



装备科技译著出版基金



高新科技译丛
微机电系列



科工精译



Springer

碳膜材料分离工程

Carbon-based Membranes for Separation Processes

【马来西亚】Ahmad Fauzi Ismail

【加】Dipak Rana, Takeshi Matsuura 著

【美】Henry C. Foley

张庆瑞 焦体峰 肖勇

译

- 全面的碳膜材料类型及应用剖析
- 大量的分离使用实例与机理分析
- 最新的碳膜材料进展与前景预测
- 详尽的材料表征与分离工程技术解读



国防工业出版社

National Defense Industry Press



装备科技译著出版基金

碳膜材料分离工程

Carbon-based Membranes for Separation Processes

[马来西亚] 阿赫迈德·法兹·伊斯梅尔 (Ahmad Fauzi Ismail)
[加] 迪帕克·拉娜 (Dipak Rana)
[加] 松浦·武石 (Takeshi Matsuura) 著
[美] 亨利·C·弗利宾 (Henry C. Foley)

张庆瑞 焦体峰 肖 勇 译

国防工业出版社

·北京·

著作权合同登记 图字：军-2013-063 号

图书在版编目 (CIP) 数据

碳膜材料分离工程/ (马来) 伊斯梅尔 (Ismail,A.F.) 等著; 张庆瑞, 焦体峰, 肖勇译. —北京: 国防工业出版社, 2017.1

(科工精译)

书名原文: Carbon-based Membranes for Separation Processes

ISBN 978-7-118-10795-1

I. ①碳… II. ①伊… ②张… III. ①碳—薄膜—分离 IV. ①TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 052012 号

Translation from the English language edition;

Carbon-based Membranes for Separation Processes by Ahmad Fauzi Ismail, Dipak Rana, Takeshi Matsuura, Henry C Foley

© Springer Science+Business Media, LLC 2011

All rights reserved

本书中文版由 Springer 授权国防工业出版社独家出版发行。

版权所有, 侵权必究。

※

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)

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 16¼ 字数 325 千字

2017 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—1300 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

碳是目前应用最广，性能最稳定的材料之一，而膜技术目前已逐步应用于电子、化工、环境、国防军事、能源等优势领域。设计、制备高效膜组件是目前膜技术发展的重要领域，而将碳和膜技术有机结合无疑为这一技术发展开辟了新的道路，特别是纳米材料引入，利用纳米碳管、纳米碳纤维等材料对膜组件进行改性，实现了膜性能跨越式发展。

原著是一本介绍碳膜组件、制备、设计表征和应用领域的最新学术专著，在介绍碳膜制备方法和原理的基础上，对碳膜组件结构分析及表征做了介绍，详细讨论了碳膜性能评价的主要指标、参数及影响因素，进而介绍了其在分离领域的应用及发展前景。原著从理论到应用层面为材料工程师及研究人员提供借鉴和技术支撑。原著由国际著名学术出版机构 Springer 出版发行，原著四位作者是分别来自加拿大、马来西亚、美国著名高校和研究机构的教授，代表了国际碳膜研究技术的较高水平，反映了目前国际相关领域最新研究成果。

译者为燕山大学环境与化学工程学院张庆瑞副教授、焦体峰教授，秦皇岛市环境保护科学研究所肖勇高级工程师。其中：张庆瑞副教授近10年来一直从事新型纳米分离材料的制备、表征及应用性能研究，先后主持国家自然科学基金、河北省自然科学基金、燕山大学新锐人才工程等科研课题，对膜材料分离技术应用具有较为深入的了解和研究；焦体峰教授主要从事功能纳米材料的制备、组装以及性能应用研究，对高分子材料设计及膜组件性能评价具有较好的专业背景和研究。同时，感谢课题组的杜青、滕洁、果海英、宋晓昕、张兆祥等各位研究生，他们为本书的校正及顺利出版付出了辛勤劳动。本书的翻译及相关项目研究工作得到燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室彭秋明教授的大力支持和帮助，本书的翻译还得到了国防工业出版社的帮助。需要说明的是，中译本的首要原则是尽可能准确地传达原著的学术观点。鉴于译者的水平和时间所限，翻译过程中难免存在未尽和疏漏之处，敬请广大同行读者批评指正。

张庆瑞 焦体峰 肖勇

2016年5月

前 言

碳膜不是特别新奇的概念,20世纪70年代初 Ash 等人将无孔石墨压缩成塞子,称为碳膜。20世纪80年代初 Koresh 和 Soffer 第一次实现碳膜的实际应用。他们通过热解某些热固性聚合物制备碳分子筛膜。自那时起,碳膜广泛用于气体分离、纳滤膜和其他的膜分离过程。

聚合物膜在气体分离中的性能缺陷的现实促进了碳膜的研究。1991年 Robeson 汇总大量高分子材料的实验数据来研究几种气体的选择性渗透性能上限。经过近20年的努力,虽然边界线已经向良性方向转移,现实情况尚不乐观。此后,膜研究对象集中于具有分子筛性能的无机材料,如硅、沸石和碳。虽然选择性渗透性能有了显著改进,但由于它们较低的加工性能,对于这些材料的实际应用开发仍未成功。

为了结合无机材料良好的分子筛效应和聚合物可取的力学和加工性能,近期人们努力研究制备复合膜,也称为混合矩阵膜(MMM),其中无机粒子嵌入主体聚合物膜。相对于碳材料,制备混合矩阵膜由于纳米技术,特别是碳纳米管的新进展而备受关注。使用纳米尺寸的颗粒取代微米颗粒,碳粒子和主体高分子膜之间的相容性似乎得到加强。此外,通过纳米管的物质传输与微米和宏观尺寸材料明显不同,近期已经被碳纳米管膜用于反渗透海水淡化的发现所证实。

作者打算在本书中对碳相关膜进行历史性的概述。内容涵盖碳相关膜与膜结构,由起源到最新关于混合矩阵膜的研究等发展过程。在综述本领域进展后,也指出了未来的研发方向。第1章是本书的导论,对碳和碳相关膜做了总的历史性概述。第2~7章专门介绍碳膜。这些章节综合文献回顾了碳膜传输、碳膜和碳膜结构制备。第2章简要介绍了碳膜传输的独特功能。第3章是碳膜类型。目前,实验室用的平板型、管型、毛细管型以及中空纤维型碳膜都可以购买得到。第3章讨论了它们的优缺点。第4章是本书中关于碳膜制备最全面的一章。此章中介绍高分子前体膜的选择,高分子膜的制备,热解前预处理、热解和后处理。此外,在第4章中详细描述膜制备方法。第5章是膜测试。类似于其他无机膜,有些碳膜与聚合物膜相比不那么适用。这在实验室规模的碳膜分离器的设计中应该考虑。分离器的制备也详尽地做了介绍。第6章是膜表征。由于已知其碳化及物理和形态特性的影响,这与聚合物膜的表征略有不同。研究人

员可以阅读第 4~6 章后进行自己的实验。第 7 章是膜组件结构。这也是碳膜由于其低力学性能与聚合物膜相比产生的特殊性质。第 8 章概述了在其他碳相关膜中的最新进展。这一章的核心问题是碳纳米管膜和碳纳米管嵌入的混合矩阵膜。第 9 章包括相关碳膜在分离领域的应用,如反渗透、纳滤膜、渗透汽化、气体分离和燃料电池。第 10 章是碳膜成本评估及常规聚合物膜对比。最后一章(第 11 章)作者给出碳膜未来的研发方向。

作者认为这本书是专门致力于碳膜和碳相关膜的第一本书。这本书面向工程师、科学家、教授、研究生,以及在大学、研究机构和从事膜分离过程研发行业的一般读者。因此,作者希望通过指出膜科学与技术,特别是碳膜未来的研发方向对其进一步发展做出贡献。

A. F. Ismail

D. Rana

T. Matsuura

H. C. Foley

2010 年 10 月 5 日

目 录

第 1 章 导 论	1
1.1 多孔无机膜的发展	1
参考文献	3
第 2 章 碳膜的传质机理	5
2.1 气体通过碳分子筛膜的传质	5
2.2 单一气体传质的溶液-扩散模型	7
2.3 双元气体混合物传输溶液-扩散模型	8
参考文献	14
第 3 章 碳膜类型	16
3.1 平(支撑、无支撑)碳膜	16
3.2 管支撑碳膜	18
3.3 毛细管碳膜	19
3.4 中空纤维碳膜	20
参考文献	23
第 4 章 碳膜制备技术	27
4.1 前体的选择	27
4.1.1 聚丙烯腈(PAN)	27
4.1.2 聚酰亚胺及其衍生物	29
4.1.3 酚醛树脂	35
4.1.4 聚糠醇	39
4.1.5 CMSM 前体	41
4.2 聚合物膜的制备	53
4.3 前体预处理	54
4.3.1 氧化预处理	55
4.3.2 化学处理	59

4.3.3 拉伸	59
4.3.4 其他预处理	60
4.4 热解过程	61
4.5 后处理	66
4.5.1 后氧化	67
4.5.2 化学气相沉积	68
4.5.3 后热解	72
4.5.4 污垢降低	76
4.5.5 涂层	77
参考文献	78
第5章 碳分子筛膜制备、表征及测试	86
5.1 聚丙烯腈(PAN)制备空心纤维碳分子筛膜	86
5.1.1 聚合物溶液制备	86
5.1.2 中空纤维涂层工艺	87
5.1.3 溶剂交换干燥过程	88
5.1.4 热解系统	88
5.1.5 膜特性	89
5.1.6 气体渗透测试	90
5.2 CMSM 平板	91
5.2.1 前体膜的形成	91
5.2.2 平板 CMSM 热解	93
5.2.3 气体渗透实验准备	94
5.2.4 气体渗透实验	97
参考文献	98
第6章 膜表征	99
6.1 渗透率测量	99
6.1.1 液体渗透性	99
6.2 物理表征	100
6.2.1 热重分析(TGA)	100
6.2.2 X射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、原子力显微镜	102
6.2.3 傅里叶变换红外(FTIR)	107
6.2.4 吸附和吸附实验	108
6.2.5 其他方法	112
参考文献	113

第 7 章 膜组件结构	115
7.1 蜂巢型膜组件	115
7.2 毛细管型的碳分子筛膜	119
参考文献	122
第 8 章 其他类型碳膜	123
8.1 碳纳米管膜	123
8.2 分子动力学模拟	135
8.2.1 微孔运输	151
8.2.2 Knudsen 运输	152
8.2.3 黏性流传输	152
8.2.4 碳纳米管中气体传输	152
8.2.5 碳纳米管中水传输	155
8.3 碳纳米纤维膜	157
8.3.1 膜制备	157
8.3.2 膜表征	158
8.3.3 氯乙酸的吸附实验	159
8.3.4 过滤条件和排斥测量	159
8.3.5 结果与讨论	160
8.3.6 结论	167
8.4 混合矩阵膜 (MMM)	167
8.4.1 活性炭填充膜	167
8.4.2 碳纳米管填充膜 (CNT)	181
8.5 前体混杂其他无机材料	196
参考文献	198
第 9 章 碳膜在分离领域的应用	201
9.1 在气体分离中的应用	201
9.2 汽分离	201
9.3 渗透汽化	202
9.4 燃料电池应用	207
9.5 水处理	214
9.6 膜生物反应器	217
9.7 其他应用	218
参考文献	224

第 10 章 经济评价	226
10.1 天然气网中氢回收	226
10.1.1 概述	226
10.1.2 方法	229
10.1.3 从混合的气网中回收	230
10.2 沼气能量回收应用	234
10.2.1 概述	234
10.2.2 应用	235
10.2.3 应用经济分析	237
参考文献	239
第 11 章 研究现状和未来方向	240
11.1 无机膜及碳膜	240
11.2 气体分离碳膜研究现状及发展方向	243
11.2.1 碳膜的优势	246
11.2.2 碳膜的不足	247
11.2.3 碳膜的应用	247
11.2.4 碳膜发展面临的挑战	249
11.2.5 制造商	249
11.2.6 提高性能	249
11.2.7 未来研究发展方向	250
11.2.8 化学气相沉积	252
11.2.9 结论	252
参考文献	252

第 1 章 导 论

1.1 多孔无机膜的发展

多孔无机膜的发展可以追溯到 1945 年以前，比今天的合成有机膜的发现早很多。然而，因为第一个多孔无机膜分离铀同位素，主要用于军事用途或核应用^[1]，这些初步的创新没有太多的宣传。事实上，非核心的无机膜的应用是从 20 世纪 80 年代开始被认识的^[2]，在高品质的多孔陶瓷膜可以产生大规模的工业应用中，它们的潜力越来越明显^[3]。从那时起，它们已经成为饮料生产乳制品，水的净化和分离的重要工具^[1]。如今，无机膜主要用于民用能源相关的应用。此外，它们在工业部门的气体分离过程中发挥着重要的作用。

Hsieh 在他 1990 年出版的书中^[3]提供了无机膜的技术概述，其中无机膜分为两大类基本结构：多孔无机膜和致密（无孔）无机膜，如图 1.1 所示。此外，多孔质无机膜有两种不同的结构：非对称和对称。超过 $0.3\mu\text{m}$ 的孔的多孔无机膜的通常作为大的分子和颗粒的筛网。玻璃、金属、氧化铝、氧化锆、沸石和碳的膜，是商业上使用的多孔无机膜。然而，其他无机材料，如富铝红柱石、堇青石、碳化硅、氮化硅、二氧化钛、氧化锡和云母也可以被用于生产多孔无机膜。这些支持材料和结构的膜孔径变化很大。另外，用于分离气体组分的钯及其合金，银、镍和稳定的氧化锆制成的致密膜已被使用或评价。致密膜中的应用主要是用于高度选择性的氢气和氧气的分离和通过带电粒子运输的发生。然而，由于已发现的致密膜与多孔无机膜相比有更低的渗透性，使其只有非常有限的在工业上的应用。因此，如今市场的商业无机膜主要是由多孔膜占据统治地位^[1-3]。

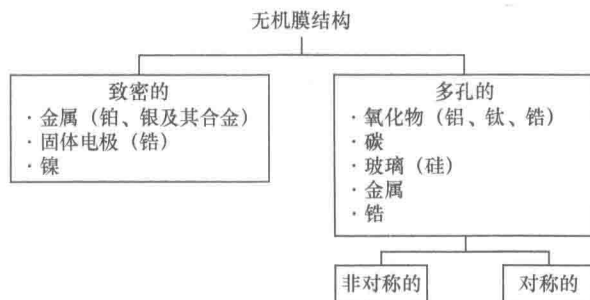


图 1.1 无机膜结构

目前，由于热和化学稳定性比聚合物膜更好，多孔无机膜的发展具有更好的选择性。这种关注，特别集中在材料表现出的分子的筛分如二氧化硅、沸石和碳^[4]，这在气体分离中似乎是有前景的。例如，分子筛膜可以比聚合物膜表现出高得多的渗透率和选择性（图 1.2）。在无机膜，二氧化硅基膜选择性地从其他气体中分离氢，但是如氧和氮这种大小的分子之间的选择渗透性是不够的^[5]。沸石可以分离异构体，但是很难获得一个大的、无裂纹的沸石膜。碳分子筛膜^[5,6]与以二氧化硅和沸石为基础的膜相比，可以很容易地制造，它们具有高的选择性和渗透率。因此，本书是给过去 30 年碳分子筛膜的发展做一个概述。同时也对新千年碳膜的未来发展方向做了展望。

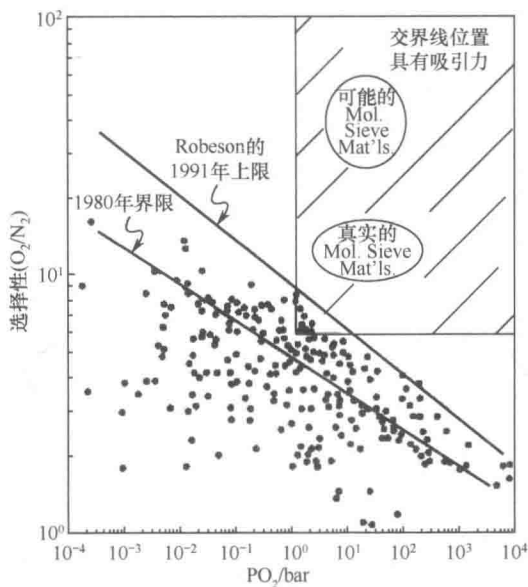


图 1.2 聚合物膜和分子筛膜的性能比较^[7]

碳膜用于气体分离的概念可以追溯到 20 世纪 70 年代早期。Barrer 等人把无孔的石墨压缩成一个塞子成为碳膜^[8]。Bird 和 Trimm 利用聚糠醇（PFA）制备无支撑的和有支撑的碳分子筛膜，在碳化过程中他们遇到了收缩的问题，从而导致开裂和变形的膜，因此他们并没有获得连续的膜^[9]。

Koresh 和 Soffer 已经证实了由热解聚合物材料产生的碳分子膜用于气体分离吸附的应用是非常有效的^[10-13]。碳分子筛可以通过热解许多热固性的聚合物得到，例如聚丙烯腈（PAN）、聚偏二氯乙烯（PVDC）、PFA、纤维素、三醋酸纤维素、莎纶共聚物、苯酚甲醛树脂和以椰子壳为材料的树脂等^[10]。他们描述的碳膜的孔的尺寸依赖于有机前体的形态和化学裂解的过程^[14]。在碳分子筛的研究过程中，他们已经证实通过温和的活化和烧结步骤制备的鉴别范围在

2.8~5.2Å 的非石墨化的碳分子筛的效果是非常具体和可调节的。

热解纤维素、酚醛树脂以及氧化的 PAN 等典型的热固聚合物是在中间相中发现产生了确切模仿母体材料形态的物质。它们在热解过程中的任何阶段都不继续熔化或软化。因此,通过热解热固性聚合物膜可以产生碳分子筛膜^[14]。在 Koresh 和 Soffer 的前期工作后已经开始了碳膜的研究^[14-16]。显然可以通过碳化的中空纤维成功地制备无裂纹分子筛的中空纤维膜。这些膜的吸附或非吸附渗透能力和选择性取决于温度、压力和孔隙等因素^[14,15]。然而,这些膜缺乏用于实际的机械强度。

参考文献

- [1] Kaizer K, Verweij H (1996) Progress in inorganic membranes. *Chemtech* 26 (1): 37-41.
- [2] Soria R (1995) Overview on industrial membranes. *Catal Today* 25 (3-4): 285-290.
- [3] Hsieh HP (1988) Inorganic membranes. *AIChE Symp Ser* 84 (261): 1-18.
- [4] Fuertes AB, Centeno TA (1995) Preparation of supported asymmetric carbon molecular sieve membranes. *J Membr Sci* 144 (1-2): 105-111.
- [5] Hayashi J, Mizuta H, Yamamoto M, Kusakabe K, Morooka S (1997) Pore size control of carbonized BPTA-pp'ODA polyimide membrane by chemical vapor deposition of carbon. *J Membr Sci* 124 (2): 243-251.
- [6] Chen YD, Yang RT (1994) Preparation of carbon molecular sieve membrane and diffusion of binary mixtures in the membrane. *Ind Eng Chem Res* 33 (12): 3146-3153.
- [7] Moaddeb M, Koros WJ (1997) Gas transport properties of thin polymeric membranes in the presence of silicon dioxide particles. *J Membr Sci* 125 (1): 143-163.
- [8] Ash R, Barrer RM, Lowson RT (1973) Transport of single gases and of binary gas mixtures in a microporous carbon membrane. *J Chem Soc Faraday Trans I* 69 (12): 2166-2178.
- [9] Bird AJ, Trimm DL (1983) Carbon molecular sieves used in gas separation membranes. *Carbon* 21 (3): 177-163.
- [10] Koresh JE, Soffer A (1980) Study of molecular sieve carbons. Part 1. Pore structure, gradual pore opening, and mechanism of molecular sieving. *J Chem Soc Faraday Trans I* 76 (12): 2457-2471.
- [11] Koresh J, Soffer A (1980) Study of molecular sieve carbons. Part 2. Estimation of cross-sectional diameters of non-spherical molecules. *J Chem Soc Faraday Trans I* 76 (12): 2472-2485.
- [12] Koresh J, Soffer A (1980) Molecular sieving range of pore diameters of adsorbents. *J Chem Soc Faraday Trans I* 76 (12): 2507-2509.
- [13] Koresh J, Soffer A (1981) Molecular sieve carbons. Part 3. Adsorption kinetics according to a surface barrier model. *J Chem Soc Faraday Trans I* 77 (12): 3005-3018.

- [14] Koresh JE, Soffer A (1983) Molecular sieve carbon permselective membrane. Part I. Presentation of a new device for gas mixture separation. *Sep Sci Technol* 18 (8): 723-734.
- [15] Koresh JE, Soffer A (1986) Mechanism of permeation through molecular-sieve carbon membrane. Part 1. The effect of adsorption and the dependence on pressure. *J Chem Soc Faraday Trans I* 82 (7): 2057-2063.
- [16] Koresh JE, Soffer A (1987) The carbon molecular sieve membranes. General properties and the permeability of CH_4/H_2 mixture. *Sep Sci Technol* 22 (2-3): 973-982.

第 2 章 碳膜的传质机理

2.1 气体通过碳分子筛膜的传质

气体在多孔膜中的传质主要包括依赖于孔道结构和实心部分的过程^[1]。有四种不同的传质机制：泊肃叶流、克努森扩散、部分冷凝/毛细管扩散/选择性吸附和分子筛^[2,3]。如图 2.1 所示，通过大部分碳膜展现出的传质机理就是分子筛的机理。碳膜中骨架结构尺寸与被吸附物质的分子尺寸十分接近^[4]。

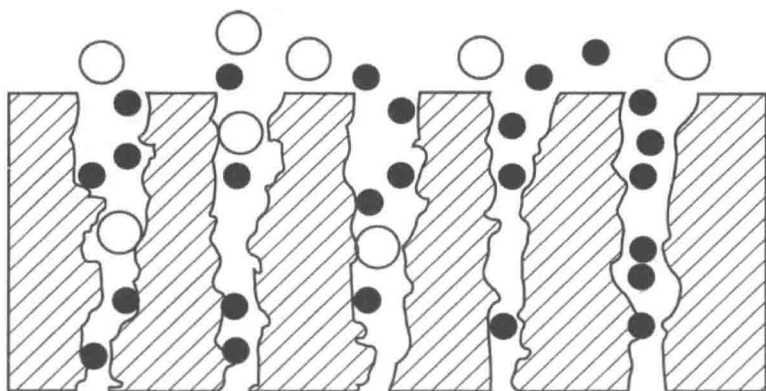


图 2.1 传统分子筛的机理

通过这种方式，能够有效地分离类似大小的气体分子。根据这一机制，混合气体中的小分子被分离出来，而大分子被阻隔。显示出对于混合气体中小分子的高选择性和渗透率^[3]。碳基体本身是不渗透的，表明碳膜的渗透作用要归因于包含窄颈的大开口孔隙系统。这些开口孔道是孔容贡献的主要组成部分，因此直接关系到吸附剂的吸附容量，而窄颈负责孔道渗透的立体选择性和渗透动力学^[5]。因此，碳分子筛中的气体分子的扩散系数可能发生突然的变化，这取决于分子的大小和结构，因为碳分子筛具有和气体分子尺寸接近的孔径^[6]。

在分离性能和稳定性方面，碳分子筛膜已经被认定为是一个非常前景的分选气体的选择。这些分子筛是包含接近扩散气体分子尺寸窄颈的多孔固体。在这些窄颈之中分子和碳之间的相互作用包括扩散和排斥作用。当开口变得足够小到相当于扩散分子的尺寸时，排斥作用占据主导并且分子通过窄颈需要活化能。活化扩散区域中，尺寸有轻微差异的分子即可被分子筛有效地分离^[7]。

碳膜的另一种传输机制是选择性表面吸附扩散机制。碳膜的选择性吸附把不吸附和吸附较差的气体($\text{O}_2, \text{N}_2, \text{CH}_4$)和类似于 $\text{NH}_3, \text{SO}_2, \text{H}_2$, 氟氯化碳(CFC)等可吸附气体区分开来。选择性吸附碳膜和碳分子筛膜之间的差异在于微孔的大小。选择性吸附碳膜的微孔尺寸略大于碳分子筛膜, 在 $5\sim 7\text{\AA}$ 范围之内^[9]。非对称膜的性能是由薄的活性层结构决定的^[10]。如图 2.2 所示, 不对称的碳膜和不对称的聚合物膜之间差异在于临近层。相反, 聚合物膜和碳膜可以看作是一种难熔的多孔固体, 那些不溶的扩散物质仅仅是穿过孔道系统^[8]。聚合物膜的传质机制和溶液扩散机制是有很大的不同的。图 2.3 显示出聚合物膜的致密层的扩散机制。聚合体尺寸(扩散)与浓度(溶解度)的选择性因素的相互作用

决定不同成分通过膜的快慢^[1]。然而碳膜孔径尺寸（直径 $<4\text{\AA}$ ）也需要很精准地控制，并且在实际操作中也需要提高温度以保证一个可以接受的熔化程度使膜的厚度达到几微米的范围。对于穿过孔壁的物质吸附的影响也必须考虑在内，尤其是穿透物具有较高的沸点时。

2.2 单一气体传质的溶液-扩散模型

经常通过吸附溶液-扩散模型来研究碳分子筛膜的传质。由于该模型很简单，对于单一气体体系的传质给出了一个简洁的描述。

根据菲克第一定律

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.1)$$

式中： J 为气体流量，表示气体浓度变化梯度； D 为扩散系数。

膜内气体的溶解度遵从亨利定律

$$c = Sp \quad (2.2)$$

式中： c 为膜内的浓度； p 为外部压力； S 为比例常数，溶解度。

结合式（2.1）和式（2.2）从膜的流入相到渗透相整合，可得到

$$J = \frac{SD}{l} \Delta p \quad (2.3)$$

式中： l 为膜的厚度，是膜两侧的压力差。

渗透率表示为

$$P = SD \quad (2.4)$$

因此

$$J = \frac{P}{l} \Delta p \quad (2.5)$$

l 经常不可测量。 P/l 成为通透性，用渗透率代替。

渗透率、溶解度和扩散率都可以表示成阿伦尼乌斯方程的形式，即

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (2.6)$$

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (2.7)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (2.8)$$

式中： P_0 ， S_0 ， D_0 分别为格子初始的因数； R 和 T 为绝对温度下的气体常量； E_p 为气体渗透作用的活化能，代表吸附溶液的热量； E_d 为扩散的活化能。