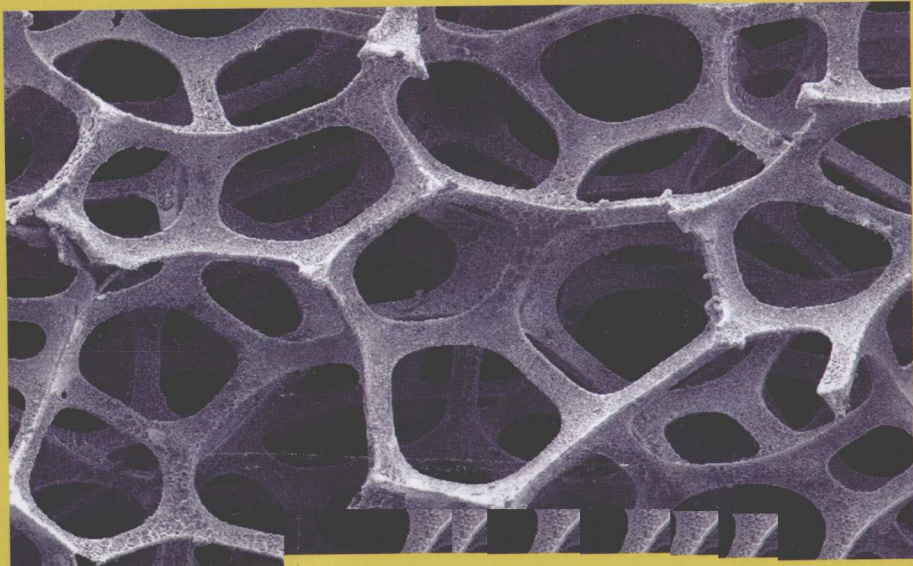


DUOKONG CAILIAO
ZHIBEI YU BIAOZHENG



多孔材料 制备与表征

主编◎陈 永

中国科学技术大学出版社

国家自然科学基金资助项目(50762003)

海南大学重点科研项目(HD 09xm28)

多孔材料制备与表征

主 编 陈 永

中国科学技术大学出版社

2010·合肥

内 容 简 介

多孔材料是材料科学的一个重要分支,对我们的科学研究、工业生产具有重要的意义。

多孔材料是指具有大量的一定尺寸孔隙结构和较高比表面积的材料。

近年来,多孔材料研究工作十分活跃。无论是制备方法的创新和改善,还是物理性能的研究和利用,都取得了长足进展。随着制备方法研究的深入和完善,多孔材料的应用范围将更加广泛,必将成为今后一种极具应用潜力的新材料。

全书共分5章,第1章对吸附理论、吸附等温线类型、孔结构表征、孔径分布解析方法及理论进行了详细介绍。第2章介绍了多孔炭材料制备,包括以微孔为主的活性炭和中孔炭材料。第3章主要介绍了软模板法制备有序介孔材料的方法和理论知识。第4章介绍了空心结构材料的制备方法和原理。第5章介绍无机膜材料的制备、表征方法和原理。

图书在版编目(CIP)数据

多孔材料制备与表征/陈永主编. —合肥:中国科学技术大学出版社,2010.1
ISBN 978-7-312-02646-1

I. 多… II. 陈… III. 多孔性材料 IV. TB39

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第200868号

出版发行:中国科学技术大学出版社

安徽省合肥市金寨路96号,邮编:230026

网址: <http://press.ustc.edu.cn>

电话:发行部 0551-3602905 邮购部 0551-3602906

印 刷:安徽江淮印务有限责任公司
经 销:全国新华书店
开 本:710mm×1000mm 1/16
印 张:17
字 数:360千
版 次:2010年1月第1版
印 次:2010年1月第1次印刷
印 数:1—2000册
定 价:30.00元

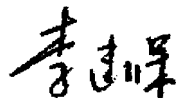
序

多孔材料是材料科学的一个重要分支,对我们的科学研究、工业生产具有重要意义。它在我们生活中无处不在,有天然和人工合成多孔材料之分。天然多孔材料如硅藻土、天然沸石和珊瑚。硅藻土是由二氧化硅和整齐排列的小孔组成。天然沸石是一大类架状结构的结晶铝硅酸盐矿物,具有规整的微孔结构和巨大的内表面积。人工合成多孔材料是从1900年制备活性炭开始,1948年合成沸石类分子筛,此后种类繁多的多孔材料被制备出来。

材料的多孔化,赋予多孔材料崭新的优异性能,使其具备致密材料无法比拟的用途,特别是可控有序介孔材料的出现,大大拓宽了多孔材料的研究领域和应用范围,不仅弥补了沸石等微孔材料的不足,用于大分子吸附及催化反应,还可以用作“微反应器”,可控制备纳米材料,在化学工业、能源与环境、生物技术、吸附分离、催化及光、电、磁等众多领域有着广阔的发展前景,因此自其诞生以来就成为国际上的研究热点。多孔材料的深入研究和广阔应用将对21世纪的材料科学技术产生重大而深远的影响,为材料科学的发展开辟了新领域。随着制备技术的进一步发展,多孔材料将在科技、生产、生活等领域发挥越来越重要的作用。

《多孔材料制备与表征》这本书内容丰富,总结了多孔材料研究的最新成果。全书共分5章,系统地归纳了多孔材料的制备和孔结构表征,涉及多孔炭、有序介孔材料、空心结构、无机分离膜的制备;针对不同的孔材料,采用不同方法来进行表征,本书介绍了吸附理论、孔径分布的解析及其理论基础、比表面积测试方法,还有压汞法、小角X衍射和气体泡压法等表征多孔材料结构的手段。

多孔材料正处在一个蓬勃发展的新时期,相信读者会从本书中得到有益的启示,有利于知识创新和技术创新,对推动我国多孔材料的发展起到积极作用。



2009.9

前 言

多孔材料是指具有大量的一定尺寸孔隙结构和较高比表面积的材料。孔隙结构作为有用的结构存在,比表面积、孔容和孔径分布是多孔材料性能的重要参数,这些特征可以通过制备工艺来控制。根据孔径大小,将多孔材料分为三类:孔径小于 2 nm 的微孔材料、孔径在 2~50 nm 之间的介孔材料、孔径大于 50 nm 的大孔材料。相对连续介质材料而言,多孔材料一般具有相对密度低、比表面积高、重量轻、隔音、隔热、渗透性好和优异的吸附性能等特点,因而广泛地应用到航空航天、电子通讯、交通运输、原子能、医学、环保、冶金、机械、建筑、电化学和石油化工等领域,涉及吸附、分离、过滤、消音、隔热、电磁屏蔽、储能、催化反应和生物工程等诸多方面的用途,在科学技术和国民经济建设中发挥着巨大作用。

近些年来,多孔材料研究工作十分活跃。无论是制备方法的创新和改善,还是物理性能的研究和利用,都取得了长足进展。总体来看,多孔材料均朝着高孔率、结构均匀、孔结构有序可控的方向发展,以使产品的结构和性能达到最佳状态。虽然可控制备过程相对复杂,且技术条件要求较高。但是随着新技术的发展,有序可控多孔材料的制备技术越来越成熟,这类方法必将成为今后多孔材料科学的发展趋势。如有序介孔材料的制备,是以表面活性剂形成的自组装结构为模板,通过有机物-无机物界面间的定向作用,组装成孔结构有序且孔径在 2~50 nm 之间、孔径分布窄的多孔材料。一举突破了微孔为主的沸石分子筛和活性炭的孔径范围限制,使得很多在微孔中难以实现的大分子吸附、分离、药物存储、运输和催化反应的进行成为可能,这促进了有序介孔材料的广泛研究。还有可控空心结构材料的制备,特别是多层空心球,在可控药物负载、运输和缓释以及生物领域有重要的应用。在多孔材料的研究和应用中,多孔陶瓷具有极其重要的地位,它具有渗透性好、孔径可控、形状稳定、抗高温、耐酸碱腐蚀、能再生等优点。特别是陶瓷分离膜,在原子能、石化、冶金、机械、医药、环保等行业的过滤、分离有广泛应用背景。可以预见,随着制备方法研究的深入和完善,多孔材料的应用范围将更加广泛,必将成为今后一种极具应用潜力的新材料。

本书共分 5 章,第 1 章对吸附理论、吸附等温线类型、孔结构表征、孔径分布解析方法及理论进行了详细介绍。第 2 章介绍了多孔炭材料的制备,包括以微孔为主的活性炭和中孔炭材料。第 3 章主要介绍了软模板法制备有序介孔材料的方法和理论知识。第 4 章介绍了空心结构材料的制备方法和原理。第 5

章介绍无机膜材料的制备、表征方法和原理。本书第 1 章由陈永编写,第 2 章由陈永、陈润六编写,第 3 章由陈永、李玲编写,第 4 章由陈永编写,第 5 章由陈永、朱素娟编写,全书由陈永统稿、修订。

本书力图详细介绍多孔材料的制备方法和表征手段。由于编者知识和水平有限,时间仓促,加上多孔材料研究日新月异地快速发展,很多新方法和新工艺难以全面收集,由于同样的原因,书中定有许多疏漏和错误,恳请读者赐教和指正。

编 者

2009 年 8 月

目 录

序	(I)
前言	(III)
第 1 章 多孔材料的吸附性能和表征	(1)
1.1 吸附	(1)
1.1.1 吸附概念	(1)
1.1.2 物理吸附和化学吸附	(1)
1.1.3 吸附等温线及其分类	(3)
1.2 孔结构表征方法	(6)
1.2.1 气体吸附法	(7)
1.2.2 压汞法测孔结构	(12)
1.2.3 小角 X 衍射测孔结构	(19)
1.2.4 透射电镜观察	(21)
1.2.5 扫描电镜观察	(24)
1.3 经典吸附理论	(24)
1.3.1 Langmuir 单分子层吸附理论	(25)
1.3.2 BET 多分子层吸附模型	(26)
1.3.3 BET 方程对 II 型和 III 型等温线的解释	(31)
1.4 毛细凝聚理论与 Kelvin 方程	(33)
1.4.1 Kelvin 方程	(33)
1.4.2 BJH 法确定中孔孔径分布	(38)
1.4.3 Kelvin 方程对 IV 型和 V 型等温线的解释	(39)
1.4.4 吸附滞后现象	(40)
1.5 微孔孔结构解析及理论	(44)
1.5.1 Polanyi 吸附势理论简介	(44)
1.5.2 微孔填充理论和 DR 方程	(45)
1.5.3 JC 模型	(47)
1.5.4 HK 方程	(48)
1.5.5 密度泛函理论	(55)
1.6 影响孔径分布的物理现象	(69)
1.6.1 张力强度效应	(69)
1.6.2 沸石中的液相-晶相转变	(74)

1.6.3 微孔-中孔材料的单层吸附	(76)
1.7 吸附等温线分析	(77)
1.7.1 t -plot 法	(77)
1.7.2 MP 方法	(81)
1.7.3 α_s -曲线方法	(82)
参考文献	(84)
第2章 多孔炭	(85)
2.1 活性炭的发展与分类	(85)
2.2 活性炭的结构与特点	(86)
2.3 活性炭的制备	(87)
2.3.1 炭化	(87)
2.3.2 活化	(88)
2.4 活性炭纤维	(90)
2.4.1 原料	(90)
2.4.2 制备方法	(91)
2.4.3 结构与性能	(92)
2.4.4 孔结构调节	(93)
2.5 炭气凝胶	(94)
2.5.1 制备方法	(94)
2.5.2 结构与性能	(97)
2.5.3 结构控制	(98)
2.6 泡沫炭	(99)
2.6.1 制备方法	(99)
2.6.2 结构与性能	(101)
2.6.3 泡沫炭的改性	(103)
2.7 中孔炭的制备	(104)
2.7.1 催化活化	(104)
2.7.2 聚合物共混炭化法	(105)
2.7.3 模板法	(105)
2.8 多孔炭吸附机理及性能表征	(110)
2.8.1 吸附机理	(110)
2.8.2 性能表征	(111)
2.9 高比表面积活性炭的应用前景	(112)
参考文献	(113)
第3章 有序介孔材料	(118)
3.1 介孔材料分类、结构特点及表征技术	(118)

3.1.1	分类	(118)
3.1.2	结构特点	(119)
3.1.3	表征	(119)
3.2	硅基介孔材料的合成	(120)
3.2.1	表面活性剂和无机物种间的作用方式	(121)
3.2.2	溶胶-凝胶法	(122)
3.2.3	溶剂热法	(124)
3.3	不同体系介孔材料的制备	(125)
3.3.1	二氧化钛介孔材料	(125)
3.3.2	过渡金属氧化物介孔材料	(128)
3.3.3	金属介孔材料	(128)
3.3.4	有序介孔碳的合成	(130)
3.4	介孔材料合成机理	(133)
3.4.1	表面活性剂	(133)
3.4.2	胶束结构	(135)
3.4.3	表面活性剂聚集行为调控方法	(141)
3.4.4	液晶模板机理	(142)
3.4.5	协同作用机理	(144)
3.4.6	真液晶模板机理	(144)
3.4.7	广义液晶模板机理	(145)
3.4.8	棒状自组配机理	(146)
3.4.9	电荷密度匹配机理	(146)
3.4.10	层状折皱机理	(147)
3.5	影响介孔材料结构的因素	(147)
3.5.1	孔径调节	(147)
3.5.2	产物形貌控制	(150)
3.6	介孔材料的改性	(150)
3.6.1	杂原子取代	(151)
3.6.2	负载金属催化剂	(152)
3.6.3	有机-无机嫁接	(153)
3.7	介孔材料的应用	(155)
3.7.1	催化领域的应用	(155)
3.7.2	吸附和分离领域的应用	(155)
3.7.3	纳米反应器	(155)
3.8	阳极氧化铝模板法	(156)
3.9	纳米碳管的制备	(159)

3.9.1 电弧法	(160)
3.9.2 激光蒸发法	(161)
3.9.3 催化热解法	(162)
参考文献	(164)
第4章 空心结构	(174)
4.1 空心微球的制备	(174)
4.1.1 硬模板法	(174)
4.1.2 软模板法	(178)
4.1.3 牺牲模板法	(180)
4.1.4 自由模板法	(186)
4.2 非球形中空结构的合成	(188)
4.2.1 硬模板法	(189)
4.2.2 软模板法	(190)
4.2.3 牺牲模板法	(191)
4.2.4 自由模板法	(192)
4.3 中空结构的应用	(192)
4.3.1 锂电池	(192)
4.3.2 催化剂载体	(193)
4.3.3 传感器	(195)
4.3.4 生物医学	(195)
4.3.5 微反应器	(196)
4.4 有序大孔材料的合成	(197)
4.4.1 胶质晶体模板法	(197)
4.4.2 硬模板法	(198)
4.4.3 电镀沉积法	(199)
参考文献	(201)
第5章 无机分离膜	(207)
5.1 膜分离技术	(207)
5.1.1 膜分离技术的发展概况	(207)
5.1.2 无机分离膜的特点	(208)
5.1.3 无机膜的分类及结构	(209)
5.1.4 多孔膜的透过分离机理	(212)
5.2 无机分离膜种类	(214)
5.2.1 陶瓷膜	(214)
5.2.2 微孔玻璃膜	(215)
5.2.3 微孔炭膜	(215)

5.2.4 金属膜	(215)
5.3 无机膜的制备及成型	(216)
5.3.1 制备方法	(216)
5.3.2 成型方法	(217)
5.4 多孔陶瓷造孔方法	(219)
5.4.1 有机泡沫浸渍法	(219)
5.4.2 发泡法	(220)
5.4.3 添加造孔剂法	(221)
5.4.4 固态粒子烧结法	(224)
5.4.5 等静压法	(225)
5.4.6 溶胶-凝胶法	(225)
5.4.7 机械搅拌法	(227)
5.4.8 离子交换法	(227)
5.4.9 自蔓延高温合成工艺	(227)
5.5 炭膜	(228)
5.5.1 炭膜的制备及孔径调节	(229)
5.5.2 炭膜的应用	(233)
5.6 无机膜性能表征	(233)
5.6.1 电镜观察法	(235)
5.6.2 蒸汽渗透法	(235)
5.6.3 气体泡压法	(238)
5.6.4 悬液过滤法	(245)
5.6.5 孔隙率测试	(246)
5.6.6 渗透性能	(249)
5.6.7 膜的化学稳定性的测定	(250)
5.6.8 膜的机械性能测定	(251)
5.6.9 膜的表面材料性质表征	(251)
5.7 无机膜分离系统	(252)
5.7.1 无机膜组件	(252)
5.7.2 无机膜分离系统及工艺流程	(254)
5.8 无机分离膜的应用	(256)
5.8.1 液体分离	(256)
5.8.2 气体分离	(257)
5.8.3 膜催化反应技术	(257)
参考文献	(258)

第1章 多孔材料的吸附性能和表征

1.1 吸 附

1.1.1 吸附概念

当气体或液体与某些固体接触时,气体或液体分子会积聚在固体表面上,这种现象称为吸附。从原子水平上看,固体表面是不均匀的,同时固体表面的原子也不同于其内部原子,受力是不对称的。这两种原因导致固体表面具有剩余的表面自由能。当某些气体或液体分子碰撞固体表面时,受到这些不平衡力的吸引而停留或被吸附在固体表面上。实施吸附的物质称为吸附剂,被吸附的物质称为吸附质。吸附的结果是吸附质在吸附剂表面或孔内聚积,使吸附剂的表面自由能下降。

1.1.2 物理吸附和化学吸附

根据吸附剂表面与吸附质分子间作用力的性质不同,吸附可分为物理吸附和化学吸附。物理吸附是指被吸附分子与固体表面分子间的作用力为分子间吸引力,即范德华力。因此,物理吸附又称范德华吸附,是一种可逆过程。它是由分子间的弥散作用及静电作用等引起的,这种吸附作用比较弱,且选择性很差,一般稍微加热就会脱附。当固体表面分子与气体或液体分子间的引力大于气体或液体内部分子间的引力时,气体或液体分子就被吸附在固体表面上。从分子运动观点来看,这些吸附在固体表面的分子由于分子运动,也会从固体表面脱离而进入气体(或液体)中去,其本身不发生任何化学变化。随着温度的升高,气体(或液体)分子的动能增加,分子就不易滞留在固体表面,而越来越多地逸入气体(或液体)中去,即“脱附”现象。这种吸附-脱附的可逆现象在物理吸附中均存在。物理吸附的特征是固体表面和吸附质分子不发生任何化学反应,吸附过程进行得很快,参与吸附的各相间的平衡瞬时即可达到。

化学吸附是基于在固体吸附剂表面发生化学反应,使吸附质和吸附剂之间以化学键结合的吸附过程。由于吸附质分子与固体表面分子间有某种化学作用,有电子交换、转移或共有,即有化学键的变化,因此选择性较强。化学吸附

一般速度较慢,只能形成单分子层且不可逆。而且脱附后,脱附的物质常发生了化学变化不再是原有的性质,故其过程是不可逆的。

由于吸附力本质不同,物理吸附和化学吸附在吸附热、吸附速度、吸附选择性、吸附层数、发生吸附的温度和解吸状态等方面有明显差异(见表 1.1)。物理吸附对吸附质没有选择性,吸附热比较低,数值上接近液化热(约 40 kJ/mol),吸附温度较低(低于临界温度),吸附速度快。由于被吸附的分子又可通过范德华力再吸附分子,出现多层吸附现象。吸附过程是可逆的,可完全脱附。化学吸附是有选择性的,由于它们之间的作用力是化学键,化学吸附热比较高,它放出的热要比物理吸附高几个数量级,吸附热数值上接近于反应热(80~400 kJ/mol),发生吸附后很稳定,一般稍微加热不会分解。吸附温度相当高(远高于沸点),吸附速度快,在吸附剂表面主要形成单分子层吸附,吸附不可逆,脱附过程常伴有化学变化。无论是物理吸附,还是化学吸附,都是发生在吸附剂表面的一种表面现象,为了增大吸附容量,吸附剂应具有大的比表面积。

表 1.1 物理吸附与化学吸附的比较

理化指标	物理吸附	化学吸附
作用力	范德华力	化学键力
吸附热	接近于液化热	接近于化学反应热
选择性	无选择性,非表面专一性	有选择性,表面专一性
可逆性	可逆	不可逆
吸附层	多层吸附	单分子层吸附
吸附速度	快,活化能小	慢,活化能大
吸附温度	低于吸附质临界温度	远高于吸附质沸点
用途	测比表面积和孔径分布	进行催化反应

工业上常利用物理吸附的可逆性,通过改变操作条件,使吸附的物质脱附,使吸附剂再生,从而达到分离的目的。此外,物理吸附也用于测定固体材料比表面积、孔容和孔径分布;而化学吸附是发生多项催化反应的前提,在多种学科中有广泛应用,还用于测定表面浓度、吸附和脱附速率、估计活性表面中心以及阐明表面反应动力学。由于物理吸附无选择性,所以只要有化学吸附的时候,物理吸附都会存在,但在不同条件下,两种吸附主次不同。

不同的吸附体系或同一吸附体系,在不同条件下,吸附和脱附速率是不同的。决定吸附速率有以下三种因素:

(1) 单位表面上的气体分子碰撞数。气体分子碰撞速率越高,吸附速率越大。根据分子运动理论,单位时间、单位表面上气体分子 A 的碰撞数与气体中 A 的分压有关。

(2) 吸附活化能 E_a 。碰撞在固体表面的分子只有能量超过 E_a 的才可能被吸附。这种分子占总分子的一部分,由统计热力学知其百分率正比于 $\exp(-E_a/(RT))$ 。

(3) 表面覆盖率。碰撞在固体表面的分子,活化能超过 E_a 的那部分中,只有碰撞在空白处的活性中心才能被吸附。以 θ_A 表示表面覆盖率,其定义为被 A 组分覆盖的中心数与总活性中心的比值。

决定脱附速率的两种因素:

- (1) 吸附量。吸附量越大,表面覆盖率越大,脱附量也就越大。
- (2) 脱附活化能。被吸附的分子中心活化能高于 E_d 才能够脱附,其百分率正比于 $\exp(-E_d/(RT))$ 。

1.1.3 吸附等温线及其分类

吸附量以 1 g 吸附剂上吸附的吸附质的量来表示,是吸附研究中最重要数据,其随流体的温度、压力或浓度的变化而变化。当温度一定时,压力(平衡浓度)和吸附量的关系曲线称为吸附等温线(Adsorption Isotherm)。通常用吸附等温线表示吸附平衡,但目前尚没有成熟的理论来估计流体-固体之间的吸附平衡关系。因此,需要在一定温度下测定特定物系的吸附平衡数据,并绘制成吸附剂上吸附质的吸附量与流体中吸附质浓度或分压的关系曲线。此外,在等压情况下,表示吸附量和温度的关系曲线称为吸附等压线;在等吸附容量情况下,表示温度和压力的关系曲线称为吸附等容线(图 1.1)。其中,应用最广的是吸附等温线。

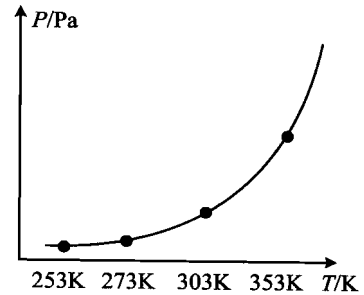


图 1.1 吸附等容线

虽然文献中曾报道过许多不同形状的气体吸附等温线,但绝大多数可以归纳成图 1.2 所示的六类吸附等温线,分别为 I 型、II 型、III 型、IV 型、V 型和 VI 型吸附等温线。图中纵坐标表示吸附量,横坐标为相对压力 P/P_0 , P_0 表示气体在吸附温度时的饱和蒸气压, P 表示吸附平衡时气相的压力。各种吸附等温线对应着吸附时气体在固体表面上的排列形式,固体的孔、表面积、孔径分布以及孔容积等有关信息。

I 型吸附等温线,又称为 Langmuir 吸附等温线。化学吸附或气体在开放表面的单分子层物理吸附,可以得到 I 型等温线。对于微孔材料来说,微孔内相邻壁面的气固作用势能相互叠加,使得微孔对气体的吸附作用显著增强,低压下吸附量便迅速升高,达到一定值后等温线出现平台。这是由于样品的外表面积比孔内表面积小的多,吸附量受微孔的孔体积控制,所以压力继续升高吸

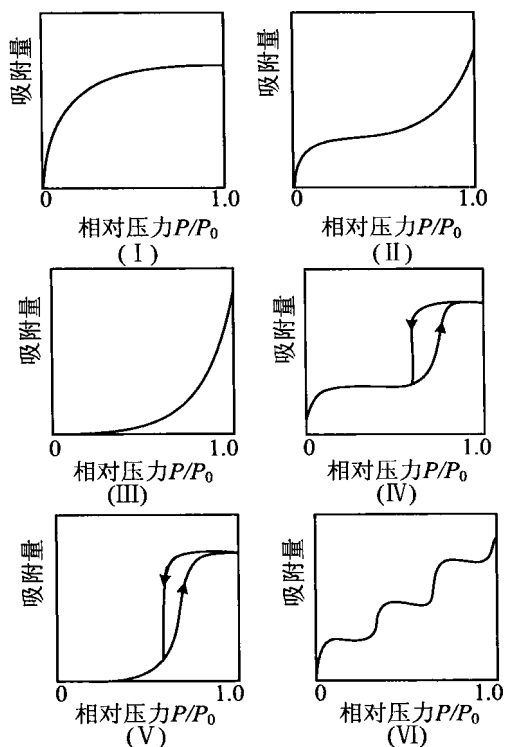


图 1.2 气体吸附等温线的六种类型

附量基本保持不变。这表明：第一，发生在微孔内的吸附已经结束；第二，发生在外表面的吸附相对于微孔内的吸附可以忽略不计。当吸附剂的孔径分布非常均匀，孔径为分子尺度大小时，吸附等温线在低压下笔直上升，迅速达到饱和。平台的转折点对应着吸附剂的微孔完全被吸附质分子填满。气体在炭分子筛、沸石和微孔硅胶上的吸附，呈现这类等温线。可见在微孔材料中发生的物理吸附也满足 I 型吸附等温线。当吸附剂孔径分布较宽时，吸附达到饱和所需的压力范围也较宽，吸附等温线达到平台之前有一个圆滑的过渡。

II 型吸附等温线，常称为 S 型等温线。当在非多孔性固体表面或大孔材料上进行单一多层可逆吸附时，一般呈现 II 型吸附等

温线。由于吸附剂表面的吸附空间没有限制，随着压力的升高吸附由单分子层向多分子层过渡。

图 1.3 为 II 型吸附等温线各段所对应的物理吸附机制。从等温线形状上看，在较低的相对压力 (P/P_0) 下，等温线向上凸， dn/dp 随着压力 P 的升高下降，到某一点后，在一定的压力范围内等温线近似成线性，即 dn/dP 保持不变。

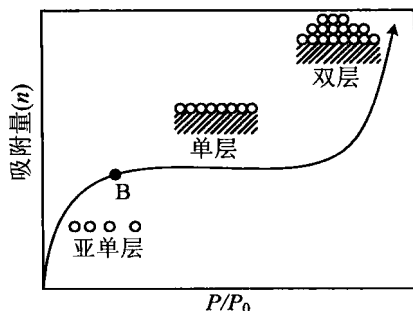


图 1.3 II 型吸附等温线各段所对应的物理吸附机制

我们将该点定义为 B 点,是吸附等温线的第一个陡峭部分拐点,对应的 n 为单分子层的饱和吸附量,单分子层吸附完成。随着相对压力增加,开始形成第二层,多分子层吸附开始。线性段以后随着压力继续升高,等温线下凹, dn/dP 随着压力的升高而增大,当平衡压力达到饱和蒸气压时,气体在吸附剂表面发生凝聚。

Ⅲ型吸附等温线,这种类型较少见。吸附质与吸附剂的相互作用很弱且小于吸附质分子间的相互作用。低压下气体分子仅吸附在固体表面少数的活性位上,随着压力的升高,气体分子优先吸附在已被吸附的分子附近形成团簇(cluster),因此在吸附剂表面没有形成完整的单分子层情况下,在局部已经形成多分层吸附。吸附等温线上没有类似Ⅱ型等温线的 B 点。比如,当水分子吸附到疏水性活性炭上时,则表现为Ⅲ型吸附等温线。352 K 时, Br_2 在硅胶上的吸附也表现为此类吸附等温线。

Ⅳ型吸附等温线。中孔材料的吸附呈Ⅳ型等温线。在较低的相对压力(P/P_0)区,吸附等温线凸向上,与Ⅱ型等温线相同,吸附机理也基本一致。当相对压力达到一定值时,吸附质在中孔内发生毛细凝聚,吸附量陡然上升。当所有中孔的毛细凝聚结束后,吸附只在远小于内表面的外表面上发生,吸附等温线出现平台。平台对应的饱和吸附量常用来估算中孔体积。

由于发生毛细凝聚现象,在这个区观察到滞后现象,即脱附等温线和吸附等温线不重合,脱附等温线在吸附等温线上方,产生吸附滞后(Adsorption Hysteresis)现象,因而Ⅳ型等温线一般具有回线。影响滞后回线形状的因素是多方面的,其中包括吸附剂的孔径分布、孔结构的几何形状、吸附质的性质以及实验温度等。

如图 1.4 所示,其物理吸附机制为:① 先形成单分子层吸附,拐点对应单分子层的饱和吸附量;② 开始多层吸附;③ 产生毛细凝聚现象。其中,滞后回线的起始点表示最小毛细孔开始凝聚;滞后回线的终点表示最大的孔被凝聚液充满;滞后环以后出现的平台,表示整个体系被凝聚液充满,吸附量不再增加,这也意味着体系中的孔有一定的上限。对于中孔材料吸附产生的Ⅳ型等温线,如图 1.5 所示,可以看到,在 ABC 段与Ⅱ型相同,相当于无孔(外表面)吸附。从 D 点(滞后回线的起点)开始,吸附质在最细的中孔中开始发生毛细凝聚,随着压力的增加,越来越大的孔被填充。在 FGH 的平台区,吸附剂的孔已被凝聚物填满,此时的吸附量以液体体积表示。

V型吸附等温线。其低压段与Ⅲ型等温线类似,说明吸附质与吸附剂的相互作用较弱,一定压力下,吸附等温线陡然上升,迅速达到饱和,等温线出现平台与Ⅳ型等温线类似。如 298 K 苯在中孔硅胶上的吸附等温线为Ⅳ型,而环乙烷在相同吸附剂上的吸附等温线为V型。

Ⅵ型吸附等温线,又称阶梯型等温线,是一种特殊的等温线,是固体均匀表面上的谱式多层吸附的结果(如氮在某些洁净金属表面上的吸附)。BET 多层分子层理论的一个假设是被吸附的分子只受固体表面或下面一层已经被吸附的

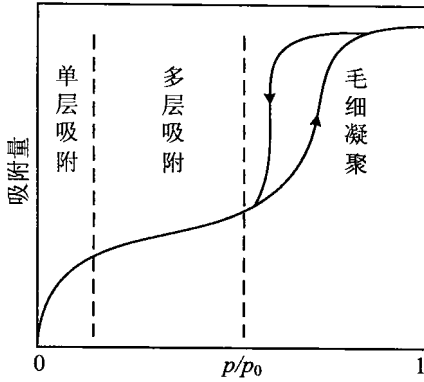


图 1.4 IV型吸附等温线各段所对应的物理吸附机制

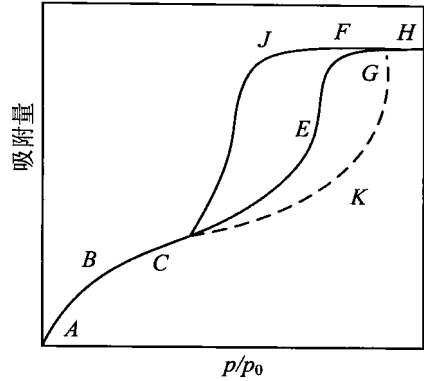


图 1.5 IV型(实线)和II型(虚线)吸附等温线

分子作用,同层的相邻分子之间不存在作用力。当气体在不均匀表面上发生吸附时,吸附分子之间的侧面作用常被表面的不均匀性所掩盖。如果能完全排除表面不均匀性的影响,真正均匀表面上吸附分子之间的侧面作用不能忽略,吸附达到一定压力时,就会发生二维凝聚,导致等温线呈阶梯状,每一台阶代表吸满一层分子层。具有球对称结构的非极性气体分子(如氮、氩、甲烷等)在经过处理后的炭黑上的吸附等温线就是阶梯状的。实际上固体表面,尤其是催化剂表面,大多是不均匀的,因此很难遇到此情况。

1.2 孔结构表征方法

按国际理论化学与应用化学学会(IUPAC)的划分,孔径大小分为:微孔(小于 2 nm)、中孔(2~50 nm)、大孔(大于 50 nm)。随后 Dubinin 认为,微孔可再细分为小于 0.7 nm 的超微孔和介于 0.7~2.0 nm 的亚微孔。微孔内由色散力引起的表面和分子之间的相互作用力比平坦表面的强,且具有很高的吸附势,气体分子通过“微孔填充”吸附机制来进行吸附;中孔主要影响着吸附质分子从气相到微孔的传输,在较高压力下,发生毛细凝聚现象;大孔主要作为吸附质分子进入吸附部分的通道。

可以用来表征多孔材料的孔结构的特征参数有比表面积、孔容和孔径分布等。针对不同大小的孔结构通常采用不同的测试方法,有气体吸附法、压汞法、气体渗透法、泡点法、小角 X 射线衍射法和电镜观察法等。由于各种孔结构测试技术原理不同,使用范围也不同,如图 1.6 所示。