结可使开孔变为闭孔。

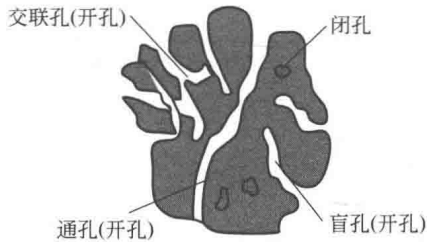


图 1-1 开孔与闭孔

5. 什么是孔隙度？

孔隙度是指深度大于宽度的表面特征，一般用孔径及其分布和总孔体积表征。

6. 什么是多孔材料？

多孔材料是一种由相互贯通或封闭的孔洞构成的网络结构材料，孔洞的边界或表面由支柱或平板构成。多孔材料可表现为细或粗的粉体、压制体、挤出体、片体或块体等形式。其表征通常包括孔径分布和总孔体积或孔隙度的测定。在某些场合，也需要

考察其孔隙形状和流通性，并测定内表面和外表面的面积。

7. 真实的表面是什么样的？

立方体和球体是在数学计算上最简单的理想模型。对于边长为 $L(\text{cm})$ 的立方体，其表面积为 $6L^2(\text{cm}^2)$ 。但在现实情况中，数学中的理想几何形状是根本不存在的，因为在显微镜下看所有真实表面，它们都是有缺陷的，都是凸凹不平的。如果有一个“超级显微镜”，你就能看到表面有多粗糙，这不仅是由于空隙，孔道，台阶和其它的非理想情况造成的，更是由于原子或分子轨道的分布造成的。这些表面的不规则性总是创造出比相应的理论面积更大的真实表面积。

8. 影响表面积的因素有哪些？

影响表面积大小的因素包括颗粒大小（粒径）和颗粒形状（粒形）以及含孔量。

设想一个 1m 边长的真实立方体被切割成边长为 $1\mu\text{m}(10^{-6}\text{m})$ 的小立方体，这样将产生 10^{18} 个颗粒。每个颗粒暴露的面积是 $6 \times 10^{-12}\text{m}^2$ ，所有颗粒贡献的总面积则为 $6 \times 10^6\text{m}^2$ 。与未切割材料比较，这种暴露面积的百万倍的增加是超细粉体具有大表面积的一个主要原因。

除了粒度以外，颗粒形状也对粉体的表面积有所贡献。在所有几何形状中，球形具有最小的面积/体积比，但一串原子如果仅沿着链轴线键合，则会有最大的面积/体积比。所有的颗粒物质都具有几何形状，因而具有在两个极端之间的表面积。通过比较两个有相同组成和相同质量，但形状分别为球形和立方体的颗粒表

面积，很容易看到颗粒形状对表面积的影响。计算得出，在颗粒体积相同的情况下，立方体面积大于球体面积。

因为粒径、粒形和孔隙度的不同，比表面积的范围可以有极大的变化，但孔的影响往往使粒径和外部形状因素的影响完全湮没。由密度大约为 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 的 $0.1\mu\text{m}$ 半径球形颗粒组成的粉末比表面大约为 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，而 $1.0\mu\text{m}$ 半径的类似颗粒比表面会减少 10 倍；但是如果同样的 $1.0\mu\text{m}$ 半径颗粒含有大量的孔隙，其比表面可能超过 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 。这清楚地表明孔对表面积的重要贡献。

9. 在粒度分析仪上计算出的表面积值准确吗？

尽管颗粒形状能被假设为规则的几何形，但是绝大多数的情况下它是不规则的，只不过目前流行的粒度测量方法是基于“等效球体积”的。如果试图利用粒度测量方法（包括激光衍射法、光散射法、电域敏感法、沉降法、透过法、筛分法和电子显微镜法）测量比表面，由于粒形、表面的不规则及孔隙度的影响，其结果会比真值严重偏小，甚至相差 1000 倍以上。因此，由粒径计算表面积只能通过球形或其它规则几何形状的绝对假设建立一个低限值。

10. 孔的类型有哪些？

工业催化剂或载体作为多孔材料，是具有发达孔系的颗粒集合体。一般情况是一定的原子（分子）或离子按照晶体结构规则组成含有微孔的纳米级晶粒；而因制备化学条件和化学组成的不同，若干晶粒又可聚集为大小不一的微米级颗粒，然后工业成型成更大的团粒或有不同几何外形的颗粒集合体。