对 BET 方程中 C 的探讨

张伟庆, 黄滨, 胡谷平*

中山大学化学学院, 广州 510275

摘要: 从动力学和统计热力学角度介绍了BET方程中 C 的物理意义, 分析了 C 的大小对吸附等温线形状的影响, 推导了吸附等温线上拐点、B点位置和 C 大小的关系以及达到单程吸附量时 C 与相对压力、覆盖表面分数的关系。文章用数学方法介绍了保证 C 为正值的方法, 解释了数据分析中的一个常见现象, 还从BET方程的数学形式及物理意义探讨了 C 的下限。

关键词: BET方程; 吸附等温线; 拐点

中图分类号: G642; O6-3

Discussion on C in BET Equation

Weiqing Zhang, Bin Huang, Guping Hu*

School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China.

Abstract: In this paper, the physical meaning of C in BET equation is introduced from the view of kinetics and statistical thermodynamics. The influence of the size of C on the shape of adsorption isotherm is analyzed. The relationship between the inflection point, the position of B point and the size of C on the adsorption isotherm is deduced, and the relationship between C and relative pressure, the fraction of covered surface when the adsorption capacity reaches one-way, is also deduced. This paper introduces the method to ensure the positive value of C by mathematical method, explains a common phenomenon in data analysis, and discusses the lower limit of C from the mathematical form and physical meaning of BET equation.

Key Words: BET equation; Adsorption isotherm; Inflection point

气体吸附BET法测定固态物质比表面积是一个普遍认可的标准方法^[1], 适用于具有II型(分散的、无孔或大孔固体)和IV型(介孔固体)吸附等温线的固态物质, 现在也应用于I型吸附等温线(微孔材料)比表面积的测定。

BET法测定比表面积是大学本科物理化学的经典实验之一, 也是目前表征物质表面性质的常用方法, 在药学、环境、地学、材料和化学等科学研究中被广泛使用。

Brunauer^[2]、Emmett和Teller将单分子层吸附理论扩展到多分子层的II型吸附线, 从动力学方法导出了多分子层吸附公式即BET方程^[3], 方程(算式1)也可用统计热力学方法^[4]或其他方法导出^[5]。方程有多种数学形式, 其中 C 是与吸附热有关的参数, 不同的推导方法 C 的物理含义可能是不同的^[5,6]。

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \times \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

式中： p 是吸附气体的压力、 p_0 是吸附气体的饱和蒸汽压力、 p/p_0 是吸附气体的相对压力、 V 是单位质量样品吸附气体的量、 V_m 是单位质量样品吸附单层气体的饱和吸附量。

常见的BET方程按所含参数个数可分为二参数、三参数形式^[5]：二参数是指 C 、 V_m ；三参数是指 C 、 V_m 和 n （气体吸附在固体表面的分子层数）。二参数BET方程通常适用于 p/p_0 在0.05–0.35范围内，如果 p/p_0 太低，则不足以建立起多层吸附，当 p/p_0 大于0.35，由于毛细管凝聚现象显著，也会出现偏差；三参数BET方程适用于 p/p_0 在0.35–0.60范围^[7]。

以下的探讨都是基于二参数BET方程。

1 C的数学表达式及物理性质

现从BET方程两种推导过程尝试对 C 的数学表达式及物理性质进行理解。

1.1 用动力学方法推导BET方程时C值的物理性质

用动力学方法推导BET方程时将吸附平衡看成是吸附速度与脱附速度相等， C 用算式(2)表达。

$$C = \frac{a_1/a'_1}{a/a'} \exp\left(\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_1}{kT}\right) = \frac{a'_1 a_1}{a a'_l} \exp\left(\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_1}{kT}\right) \quad (2)$$

式中： a_1 表示形成第一层吸附时的速度， a'_1 表示从第一层脱附时的速度， a 表示形成第二层及以上各层吸附时的速度， a' 表示从第二层及以上各层脱附时的速度（假定第二层及以上各层吸附速度都相等且为 a ；第二层及以上各层脱附速度亦都相等且为 a' ）； ε_1 是吸附气体吸附到样品表面第一层的零点势能， ε_l 是吸附气体吸附到样品表面第二层以上的零点势能（假定第二层以上的吸附分子是液体状态的，即第一层的吸附热为 ε_1 ；第二层以上的吸附热为 ε_l ，即为凝聚热）； k 是玻尔兹曼常数； T 是用开尔文温标表示的吸附温度。

由于 a 、 a_1 及 a' 、 a'_1 与微观分子的物理量的联系尚不明确，对从动力学方法推导出的BET方程中 C 的物理性质进一步阐明时会很困难^[4]。

1.2 用热力学方法推导BET方程时C值的物理性质

用统计热力学方法推导BET方程时 C 用算式(3)表达：

$$C = \left(\frac{q_1^0}{q_l^0}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_1}{kT}\right) \quad (3)$$

式中： q_1^0 是吸附气体吸附到样品表面第一层的配分函数或状态总和， q_l^0 是吸附气体吸附到样品表面第二层以上的配分函数或状态总和。

相比于动力学推导过程，在统计热力学中，所有热力学函数都可以通过配分函数表达出来，对从统计热力学方法推导出的BET方程中的 C 的物理性质可进一步的阐明^[4]。

尽管人们已经推导出不止一种 C 的数学表达式，但若从其数学表达式着手计算 C 的确切数值还有困难，目前获得 C 的方式都还是通过分析BET实验数据得到。

1.3 使C为正值的选择点方法

人们分析、处理BET实验数据有时会出现 C 为负值的情形，这不符合 C 必须为正值的要求^[1]。 C 是负值在含有微孔的样品中较为常见，其原因是分析数据时简单套用了BET选点 p/p_0 范围在0.05至0.35的要求，没有对数据点进行适当的筛选。多点BET法的 p/p_0 取值范围与样品的孔径密切相关，有学者归纳^[8]概括为：对于微孔样品， p/p_0 取值范围一般为0.01–0.1；对于孔径小于4 nm的介孔分子筛， p/p_0 取值范围应为0.05–0.2；对于孔径大于4 nm的介孔材料， p/p_0 取值范围一般为0.05–0.3；对于多级孔分子筛，应根据类型及孔结构特征确定 p/p_0 取值范围。

为了使分析结果 C 为正值，Rouquerol^[9]提出了筛选实验数据点的方法：选取BET数据点时其 $V(1 - p/p_0)$ 值应随着 p/p_0 单调增加，其所依据的数学推导过程参见相关介绍^[10]。

Rouquerol方法提醒人们在进行BET实验设定压力点时不应局限于 $p/p_0 = 0.05$ 下限的要求，应

根据样品情况设定和获得足够多的数据点供后续分析时筛选,如设定实验时 p/p_0 可低至0.01或甚至更低。

在吸附仪配套软件中该方法也被称为BET助手。

2 C与 V_m 的关系

现尝试就算式(1) BET方程中含有的 C 和 V_m 两个参数相互关系探讨如下。

2.1 C值大小与 V_m 的关系

从对物理吸附过程的理解可以认为样品的 V_m (对应比表面积值)大小主要是由其物理形貌决定的;样品 C 大小是由其表面化学组成及物理性质和被吸附气体性质共同决定的。只从上两点认识出发,描述或判断 V_m 和 C 之间关系是困难的,若从吸附热的角度讨论或许有帮助。

在样品吸附气体过程中,固体表面因吸附导致表面能降低和分子间势能降低,会释放出热量,称为吸附热。吸附热的大小可以衡量吸附强弱的程度,吸附热越大,吸附就越强,等温线在低压区就迅速上升。

吸附热大则 C 也就大、吸附热大则 V_m (与比表面积相关)也就大,但若由此推断和比较两个样品的 V_m 与 C 的大小关系还是不够充分,这也可以从它们的数学增量关系(见2.2小节)中观察到。

2.2 ΔC 值与 ΔV_m 的关系

BET分析的目的是为了求得 V_m ,进而换算成比表面积值。在处理BET实验数据、选取不同点时常有这样的感觉和困惑:当选取数据点(p/p_0 和对应的 V)时有很小差别就会观察到 C 发生了很大的变化,而 V_m (对应的比表面积)的变化并不显著。文献^[11]从数学角度分析和证实了这种感觉,也解释了这种困惑。现将文献中的推导过程简述如下:将算式(1)变换成算式(4)。然后,对算式(4)两边取对数、求导、化简整理并将微分形式改写成增量形式(推导略)即算式(5.1)。

$$V_m = V \left(\frac{1 - p/p_0}{p/p_0} \right) \left(\frac{1 + Cp/p_0 - p/p_0}{C} \right) \quad (4)$$

$$\frac{\Delta V_m}{V_m} = \left| \frac{p/p_0 - 1}{1 + Cp/p_0 - p/p_0} \right| \frac{\Delta C}{C} \quad (5.1)$$

按算式(5.1)的系数项 $[(p/p_0 - 1)(1 + Cp/p_0 - p/p_0)]^{-1}$ 计算不同 p/p_0 和 C 时 C 发生单位增量时对应 V_m 的增量变化率,将结果列成表1。从中可看到在所列举的 p/p_0 点和 C 值时, $\Delta C/C$ 对 $\Delta V_m/V$ 的影响都不大,也可将其表述为:即使 C 有较大范围变化其所引起的 V_m 的变化范围也并不大。

表1 不同 p/p_0 和 C 时 C 发生单位增量时对应的 V_m 的增量变化系数

p/p_0	$C = 50$	$C = 300$	$C = 1000$
0.005	0.799	0.399	0.166
0.05	0.275	0.060	0.019
0.25	0.057	0.010	0.003

为了更清晰地说明相互变化的影响,将算式(5.1)改写为算式(5.2)。

$$\frac{\Delta C}{C} = \left| \frac{1 + Cp/p_0 - p/p_0}{p/p_0 - 1} \right| \frac{\Delta V_m}{V_m} \quad (5.2)$$

按算式(5.2)的系数项 $[(1 + Cp/p_0 - p/p_0)(p/p_0 - 1)]^{-1}$ 计算不同 p/p_0 和 C 时 V_m 发生单位增量变化时对应 C 的增量变化率,将结果列成表2。从中可看到在所列举的 p/p_0 点和 C 值时, $\Delta V_m/V_m$ 对 $\Delta C/C$ 影响都比较大,也可将其表述为:即使 V_m 变化范围较小也都会引起的 C 的较大范围变化。

表2 不同 p/p_0 和 C 时 V_m 发生单位增量时对应的 C 的增量变化系数

p/p_0	$C = 50$	$C = 300$	$C = 1000$
0.005	1.252	2.506	6.024
0.05	3.636	16.67	52.63
0.25	17.54	100.0	333.3

2.3 C 与 V 等于 V_m 时对应的 p/p_0 的关系

当 $V = V_m$ 时, p/p_0 与 C 有如算式(6)的简单关系^[10], 即 C 越大, 达到 V_m 时的 p/p_0 就越低。在实验室分析测试样品时也可用算式(6)检验实验所设压力点的下限是否合适。

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1}{\sqrt{C} + 1} = \frac{C^{1/2} - 1}{C - 1} \quad (6)$$

笔者以为或可用此式根据BET方程成立时的 p/p_0 区间要求来估算 C 的下限(见3.4小节)。

2.4 C 与 V 等于 V_m 时未被覆盖表面分数的关系

设 θ_0 为样品未被覆盖表面分数。当 $V = V_m$ 时设样品未被覆盖表面分数为 $(\theta_0)_m$, 此时 $(\theta_0)_m$ 与 C 有如算式(6.1)关系^[12,13](推导略)。

$$(\theta_0)_m = \frac{C^{1/2} - 1}{C - 1} \quad (6.1)$$

尝试将等于10、100和1000的 C 分别带入算式(6.1)计算未被覆盖表面分数 $(\theta_0)_m$, 分别得到: 0.2403、0.0909和0.0307, 若换算成当样品吸附量等于单层吸附量时覆盖率时, 则分别为75.97%、90.91%和96.93%。

仔细观察算式(6)和(6.1)时会发现其右端完全相同, 于是得到新的等式(6.2)。

$$\left(\frac{p}{p_0} \right)_{V=V_m} = (\theta_0)_m \quad (6.2)$$

式中: $(p/p_0)_{V=V_m}$ 是指吸附量等于单层饱和吸附量时的相对压力。对等式(6.2)可以表述为: 当样品吸附量等于单层饱和吸附量时, 其相对压力数值和未被覆盖的样品表面分数恰好相等。

3 C 与吸附等温线形状的关系

BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller)按照形状将吸附等温线分成5类^[4], 若用算式(1)即BET方程近似描述吸附等温线时, C 的大小与BDDT吸附等温线分类有某种对应关系。

在BET方程中 C 反映的是吸附热, C 大吸附热就大, 吸附热大, 等温线在低压区就迅速上升; C 小吸附热就小, 在低压区吸附量就小。具体、简单地说, 方程中的 C 大于2, 得到II型吸附等温线, 当 C 相当大时会接近I型吸附等温线; C 小于2时得到III型吸附等温线; IV和V型吸附等温线是II型和III型吸附等温线的修正型^[13]。

吸附等温线上B点(见3.1小节)和拐点(见3.2小节)是描述吸附等温线形状和类别的关键点, 吸附等温线的形状和类别、B点和拐点是否存在和相邻位置关系皆由 C 的大小决定。

3.1 吸附等温线上的B点

若从吸附等温线图上, B点是II型吸附等温线直线段的起点^[4]。B点表示单层吸附的完成, 即B点时的吸附量等于 V_m ^[6], 用B点吸附量值计算比表面的方法, 称为B点法, 它是一种简便求比表面积的方法, 只适用于II型等温线比较容易确定B点的情形。

需要注意的是: 提出B点法(1937年)的时间早于提出BET方程(1938年)和BDDT分类(1940年)的时间, B点法在比表面分析发展历程中有着重要意义。

3.2 吸附等温线上的拐点

拐点在数学上是指连续曲线的凹弧与凸弧的分界点。若该曲线图形的函数在拐点有二阶导数，则二阶导数在拐点处由正变负或由负变正或不存在。据此，由算式(1)推得吸附等温线拐点坐标^[6]分别为算式(7)和算式(8) (推导略)。

$$\frac{p}{p_0} = \frac{(C-1)^{2/3} - 1}{(C-1) + (C-1)^{2/3}} \quad (7)$$

$$\frac{V}{V_m} = \frac{[(C-1)^{2/3} - 1][(C-1)^{1/3} + 1]}{C} \quad (8)$$

由算式(7)和(8)估计不同C区间所对应的 p/p_0 及 V/V_m 区间范围，将结果列成表3。

表3 不同区间C值对应的拐点坐标及数值区间判断

拐点计算式	$0 < C < 1$	$C = 1$	$1 < C < 2$	$C = 2$	$C > 2$
$\frac{p}{p_0} = \frac{(C-1)^{\frac{2}{3}} - 1}{(C-1) + (C-1)^{\frac{2}{3}}}$	正值	数学无意义	负值	0	$0 < \frac{p}{p_0} < 1$
$\frac{V}{V_m} = \frac{1}{C} [(C-1)^{\frac{1}{3}} + 1][(C-1)^{\frac{2}{3}} - 1]$	负值	负值	正值	0	正值

依据吸附等温线上各点应在 $0 < p/p_0 < 1$ 范围内及 $V/V_m > 0$ 的常识，判断当 $0 < C \leq 2$ 时，曲线的拐点坐标值均在物理上不合理或在数学上无意义，即不存在符合吸附物理意义的拐点，曲线是全凹型的、属于III型吸附等温线；当 $C > 2$ 时，曲线的拐点坐标值在物理意义上合理，曲线存在符合吸附物理意义的拐点，判断吸附等温线应当是II、IV或I型中的一种。

3.3 B点和拐点与C大小的关系

当 $C > 2$ 时曲线上同时存在B点和拐点，吸附等温线上的拐点和B点相邻关系由C的大小决定。B点和拐点的 p/p_0 分别由算式(6)、(7)算得，比较其大小后将结果并列于表4 (推导略)。

表4 判断不同区间C值时B点和拐点所对应 p/p_0 数值差及相邻关系

C取值区间	$\Delta(p/p_0) = (p/p_0)_{B点} - (p/p_0)_{拐点}$	B点与拐点在等温线上的相邻关系
$2 < C < 9$	$\Delta(p/p_0) > 0$	B点在右侧、拐点在左侧
$C = 9$	$\Delta(p/p_0) = 0$	B点与拐点重合 $(p/p_0)_{B点} = (p/p_0)_{拐点} = 0.25$
$C > 9$	$\Delta(p/p_0) < 0$	B点在左侧、拐点在右侧

在实际分析中，B点是人们观察II型吸附等温线时主观认定的，不是推导出来的，有一定的主观随意性。有学者^[6]明确指出确定B点位置的难易与吸附等温线拐点(前)的(曲线)形状有关：如果C大，拐点前曲线形状很陡，可精确地确定B点；如果C小，拐点前曲线为圆弧形，B点定位就会很困难， $C < 20$ 时不易确定B点。

3.4 对C下限的讨论

C作为吸附质和吸附剂相互作用的一个指标应有一个合理的范围。氮吸附时C通常在50–200之间，C大于200可能表明存在微孔^[1]。当C比较小时，虽也可由BET公式计算得到 V_m ，但此时实验数据的微小变动会引起 V_m 值较大变化，C接近于1时，无法求算 V_m 值^[14]，分析标准^[1]也明确指出BET法适用范围是II、IV及I型吸附等温线。

现从数学及物理性质上对二参数BET方程中C的下限做些讨论。

从算式(2)或(3)可看出C是指数函数，指数前因子显然为正值。算式(2)或(3)指数项中的 ε_1 为第一

层的吸附热, ε_l 为第二层及以上各层的液化热。第一层的吸附热等于液化热(与第二层及以上各层的液化热相同)与润湿热之和, 液化和润湿是放热过程, 规定放热为负值, 则吸附热的绝对值大于液化热的绝对值, 指数项的指数值大于0, 指数项则大于1, 则指数前因子与指数项之乘积必为正值, 据此推断 C 必为正值。

BET法认为单层吸附完成时的 p/p_0 通常是在0.35以下。若 $0 < C < 1$ 时, 从算式(6)推导出达到单层吸附量时的 p/p_0 在1.0–0.5之间, 显然超出 p/p_0 取值上限; 另从算式(1)知, 此时斜率为负值(标准只明确了截距为负时BET法不适用, 但没有明确斜率为负时BET法是否适用); 由前小节知 C 小于2时即为III型吸附等温线, 而BET法适用于II、IV或I型吸附等温线, 据此推断若二参数BET方程成立, C 不应在 $0 < C < 1$ 区间。

$C = 1$ 时, 算式(1)简化为算式(9)。单纯从数学角度观察, 此时BET线性方程可看作是一条平行于横轴的直线。从算式(6)推导出 $C = 1$ 时达到单层吸附量时的 $p/p_0 = 0.5$, 超出 p/p_0 取值上限, 据此推断若二参数BET方程成立, C 不应等于1。

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m} \quad (9)$$

假设目前所有已知样品达到单层吸附的最大 p/p_0 是0.35, 则可由算式(6)计算出其对应的最小 $C = [(1 - 0.35)/0.35]^2 = 169/49 \approx 3.2$ 。也就是说要使达到单层吸附量时的 p/p_0 不大于0.35, 据此推断若二参数BET方程成立, C 不应小于3.2。

从以上对算式的逐步分析看, 似乎有理由要求不仅 $C > 0$ 、是正值, 甚至可进一步要求 $C > 3.2$ 。笔者以为, 要求 $C > 0$ 与要求 $C > 3.2$ 并不矛盾: 从 C 的物理意义出发来要求 $C > 0$ 是恰当的、必要的, 只有在二参数BET方程成立的条件下并能求得 C 和 V_m 时, 纯粹从数学的角度上才可以进一步要求 $C > 3.2$, 笔者以为3.2或可考虑作为二参数BET方程成立时 C 的合理下限。

参 考 文 献

- [1] 谭立新, 刘辛, 蔡一湘, 王利, 贺卫卫, 高原, 陈金妹, 高洁, 闫晓英, 侯长革. 气体吸附BET法测定固态物质比表面积: 中华人民共和国国家标准, GB/T19587–2017. 2017-09-09.
- [2] 顾惕人. 大学化学, **1994**, 9 (4), 55.
- [3] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (2), 309.
- [4] 严继民, 张启元, 高敬琮. 吸附与凝聚-固体的表面与孔. 第2版. 北京: 科学出版社, 1986: 89, 93–103, 113–118, 144.
- [5] 刘国杰, 史济斌. 大学化学, **2014**, 29 (12), 67.
- [6] 格雷格, S. J.; 辛, K. S. W. 吸附、比表面与孔隙率. 高敬琮, 刘西尧, 译. 北京: 化学工业出版社, 1989: 44–47, 49, 50, 57, 59.
- [7] 章燕豪. 吸附作用. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1989: 107.
- [8] 刘丽萍. 中国粉体技术, **2014**, 20 (4), 68.
- [9] Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 106, 49.
- [10] 张建辉, 陈小娟, 余小岚, 张伟庆. 大学化学, **2019**, 34 (3), 53.
- [11] 孙培勤, 刘大壮. 石油化工, **1989**, 18 (12), 847.
- [12] 陈诵英, 孙子罕, 丁云杰, 周仁贤, 罗孟飞. 吸附与催化. 郑州: 河南科学技术出版社, 2001: 8–11.
- [13] 金彦任, 黄振兴. 吸附与孔径分布. 北京: 国防工业出版社, 2015: 34–36.
- [14] 陈永. 多孔材料制备与表征. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2010: 33.